



UNICAMP

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

MARCELA CHIUMARELLI

**APLICAÇÃO DE COBERTURAS COMESTÍVEIS À BASE DE
FÉCULA DE MANDIOCA E CERA DE CARNAÚBA EM MAÇÃS
MINIMAMENTE PROCESSADAS**

TESE DE DOUTORADO APRESENTADA À FACULDADE
DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS UNICAMP PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DOUTOR EM ENGENHARIA DE
ALIMENTOS

**MIRIAM DUPAS HUBINGER
ORIENTADORA**

Este exemplar corresponde à versão final da tese defendida por
Marcela Chiumarelli, aprovada pela comissão julgadora em
___/___/___ e orientada pelo Prof^ª. Dr^ª. Miriam Dupas
Hubinger.

Assinatura do Orientador

CAMPINAS, 2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR
CLAUDIA AP. ROMANO DE SOUZA – CRB8/5816 - BIBLIOTECA DA FACULDADE DE
ENGENHARIA DE ALIMENTOS – UNICAMP

C449a Chiumarelli, Marcela, 1981-
Aplicação de coberturas comestíveis à base de fécula de mandioca e cera de carnaúba em maçãs minimamente processadas / Marcela Chiumarelli. -- Campinas, SP: [s.n], 2011.

Orientador: Miriam Dupas Hubinger.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Maça (*Malus domestica* Borkh.), 2. Coberturas comestíveis. 3. Biofilmes. 4. Microestrutura. 5. Vida útil. I. Hubinger, Miriam Dupas. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Application of cassava starch and carnauba wax-based edible coatings in minimally processed apples

Palavras-chave em inglês (Keywords):

Apple (*Malus domestica* Borkh.)

Edible coating

Biofilm

Microstructure

Shelf life

Área de concentração: Engenharia de Alimentos

Titulação: Doutor em Engenharia de Alimentos

Banca examinadora:

Miriam Dupas Hubinger [Orientador]

Celso Costa Lopes

Florência Cecília Menegalli

Leila Mendes Pereira Rodrigues

Maria Aparecida Mauro

Data da defesa: 12/12/2011

Programa de Pós Graduação: Engenharia de Alimentos

BANCA EXAMINADORA

Prof^ª. Dr.^a. Miriam Dupas Hubinger
(Orientadora – DEA/FEA – UNICAMP)

Prof. Dr. Celso Costa Lopes
(Titular – DEA/FEA – UNICAMP)

Prof^ª. Dr.^a. Florência Cecília Menegalli
(Titular – DEA/FEA – UNICAMP)

Dr.^a. Leila Mendes Pereira Rodrigues
(Titular – Faculdade de Engenharia, Arquitetura e Urbanismo - UNIMEP)

Prof^ª. Dr.^a. Maria Aparecida Mauro
(Titular - DETA - IBILCE - UNESP)

Prof. Dr. Benedito Carlos Benedetti
(Suplente – FEAGRI – UNICAMP)

Dr.^a. Cristhiane Caroline Ferrari
(Suplente – Pós-Doutorado/Fruthotec – ITAL)

Prof. Dr. Marcos David Ferreira
(Suplente – CNPDIA/Embrapa)

“A única forma de fazer um grande trabalho é amar o que se faz. Não deixe o ruído das opiniões alheias esgotar sua voz interior. Tenha coragem de seguir seu coração e sua intuição. Eles já sabem de algum modo o que você quer se tornar. Todo o resto é secundário.”

Steve Jobs

“Aprender é a única coisa de que a mente nunca se cansa, nunca tem medo e nunca se arrepende.”

Leonardo da Vinci

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho àqueles que sempre me apoiaram, incentivaram e compartilharam comigo todas as etapas desta caminhada: meus pais, João e Vita, meu irmão, João Henrique, meu namorado, Carlos Eduardo, e minhas queridas amigas Carol, Cris, Gal, Vanessinha e Mariana.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por iluminar meus caminhos, guiar meus passos e abençoar minhas escolhas.

Aos meus pais, João e Vita, e meu irmão, João Henrique, pelo apoio, carinho, paciência e confiança em todos os momentos desta caminhada.

À Faculdade de Engenharia de Alimentos e ao Departamento de Engenharia de Alimentos pela oportunidade de realizar este trabalho.

À Prof^ª. Dr^ª. Miriam Dupas Hubinger pela orientação, paciência e oportunidade de aprendizado.

À banca examinadora: Prof. Dr. Benedito Carlos Benedetti, Prof. Dr. Celso Costa Lopes, Dr^ª. Cristhiane Caroline Ferrari, Prof^ª. Dr^ª. Florência Cecília Menegalli, Dr^ª. Leila Mendes Pereira Rodrigues, Dr. Marcos David Ferreira e Prof^ª. Dr^ª. Maria Aparecida Mauro, por enriquecer este trabalho com suas sugestões.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela concessão da bolsa de doutorado e pelo apoio financeiro.

Ao Departamento de Tecnologia de Alimentos (DTA) por autorizar a utilização do Laboratório de Análise Sensorial e à Renata, técnica do Laboratório de Instrumentação do DTA, por sanar as dúvidas dos ensaios de cor.

À Prof^ª. Dr^ª. Sandra Maria Carmello-Guerreiro e ao técnico Sebastião Militão do Departamento de Botânica do Instituto de Biologia da UNICAMP pela enorme ajuda nas análises de microscopia óptica.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Biologia da UNICAMP e à bióloga Antonia Maria Ferreira Lima pela colaboração nos ensaios para avaliação da microestrutura dos filmes.

Ao Centro de Microbiologia do ITAL pela cooperação na realização das análises microbiológicas.

À Secretaria de Pós-Graduação, em especial ao Cosme e ao Marcos, e aos funcionários da Secretaria do DEA pela ajuda nas questões acadêmicas.

À Casa da Uva Ltda – CEASA/Campinas pelo fornecimento das maçãs e à empresa Pilão Amidos Ltda pela doação da fécula de mandioca.

Ao Sr. Ricardo Rodrigues da Cresal Comércio e Representações Ltda pela doação de cera de carnaúba de excelente qualidade.

À Joyce, técnica do LEP, pela ajuda na preparação de reagentes e pedidos de orçamentos e à D. Ana, por manter o laboratório limpo e organizado.

Ao meu namorado, Carlos Eduardo, pelo apoio, carinho, caronas ao CEASA, ajuda com os textos em inglês, correção ortográfica da tese e, principalmente, pela paciência.

Às minhas queridas amigas Gláucia, Vanessa, Carol e Mariana, pela verdadeira amizade, pelo apoio nos momentos difíceis e alegria nas horas felizes, por serem irmãs, conselheiras e psicólogas, pela ajuda nas análises, correções de textos, inúmeras caronas e companhia nos cafés e almoços.

Às alunas Franciele, Margarita e Vanessa, pela amizade, dicas e ajuda nas análises dos filmes.

À Cris, pela amizade e visitas mensais, por ouvir meus desabafos e pela ajuda com os textos em inglês.

Aos colegas do grupo de pesquisa, Bia, Tina, Júlio, Paula e Vânia, pela amizade e convivência nestes anos de trabalho.

À Irene, pela ajuda durante o processamento mínimo e as análises da etapa de estudo da vida útil.

Aos meus amigos de graduação, da pós e a todos que contribuíram para a realização deste trabalho de alguma forma.

Muito obrigada!

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	xv
LISTA DE TABELAS	xxi
RESUMO.....	xxix
ABSTRACT	xxxix
I. INTRODUÇÃO	1
II. OBJETIVOS	3
2.1. Objetivo Geral	3
2.2. Objetivos Específicos	3
III. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1. Maçã.....	5
3.2. Produtos Minimamente Processados	6
3.3. Agentes Antioxidantes	7
3.4. Coberturas Comestíveis	10
3.4.1. Coberturas à base de Fécula de mandioca	12
3.4.2. Coberturas à base de Cera de Carnaúba	15
3.4.3. Coberturas Comestíveis Compostas	17
3.4.4. Plasticizantes	18
3.5. Caracterização de coberturas comestíveis	20
3.5.1. Espessura	20
3.5.2. Resistência ao vapor de água.....	21
3.5.3. Permeabilidade aos gases	21
3.5.4. Coloração e análise sensorial.....	22
3.5.5. Propriedades Mecânicas	23
3.6. Atributos de qualidade de produtos minimamente processados	24
IV. MATERIAL E MÉTODOS	27
4.1. Material	27
4.2. Métodos	28
4.2.1. Caracterização da matéria-prima	28
4.2.2. Etapa de seleção das variáveis.....	29
4.2.2.1. <i>Preparação das coberturas</i>	32
4.2.2.2. <i>Avaliação da estabilidade física de sistemas emulsionados para coberturas em produtos minimamente processados</i>	32

4.2.2.3. Avaliação das propriedades de barreira das coberturas.....	33
4.2.2.4. Análise Estatística	37
4.2.3. Seleção das formulações.....	37
4.2.3.1. Preparação das coberturas e filmes.....	41
4.2.3.2. Avaliação da estabilidade física de sistemas emulsionados para coberturas em produtos minimamente processados	41
4.2.3.3. Avaliação das propriedades de barreira das coberturas.....	42
4.2.3.4. Avaliação óptica, física e mecânica dos filmes	42
4.2.3.5. Análise Estatística	44
4.2.4. Validação do Planejamento Experimental.....	44
4.2.4.1. Propriedades Térmicas.....	44
4.2.4.2. Isotermas de Sorção	45
4.2.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	46
4.2.4.4. Análise Estatística	47
4.2.5. Estudo de vida útil de fatias de maçã com cobertura	48
4.2.5.1. Preparação das coberturas	48
4.2.5.2. Preparo das maçãs minimamente processadas.....	49
4.2.5.3. Taxa de Respiração	51
4.2.5.4. Perda de Peso	51
4.2.5.5. Propriedades mecânicas – Compressão Uniaxial e Punção	51
4.2.5.6. Cor	53
4.2.5.7. Vitamina C.....	53
4.2.5.8. pH, Sólidos Solúveis Totais e Acidez Total Titulável	53
4.2.5.9. Umidade e atividade de água	53
4.2.5.10. Análise da Estrutura Celular.....	54
4.2.5.11. Análise Microbiológica	55
4.2.5.12. Análise Sensorial	56
4.2.4.13. Análise Estatística	56
V. RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
5.1. Caracterização da matéria-prima.....	57
5.2. Seleção de variáveis	59
5.2.1. Avaliação da estabilidade física dos sistemas emulsionados para coberturas em produtos minimamente processados	59
5.2.1.1. Estabilidade à cremeação	62
5.2.1.2. Tamanho médio de partícula.....	66
5.2.2. Avaliação das propriedades de barreira das coberturas.....	68
5.2.2.1. Densidade superficial de sólidos	71
5.2.2.2. Taxa de respiração	72
5.2.2.3. Resistência ao vapor de água.....	74
5.3. Escolha das variáveis para formulação de coberturas comestíveis	78
5.4. Seleção de Formulações	79

5.4.1. Avaliação da estabilidade física de sistemas emulsionados para coberturas em produtos minimamente processados	79
5.4.1.1 Estabilidade à cremação	82
5.4.1.2. Tamanho médio de partícula	85
5.4.2. Avaliação das propriedades de barreira das coberturas	89
5.4.2.1. Densidade superficial de sólidos	92
5.4.2.2. Taxa de respiração	94
5.4.2.2. Resistência ao vapor de água	100
5.4.3. Avaliação mecânica, óptica e física dos filmes	106
5.4.3.1. Propriedades mecânicas	106
5.4.3.2. Cor	121
5.4.3.3. Solubilidade em água e umidade dos filmes	137
5.5. Escolha das formulações otimizadas de coberturas comestíveis	149
5.6. Validação dos modelos obtidos através do DCCR 2³ e caracterização das formulações otimizadas	150
5.6.1. Avaliação da estabilidade física dos sistemas emulsionados selecionados e densidade superficial de sólidos	152
5.6.2. Propriedades mecânicas e coloração dos filmes selecionados	155
5.6.3. Propriedades térmicas	158
5.6.4. Isotermas de sorção	163
5.6.5. Microscopia eletrônica de varredura	169
5.6.6. Formulação escolhida para o estudo de vida útil de maçã minimamente processada	172
5.7. Estudo de vida útil de fatias de maçã com cobertura	172
5.7.1. Composição gasosa da embalagem	173
5.7.2. Taxa de respiração	175
5.7.3. Perda de peso	177
5.7.4. Propriedades mecânicas	180
5.7.4.1. Compressão	180
5.7.4.2. Punção	183
5.7.5. Cor	185
5.7.6. pH, sólidos solúveis totais e acidez total titulável	192
5.7.7. Vitamina C	195
5.7.8. Atividade de água e umidade	199
5.7.9. Estrutura celular	201

5.7.10. Análise microbiológica.....	207
5.7.11. Análise sensorial.....	209
VI. CONCLUSÕES	215
VIII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	217
ANEXO A	239
ANEXO B.....	243
APÊNDICE A	245
APÊNDICE B.....	247

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Reações catalisadas pela enzima polifenol oxidase (PFO) - oxidação tanto de monofenóis (fenol) como difenóis (catecol). (Fonte: Fatibello-Filho e Vieira, 2002).	8
Figura 3.2. Estrutura química da amilose (a) e amilopectina (b) e morfologia dos grânulos de fécula de mandioca (c) obtidos através de microscopia eletrônica de varredura. (Fontes: Mohanty; Misra e Hinrichsen, 2000 e Franco et al., 2002).	13
Figura 3.3. Estrutura química do ácido palmítico (a) e do ácido esteárico (b). (Fonte: O'Keefe, 2008)	18
Figura 3.4. Estrutura química do glicerol. (Fonte: Martin e Richter, 2011).	19
Figura 4.1. Maçã (<i>Malus domestica</i> Borkh) variedade 'Gala' utilizada neste trabalho.	27
Figura 4.2. Diagrama de fluxo das etapas dos delineamentos Plackett-Burman utilizados na elaboração de coberturas compostas de fécula de mandioca, cera de carnaúba e ácidos graxos (ácido esteárico e palmítico).	30
Figura 4.3. Recipiente hermético (a) utilizado para o acondicionamento das amostras para determinação da taxa respiratória e dimensões das fatias de maçã com cobertura (b).	35
Figura 4.4. Ensaio de resistência ao vapor de água: (a) cilindros de maçã utilizados para aplicação das coberturas; (b) acondicionamento das amostras em dessecadores contendo solução 0,6 M NaCl; e (c) acondicionamento das amostras sobre suportes em dessecadores contendo solução saturada de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	36
Figura 4.5. Diagrama de fluxo das etapas dos dois delineamentos compostos centrais rotacionais (DCCR) 2^3 utilizados na elaboração de coberturas compostas de fécula de mandioca, cera de carnaúba e ácidos graxos (ácido esteárico e palmítico).	40
Figura 4.6. Dimensões dos corpos de prova utilizados nos testes de tração.	43
Figura 4.7. Calorímetro diferencial de varredura DSC (a) utilizado na determinação das propriedades térmicas de filmes à base de fécula de mandioca e cera de carnaúba e cápsulas herméticas de alumínio para acondicionamento das amostras (b).	45
Figura 4.8. Preparação das amostras para análise de microscopia eletrônica de varredura: fratura com nitrogênio líquido e fixação em suportes de alumínio (a), recobrimento com uma camada de ouro (b) e observação no microscópio (c).	47
Figura 4.9. Cortador radial de aço inox utilizado no processamento mínimo de maçãs 'Gala' (a) e dimensões das fatias utilizadas nas análises (b).	50

Figura 4.10. Diagrama de fluxo do processamento mínimo de maçãs.....	50
Figura 4.11. Probes utilizados nos ensaios de compressão uniaxial (a) e punção (b).....	52
Figura 4.12. Amostra de maçã inclusa em historresina (a), micrótomo utilizado para seccionar as amostras (b) e microscópio para observação das lâminas (c).	55
Figura 4.13. Imagem obtida em microscópio óptico após ajuste das camadas RGB e aplicação do filtro limiar para destacar a parede celular (a) e resultados obtidos pelo programa Image J 1.36b.	55
Figura 5.1. Aspecto visual das coberturas emulsionadas formuladas segundo delineamento Plackett-Burman, cujas variáveis para elaboração das soluções foram: porcentagem de fécula de mandioca, porcentagem de glicerol, razão entre cera de carnaúba e ácido esteárico ou palmítico, velocidade e tempo de emulsificação.	65
Figura 5.2. Aspecto visual das coberturas emulsionadas formuladas segundo delineamento composto central rotacional 2^3 , cujas variáveis para elaboração das soluções foram: porcentagem de fécula de mandioca, porcentagem de glicerol e razão entre cera de carnaúba e ácido esteárico (a) ou palmítico (b). O número nas provetas indica o número do ensaio do planejamento experimental: 3 = razão 0,08:0,92% p/p; 14 = razão 0,40:0,60% p/p; 17 = razão 0,20: 0,80% p/p.	85
Figura 5.3. Microestrutura das coberturas emulsionadas dos ensaios no limite inferior do planejamento ('a' e 'b'), ponto central ('c' e 'd') e limite superior ('e' e 'f') avaliadas através de microscopia óptica. Barra da escala = 1µm.....	88
Figura 5.4. Superfícies de resposta e curvas de contorno para a resposta taxa respiratória de fatias de maçã com cobertura contendo ácido esteárico, relacionando: (a) e (b) concentração de fécula de mandioca e glicerol, para razão cera de carnaúba: ácido esteárico de 0,20:0,80% ; (c) e (d) concentração de fécula e razão cera de carnaúba: ácido esteárico, para 2% de glicerol; (e) e (f) concentração de glicerol e razão cera de carnaúba: ácido esteárico, para 3% de fécula.	99
Figura 5.5. Superfícies de resposta e curvas de contorno para a resposta resistência ao vapor de água de coberturas contendo ácido esteárico, relacionando: (a) e (b) concentração de fécula de mandioca e glicerol, para razão cera de carnaúba: ácido esteárico de 0,20:0,80% ; (c) e (d) concentração de fécula e razão cera de carnaúba: ácido esteárico, para	

2% de glicerol; (e) e (f) concentração de glicerol e razão cera de carnaúba: ácido esteárico, para 3% de fécula.	104
Figura 5.6. Superfícies de resposta e curvas de contorno para a resposta módulo de elasticidade de filmes contendo ácido esteárico, relacionando: (a) e (b) concentração de fécula de mandioca e glicerol, para razão cera de carnaúba: ácido esteárico de 0,20:0,80% ; (c) e (d) concentração de fécula e razão cera de carnaúba: ácido esteárico, para 2% de glicerol; (e) e (f) concentração de glicerol e razão cera de carnaúba: ácido esteárico, para 3% de fécula.	118
Figura 5.7. Aparência dos filmes elaborados de acordo com o delineamento composto central rotacional 2 ³ , cujas variáveis independentes foram: porcentagem de fécula de mandioca, porcentagem de glicerol e razão cera de carnaúba: ácido graxo. AE indica as formulações contendo ácido esteárico e AP, as formulações com ácido palmítico.	136
Figura 5.8. Superfícies de resposta e curvas de contorno para a resposta solubilidade em água de filmes contendo ácido esteárico, relacionando: (a) e (b) concentração de fécula de mandioca e glicerol, para razão cera de carnaúba: ácido esteárico de 0,20:0,80% ; (c) e (d) concentração de fécula e razão cera de carnaúba: ácido esteárico, para 2% de glicerol; (e) e (f) concentração de glicerol e razão cera de carnaúba: ácido esteárico, para 3% de fécula.	143
Figura 5.9. Superfícies de resposta e curvas de contorno para a resposta umidade de filmes contendo ácido esteárico, relacionando: (a) e (b) concentração de fécula de mandioca e glicerol, para razão cera de carnaúba: ácido esteárico de 0,20:0,80% ; (c) e (d) concentração de fécula e razão cera de carnaúba: ácido esteárico, para 2% de glicerol; (e) e (f) concentração de glicerol e razão cera de carnaúba: ácido esteárico, para 3% de fécula.	148
Figura 5.10. Histogramas de distribuição do tamanho de partículas lipídicas contidas em coberturas emulsionadas elaboradas com fécula de mandioca, glicerol, cera de carnaúba e ácido esteárico nas formulações 1, 2, 3 e 4 selecionadas pelo planejamento experimental.	153
Figura 5.11. Termograma da cera de carnaúba e do ácido esteárico empregados na elaboração de filmes compostos à base de fécula de mandioca.	159
Figura 5.12. Termograma dos filmes compostos elaborados com fécula de mandioca, glicerol, cera de carnaúba e ácido esteárico nas condições selecionadas pelo planejamento experimental, acondicionados durante 3 semanas a 58% UR.	160

Figura 5.13. Isotermas de sorção a 25 °C dos filmes compostos elaborados com fécula de mandioca, glicerol, cera de carnaúba e ácido esteárico nas condições selecionadas pelo planejamento experimental, ajustadas pelo modelo de Oswin.	166
Figura 5.14. Filmes compostos elaborados com fécula de mandioca, glicerol, cera de carnaúba e ácido esteárico nas condições selecionadas pelo planejamento experimental, acondicionados em diferentes umidades relativas a 25 °C.	168
Figura 5.15. Micrografias da superfície dos filmes compostos produzidos com as formulações 1 (a), 2 (b), 3 (c) e 4 (d) selecionadas pelo planejamento experimental. Barra da escala = 10 µm. Setas indicam componente lipídico aglomerado.	170
Figura 5.16. Micrografias da seção transversal dos filmes compostos produzidos com as formulações 1 (a), 2 (b), 3 (c) e 4 (d) selecionadas pelo planejamento experimental. Barra da escala = 10 µm. Setas indicam componente lipídico aglomerado.	171
Figura 5.17. Concentração de O ₂ (a) e CO ₂ (b) em embalagens contendo fatias de maçã submetidas a diferentes tratamentos durante 12 dias de estocagem a 5 °C. Controle: amostras apenas sanitizadas; ACAA: tratamento com agentes antioxidantes; FM: tratamento com agentes antioxidantes e cobertura de fécula de mandioca; FMC: tratamento com agentes antioxidantes e cobertura de fécula contendo lipídios. Barras representam o desvio padrão das amostras.	174
Figura 5.18. Taxa de respiração fatias de maçã (ml CO ₂ kg ⁻¹ h ⁻¹) submetidas a diferentes tratamentos durante 12 dias de estocagem a 5 °C. Controle: amostras apenas sanitizadas; ACAA: tratamento com agentes antioxidantes; FM: tratamento com agentes antioxidantes e cobertura de fécula de mandioca; FMC: tratamento com agentes antioxidantes e cobertura de fécula contendo lipídios. Barras representam o desvio padrão das amostras.	176
Figura 5.19. Perda de peso de fatias de maçã submetidas a diferentes tratamentos durante 12 dias de estocagem a 5 °C. Controle: amostras apenas sanitizadas; ACAA: tratamento com agentes antioxidantes; FM: tratamento com agentes antioxidantes e cobertura de fécula de mandioca; FMC: tratamento com agentes antioxidantes e cobertura de fécula contendo lipídios. Barras representam o desvio padrão das amostras.	178
Figura 5.20. Tensão (a) e deformação (b) na ruptura de fatias de maçã submetidas a diferentes tratamentos durante 12 dias de estocagem a 5 °C. Controle: amostras apenas sanitizadas; ACAA: tratamento com agentes antioxidantes; FM: tratamento com agentes	

antioxidantes e cobertura de fécula de mandioca; FMC: tratamento com agentes antioxidantes e cobertura de fécula contendo lipídios. Barras representam o desvio padrão das amostras.....	182
Figura 5.21. Força máxima de penetração de fatias de maçã submetidas a diferentes tratamentos durante 12 dias de estocagem a 5 °C. Controle: amostras apenas sanitizadas; ACAA: tratamento com agentes antioxidantes; FM: tratamento com agentes antioxidantes e cobertura de fécula de mandioca; FMC: tratamento com agentes antioxidantes e cobertura de fécula contendo lipídios. Barras representam o desvio padrão das amostras.	184
Figura 5.22. Luminosidade L* de fatias de maçã submetidas a diferentes tratamentos durante 12 dias de estocagem a 5 °C. Controle: amostras apenas sanitizadas; ACAA: tratamento com agentes antioxidantes; FM: tratamento com agentes antioxidantes e cobertura de fécula de mandioca; FMC: tratamento com agentes antioxidantes e cobertura de fécula contendo lipídios. Barras representam o desvio padrão das amostras.	186
Figura 5.23. Coordenadas de cromaticidade a* (a), b* (b), croma C* (c) e ângulo hue H* (d) de fatias de maçã submetidas a diferentes tratamentos durante 12 dias de estocagem a 5 °C. Controle: amostras apenas sanitizadas; ACAA: tratamento com agentes antioxidantes; FM: tratamento com agentes antioxidantes e cobertura de fécula de mandioca; FMC: tratamento com agentes antioxidantes e cobertura de fécula contendo lipídios. Barras representam o desvio padrão das amostras.....	188
Figura 5.24. Fatias de maçã submetidas a diferentes tratamentos durante 12 dias de estocagem a 5 °C. Controle: amostras apenas sanitizadas; ACAA: tratamento com agentes antioxidantes; FM: tratamento com agentes antioxidantes e cobertura de fécula de mandioca; FMC: tratamento com agentes antioxidantes e cobertura de fécula contendo lipídios. Barras representam o desvio padrão das amostras.	191
Figura 5.25. Vitamina C (mg 100g ⁻¹ fruta fresca) de fatias de maçã submetidas a diferentes tratamentos durante 12 dias de estocagem a 5 °C. Controle: amostras apenas sanitizadas; ACAA: tratamento com agentes antioxidantes; FM: tratamento com agentes antioxidantes e cobertura de fécula de mandioca; FMC: tratamento com agentes antioxidantes e cobertura de fécula contendo lipídios. Barras representam o desvio padrão das amostras.	196
Figura 5.26. Correlação entre teores de vitamina C e parâmetros de cor luminosidade L* (a) e a* (b) de fatias de maçã submetidas a diferentes tratamentos durante 12 dias de	

estocagem a 5 °C. Controle: amostras apenas sanitizadas; ACAA: tratamento com agentes antioxidantes; FM: tratamento com agentes antioxidantes e cobertura de fécula de mandioca; FMC: tratamento com agentes antioxidantes e cobertura de fécula contendo lipídios. Barras representam o desvio padrão das amostras.	198
Figura 5.27. Microscopia óptica do mesocarpo (tecido parenquimático) de maçãs frescas (<i>in natura</i>). Barra = 200µm. Aumento de 10x. Setas cheias: plasmólise do citoplasma; setas tracejadas: danos na parede celular.	202
Figura 5.28. Microscopia óptica do mesocarpo (tecido parenquimático) de maçãs minimamente processadas submetidas a diferentes tratamentos. (a) e (b): controle; (c) e (d): ACAA; (e) e (f): FM; (g) e (h): FMC. (a), (c), (e) e (g): dia 1; (b), (d), (f) e (h): dia 5. Barra = 200µm. Aumento de 10x. Setas cheias: plasmólise do citoplasma; setas tracejadas: danos na parede celular.	203
Figura 5.29. Microscopia óptica do mesocarpo (tecido parenquimático) de maçãs minimamente processadas submetidas a diferentes tratamentos. (a) e (b): controle; (c) e (d): ACAA; (e) e (f): FM; (g) e (h): FMC. (a), (c), (e) e (g): dia 9; (b), (d), (f) e (h): dia 12. Barra = 200µm. Aumento de 10x. Setas tracejadas: danos na parede celular.	205
Figura 5.30. Contagem de bolores e leveduras (UFC g ⁻¹) em amostras de maçã submetidas a diferentes tratamentos durante 12 dias de estocagem a 5 °C. Controle: amostras apenas sanitizadas; ACAA: tratamento com agentes antioxidantes; FM: tratamento com agentes antioxidantes e cobertura de fécula de mandioca; FMC: tratamento com agentes antioxidantes e cobertura de fécula contendo lipídios. Barras representam o desvio padrão das amostras.	209
Figura 5.31. Intenção de compra das fatias de maçã submetidas a diferentes tratamentos e avaliadas sensorialmente ao longo do estudo da vida útil. Controle: amostras apenas sanitizadas; ACAA: tratamento com agentes antioxidantes; FM: tratamento com agentes antioxidantes e cobertura de fécula de mandioca; FMC: tratamento com agentes antioxidantes e cobertura de fécula contendo lipídios.	213

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Composição centesimal e informação nutricional de maçãs com e sem casca.	6
Tabela 4.1. Variáveis independentes e valores codificados e reais dos níveis utilizados no delineamento Plackett-Burman.....	31
Tabela 4.2. Planejamento Plackett-Burman com valores codificados para cada ensaio.	31
Tabela 4.3. Variáveis independentes e valores codificados e reais dos níveis utilizados no planejamento experimental fatorial 2^3	38
Tabela 4.4. Planejamento experimental fatorial 2^3 com valores reais e codificados (entre parênteses) para cada ensaio.....	39
Tabela 4.5. Modelos matemáticos para ajuste de isotermas de sorção em alimentos.	46
Tabela 5.1. Composição química centesimal da cera de carnaúba.....	57
Tabela 5.2. Composição química centesimal da fécula de mandioca.	57
Tabela 5.3. Composição química centesimal de maçã <i>in natura</i> , variedade ‘Gala’	58
Tabela 5.4. Caracterização física de maçã <i>in natura</i> , variedade ‘Gala’.	58
Tabela 5.5. Respostas índice de cremeação após 7 dias (IC) e diâmetro superficial médio de partícula (D_{32}) obtidas para os ensaios do planejamento Plackett-Burman, cujas variáveis para elaboração da cobertura foram: porcentagem de fécula de mandioca (FM), porcentagem de glicerol (GLI), razão entre cera de carnaúba e ácido esteárico (CAE), velocidade (VE) e tempo de emulsificação (TE).....	60
Tabela 5.6. Respostas índice de cremeação após 7 dias (IC) e diâmetro superficial médio de partícula (D_{32}) obtidas para os ensaios do planejamento Plackett-Burman, cujas variáveis para elaboração da cobertura foram: porcentagem de fécula de mandioca (FM), porcentagem de glicerol (GLI), razão entre cera de carnaúba e ácido palmítico (CAP), velocidade (VE) e tempo de emulsificação (TE).....	61
Tabela 5.7. Estimativa dos efeitos das variáveis porcentagem de fécula de mandioca, porcentagem de glicerol, razão entre cera de carnaúba e ácido graxo, velocidade e tempo de emulsificação sobre a resposta índice de cremeação (IC).	63
Tabela 5.8. Estimativa dos efeitos das variáveis porcentagem de fécula de mandioca, porcentagem de glicerol, razão entre cera de carnaúba e ácido graxo, velocidade e tempo de emulsificação sobre a resposta tamanho médio de partícula.	67

Tabela 5.9. Respostas densidade superficial de sólidos (DSS), taxa respiratória (TR) e resistência ao vapor de água (RVA) obtidas para os ensaios do planejamento Plackett-Burman, cujas variáveis para elaboração da cobertura foram: porcentagem de fécula de mandioca (FM), porcentagem de glicerol (GLI), razão entre cera de carnaúba e ácido esteárico (CAE), velocidade (VE) e tempo de emulsificação (TE).....	69
Tabela 5.10. Respostas densidade superficial de sólidos (DSS), taxa respiratória (TR) e resistência ao vapor de água (RVA) obtidas para os ensaios do planejamento Plackett-Burman, cujas variáveis para elaboração da cobertura foram: porcentagem de fécula de mandioca (FM), porcentagem de glicerol (GLI), razão entre cera de carnaúba e ácido palmítico (CAP), velocidade (VE) e tempo de emulsificação (TE).	70
Tabela 5.11. Estimativa dos efeitos das variáveis porcentagem de fécula de mandioca, porcentagem de glicerol, razão entre cera de carnaúba e ácido graxo, velocidade e tempo de emulsificação sobre a resposta densidade superficial de sólidos (DSS).	72
Tabela 5.12. Estimativa dos efeitos das variáveis porcentagem de fécula de mandioca, porcentagem de glicerol, razão entre cera de carnaúba e ácido graxo, velocidade e tempo de emulsificação sobre a resposta taxa respiratória (TR).....	74
Tabela 5.13. Estimativa dos efeitos das variáveis porcentagem de fécula de mandioca, porcentagem de glicerol, razão entre cera de carnaúba e ácido graxo, velocidade e tempo de emulsificação sobre a resposta resistência ao vapor de água (RVA).	75
Tabela 5.14. Eficiência da resistência ao vapor de água das coberturas formuladas segundo delineamento Plackett-Burman em função da concentração de fécula de mandioca (FM), porcentagem de glicerol (GLI), razão cera de carnaúba ácido graxo (CAG), velocidade (VE) e tempo de emulsificação (TE).....	77
Tabela 5.15. Respostas índice de cremeação após 7 dias (IC) e diâmetro superficial médio de partícula (D_{32}) obtidas para os ensaios do DCCR 2 ³ , cujas variáveis independentes foram: porcentagem de fécula de mandioca (FM), porcentagem de glicerol (GLI) e razão entre cera de carnaúba e ácido esteárico (CAE).	80
Tabela 5.16. Respostas índice de cremeação após 7 dias (IC) e diâmetro superficial médio de partícula (D_{32}) obtidas para os ensaios do DCCR 2 ³ , cujas variáveis independentes foram: porcentagem de fécula de mandioca (FM), porcentagem de glicerol (GLI) e razão entre cera de carnaúba e ácido palmítico (CAP).	81

Tabela 5.17. Coeficientes de regressão e significância das variáveis porcentagem de fécula de mandioca, porcentagem de glicerol, razão entre cera de carnaúba e ácido graxo e suas interações sobre a resposta índice de cremeação (IC).	83
Tabela 5.18. Análise de variância para a resposta índice de cremeação (IC) de coberturas elaboradas com fécula de mandioca, glicerol, cera de carnaúba e ácido graxo.	84
Tabela 5.19. Coeficientes de regressão e significância das variáveis porcentagem de fécula de mandioca, porcentagem de glicerol, razão entre cera de carnaúba e ácido graxo e suas interações sobre a resposta tamanho médio de partícula.	87
Tabela 5.20. Análise de variância para a resposta tamanho médio de partícula de coberturas elaboradas com fécula de mandioca, glicerol, cera de carnaúba e ácido graxo.	89
Tabela 5.21. Respostas densidade superficial de sólidos (DSS), taxa respiratória (TR) e resistência ao vapor de água (RVA) obtidas para os ensaios do DCCR 2 ³ , cujas variáveis independentes foram: porcentagem de fécula de mandioca (FM), porcentagem de glicerol (GLI) e razão entre cera de carnaúba e ácido esteárico (CAE).	90
Tabela 5.22. Respostas densidade superficial de sólidos (DSS), taxa respiratória (TR) e resistência ao vapor de água (RVA) obtidas para os ensaios do DCCR 2 ³ , cujas variáveis independentes foram: porcentagem de fécula de mandioca (FM), porcentagem de glicerol (GLI) e razão entre cera de carnaúba e ácido palmítico (CAP).	91
Tabela 5.23. Coeficientes de regressão e significância das variáveis porcentagem de fécula de mandioca, porcentagem de glicerol, razão entre cera de carnaúba e ácido graxo e suas interações sobre a resposta densidade superficial de sólidos das coberturas (DSS).	93
Tabela 5.24. Análise de variância para a resposta densidade superficial de sólidos das coberturas elaboradas com fécula de mandioca, glicerol, cera de carnaúba e ácido graxo.	94
Tabela 5.25. Coeficientes de regressão e significância das variáveis porcentagem de fécula de mandioca, porcentagem de glicerol, razão entre cera de carnaúba e ácido graxo e suas interações sobre a resposta taxa respiratória de fatias de maçã (TR).	95
Tabela 5.26. Análise de variância para a resposta taxa respiratória de fatias de maçã com coberturas elaboradas com fécula de mandioca, glicerol, cera de carnaúba e ácido graxo.	97
Tabela 5.27. Coeficientes de regressão e significância das variáveis porcentagem de fécula de mandioca, porcentagem de glicerol, razão entre cera de carnaúba e ácido graxo e suas interações sobre a resposta resistência ao vapor de água de coberturas (RVA).	101

Tabela 5.28. Análise de variância para a resposta resistência ao vapor de água de coberturas elaboradas com fécula de mandioca, glicerol, cera de carnaúba e ácido graxo.....	102
Tabela 5.29. Eficiência da resistência ao vapor de água das coberturas formuladas segundo DCCR 2 ³ para diferentes ácidos graxos.....	105
Tabela 5.30. Respostas tensão (T), elongação na ruptura (Elo) e módulo de elasticidade (ME) obtidas para os ensaios do DCCR 2 ³ , cujas variáveis independentes foram: porcentagem de fécula de mandioca (FM), porcentagem de glicerol (GLI) e razão entre cera de carnaúba e ácido esteárico (CAE).....	107
Tabela 5.31. Respostas tensão (T), elongação na ruptura (Elo) e módulo de elasticidade (ME) obtidas para os ensaios do DCCR 2 ³ , cujas variáveis independentes foram: porcentagem de fécula de mandioca (FM), porcentagem de glicerol (GLI) e razão entre cera de carnaúba e ácido palmítico (CAP).....	108
Tabela 5.32. Coeficientes de regressão e significância das variáveis porcentagem de fécula de mandioca, porcentagem de glicerol, razão entre cera de carnaúba e ácido graxo e suas interações sobre a resposta tensão na ruptura (T).....	110
Tabela 5.33. Análise de variância para a resposta tensão na ruptura de filmes elaborados com fécula de mandioca, glicerol, cera de carnaúba e ácido graxo.....	111
Tabela 5.34. Coeficientes de regressão e significância das variáveis porcentagem de fécula de mandioca, porcentagem de glicerol, razão entre cera de carnaúba e ácido graxo e suas interações sobre a resposta elongação na ruptura (Elo).....	113
Tabela 5.35. Análise de variância para a resposta elongação na ruptura de filmes elaborados com fécula de mandioca, glicerol, cera de carnaúba e ácido graxo.	114
Tabela 5.36. Coeficientes de regressão e significância das variáveis porcentagem de fécula de mandioca, porcentagem de glicerol, razão entre cera de carnaúba e ácido graxo e suas interações sobre a resposta módulo de elasticidade (ME).....	115
Tabela 5.37. Análise de variância para a resposta módulo de elasticidade de filmes elaborados com fécula de mandioca, glicerol, cera de carnaúba e ácido graxo.	116
Tabela 5.38. Força de cobertura das películas elaboradas a partir do delineamento composto central rotacional 2 ³ , relacionando a tensão de ruptura (T) e o módulo de elasticidade (ME) obtidos nos ensaios de propriedades mecânicas.	120

Tabela 5.39. Respostas opacidade (haze), luminosidade (L^*), coordenadas cromáticas a^* e b^* obtidas para os ensaios do DCCR 2 ³ , cujas variáveis independentes foram: porcentagem de fécula de mandioca (FM), porcentagem de glicerol (GLI) e razão entre cera de carnaúba e ácido esteárico (CAE).....	122
Tabela 5.40. Respostas opacidade (haze), luminosidade (L^*), coordenadas cromáticas a^* e b^* obtidas para os ensaios do DCCR 2 ³ , cujas variáveis independentes foram: porcentagem de fécula de mandioca (FM), porcentagem de glicerol (GLI) e razão entre cera de carnaúba e ácido palmítico (CAP).	123
Tabela 5.41. Coeficientes de regressão e significância das variáveis porcentagem de fécula de mandioca, porcentagem de glicerol, razão entre cera de carnaúba e ácido graxo e suas interações sobre a resposta opacidade (Haze) dos filmes.....	125
Tabela 5.42. Análise de variância para a resposta opacidade (Haze) de filmes elaborados com fécula de mandioca, glicerol, cera de carnaúba e ácido graxo.....	126
Tabela 5.43. Coeficientes de regressão e significância das variáveis porcentagem de fécula de mandioca, porcentagem de glicerol, razão entre cera de carnaúba e ácido graxo e suas interações sobre a resposta luminosidade (L^*) dos filmes.	127
Tabela 5.44. Análise de variância para a resposta luminosidade (L^*) de filmes elaborados com fécula de mandioca, glicerol, cera de carnaúba e ácido graxo.....	129
Tabela 5.45. Coeficientes de regressão e significância das variáveis porcentagem de fécula de mandioca, porcentagem de glicerol, razão entre cera de carnaúba e ácido graxo e suas interações sobre a resposta coordenada de cromaticidade a^* dos filmes.	131
Tabela 5.46. Coeficientes de regressão e significância das variáveis porcentagem de fécula de mandioca, porcentagem de glicerol, razão entre cera de carnaúba e ácido graxo e suas interações sobre a resposta coordenada de cromaticidade b^* dos filmes.	133
Tabela 5.47. Análise de variância para a resposta coordenada de cromaticidade b^* ($+b^*$ = amarelo e $-b^*$ = azul) de filmes elaborados com fécula de mandioca, glicerol, cera de carnaúba e ácido graxo.	134
Tabela 5.48. Composição dos filmes elaborados de acordo com o delineamento composto central rotacional 2 ³ e classificação da homogeneidade das películas.	134
Tabela 5.49. Respostas solubilidade (Sol) e umidade (U) obtidas para os ensaios do DCCR 2 ³ , cujas variáveis independentes foram: porcentagem de fécula de mandioca (FM),	

porcentagem de glicerol (GLI) e razão entre cera de carnaúba e ácido graxo – esteárico ou palmítico (CAG).....	138
Tabela 5.50. Coeficientes de regressão e significância das variáveis porcentagem de fécula de mandioca, porcentagem de glicerol, razão entre cera de carnaúba e ácido graxo e suas interações sobre a resposta solubilidade em água dos filmes (Sol).....	140
Tabela 5.51. Análise de variância para a resposta solubilidade em água de filmes elaborados com fécula de mandioca, glicerol, cera de carnaúba e ácido graxo.	141
Tabela 5.52. Coeficientes de regressão e significância das variáveis porcentagem de fécula de mandioca, porcentagem de glicerol, razão entre cera de carnaúba e ácido graxo e suas interações sobre a resposta umidade dos filmes (U).....	145
Tabela 5.53. Análise de variância para a resposta umidade de filmes elaborados com fécula de mandioca, glicerol, cera de carnaúba e ácido graxo.	146
Tabela 5.54. Concentrações de fécula de mandioca (FM), glicerol (GLI) e razão cera de carnaúba: ácido esteárico (CAE) selecionadas para validação dos modelos obtidos através do DCCR 2 ³	149
Tabela 5.55. Valores experimentais e preditos para as análises realizadas com as coberturas e filmes comestíveis nas condições selecionadas pelo planejamento experimental.....	151
Tabela 5.56. Diâmetro médio de partículas (D_{32}) e índice de cremeação (IC) e densidade superficial de sólidos (DSS) de coberturas emulsionadas elaboradas com fécula de mandioca, glicerol, cera de carnaúba e ácido esteárico nas condições selecionadas pelo planejamento experimental.....	154
Tabela 5.57. Tensão (T), elongação na ruptura (Elo) e força de cobertura de filmes compostos elaborados com fécula de mandioca, glicerol, cera de carnaúba e ácido esteárico nas condições selecionadas pelo planejamento experimental.	156
Tabela 5.58. Luminosidade (L^*), coordenadas de cromaticidade a^* e b^* e opacidade (Haze) de filmes compostos elaborados com fécula de mandioca, glicerol, cera de carnaúba e ácido esteárico nas condições selecionadas pelo planejamento experimental.....	157
Tabela 5.59. Temperatura de fusão (T_m) e entalpia de transição sol-gel (ΔH) de amostras de cera de carnaúba, ácido esteárico e filmes compostos elaborados com fécula de mandioca, glicerol, cera de carnaúba e ácido esteárico nas condições selecionadas pelo planejamento experimental.	162

Tabela 5.60. Umidade de equilíbrio (X_e) a 25 °C de filmes compostos elaborados com fécula de mandioca, glicerol, cera de carnaúba e ácido esteárico nas condições selecionadas pelo planejamento experimental.....	163
Tabela 5.61. Parâmetros de ajuste de isotermas de sorção de filmes compostos elaborados com fécula de mandioca, glicerol, cera de carnaúba e ácido esteárico nas condições selecionadas pelo planejamento experimental.....	165
Tabela 5.62. pH (média e desvio padrão) de fatias de maçã submetidas a diferentes tratamentos durante 12 dias de estocagem a 5 °C.	193
Tabela 5.63. Sólidos solúveis totais (°Brix) de fatias de maçã submetidas a diferentes tratamentos durante 12 dias de estocagem a 5 °C.	194
Tabela 5.64. Acidez total titulável (g ácido málico 100 g ⁻¹ fruta fresca) de fatias de maçã submetidas a diferentes tratamentos durante 12 dias de estocagem a 5 °C.....	195
Tabela 5.65. Atividade de água a 25 °C de fatias de maçã submetidas a diferentes tratamentos durante 12 dias de estocagem a 5 °C.	199
Tabela 5.66. Umidade (%) de fatias de maçã submetidas a diferentes tratamentos durante 12 dias de estocagem a 5 °C.....	200
Tabela 5.67. Área da parede celular, expressa em porcentagem da área total, de amostras de maçã <i>in natura</i> e submetidas a diferentes tratamentos, durante 12 dias de armazenamento a 5 °C.....	206
Tabela 5.68. Contagem de Salmonella, coliformes totais e Escherichia coli em amostras de maçã submetidas a diferentes tratamentos no início da estocagem a 5 °C.....	208
Tabela 5.69. Notas (média e desvio padrão) de aceitação dos provadores em relação à aparência, aroma, sabor, textura e impressão global das fatias de maçã ao longo da vida útil...	210

RESUMO

Este estudo visou formular uma cobertura comestível à base de fécula de mandioca, cera de carnaúba e ácido esteárico ou palmítico, avaliando suas propriedades e seus efeitos quando aplicados em maçãs minimamente processadas. Em uma primeira etapa, foram realizados delineamentos Plackett-Burman para seleção das seguintes variáveis para formulação das coberturas: porcentagem de fécula de mandioca (1 a 3% p/p), porcentagem de glicerol (0 a 2% p/p), razão entre cera de carnaúba e ácido graxo (0,16:0,84 a 0,64:0,36% p/p), velocidade (8000 a 16000 rpm) e tempo de emulsificação (1 a 5 minutos). Destas variáveis, a porcentagem de fécula de mandioca (2 a 4% p/p), porcentagem de glicerol (1 a 3% p/p) e razão cera de carnaúba: ácido graxo (0:0 a 0,40:0,60% p/p) foram selecionadas para compor delineamentos compostos centrais rotacionais (DCCR) ²³, um para cera de carnaúba e ácido esteárico e outro para cera de carnaúba e ácido palmítico, fixando o tempo e a velocidade de emulsificação em 3 minutos e 12.000 rpm, respectivamente. Os delineamentos visaram a seleção de formulações de coberturas através da avaliação da estabilidade à cremação e tamanho médio das gotas lipídicas das soluções filmogênicas, propriedades mecânicas, cor, solubilidade e umidade dos filmes formados, taxa respiratória de fatias de maçã com coberturas e resistência ao vapor de água das coberturas aplicadas sobre cilindros de maçã. Quatro formulações com ácido esteárico na região otimizada foram selecionadas para a etapa de validação. A formulação composta por 3% (p/p) de fécula de mandioca, 1,5% (p/p) de glicerol, 0,2% (p/p) de cera de carnaúba e 0,8% (p/p) de ácido esteárico foi selecionada para a etapa seguinte, pois apresentou coberturas com boas propriedades de barreira, boa estabilidade e distribuição de lipídios na emulsão, filmes com boas propriedades ópticas, mecânicas, térmicas, físicas e estruturais. No estudo da vida útil de maçãs minimamente processadas, foram aplicados nas amostras os tratamentos: Controle (amostras apenas sanitizadas); ACAA (imersão em 1% de ácido cítrico e 1,5% de ácido ascórbico); FM (imersão em solução de ácidos cítrico e ascórbico e cobertura à base de 3% de fécula de mandioca e 1,5% de glicerol) e FMC (imersão em solução de ácidos cítrico e ascórbico e cobertura selecionada na validação do planejamento experimental). Os efeitos dos tratamentos sobre a taxa respiratória, perda de peso, propriedades mecânicas, cor, sólidos solúveis totais, pH, acidez total titulável, vitamina C, atividade de água, umidade, estrutura celular, crescimento microbiano e aceitação sensorial das fatias de maçã estocadas a 5 °C durante 12 dias, além da determinação composição gasosa das embalagens foram avaliados. A aplicação de ácidos cítrico e ascórbico foi eficiente na redução do escurecimento enzimático, e sua associação com a cobertura à base de fécula de mandioca e lipídios promoveu eficaz diminuição da taxa respiratória e da perda de peso e de vitamina C, manutenção das propriedades mecânicas e da estrutura celular. A adição de lipídios no tratamento FMC não alterou o sabor e aroma das amostras, alcançando uma vida útil de 5 dias atestada sensorialmente. As amostras ACAA e FM não diferiram estatisticamente do controle na maioria das análises, apresentando apenas manutenção da coloração e menores perdas de vitamina C devido ao uso de agentes antioxidantes, obtendo também uma vida útil de 5 dias. O controle apresentou grande escurecimento enzimático e perda de textura, sendo rejeitado sensorialmente após 1 dia de estocagem.

Palavras-chave: *Malus domestica* Borkh, coberturas comestíveis, biofilmes, microestrutura, vida útil.

ABSTRACT

APPLICATION OF CASSAVA STARCH AND CARNAUBA WAX-BASED EDIBLE COATINGS IN MINIMALLY PROCESSED APPLES

This study aimed at formulating a cassava starch, carnauba wax and stearic acid or palmitic acid - based edible coating, and evaluating their properties and their effects when applied to minimally processed apples. In a first step, Plackett-Burman designs were performed for the following variables selection of coating formulations: cassava starch concentration (1 - 3% w/w), glycerol percentage (0 - 2% w/w), carnauba wax and fatty acid ratio (0.16:0.84 – 0.64:0.36% w/w), stirring speed (8000 - 16000 rpm) and emulsification time (1-5 minutes). The variables cassava starch concentration (2-4% w/w), glycerol percentage (1-3% w/w) and carnauba wax: fatty acid ratio (0:0 to 0.40:0.60% w/w) were selected to compose two composite central rotational designs 2^3 (CCRD), one for carnauba wax and stearic acid and the other for carnauba wax and palmitic acid, setting the emulsification time and stirring speed in 3 minutes and 12,000 rpm, respectively. The designs aimed at the coating formulations selection by evaluating physical stability and average lipid particle size of filmogenic solutions, mechanical properties, color, solubility and moisture of films, respiration rate of coated apple slices, surface solid density and water vapor resistance of coatings applied to apple cylinders. Four formulations with stearic acid in the optimized region were selected for the validation procedure. The formulation elaborated with 3% (w/w) of cassava starch, 1.5% (w/w) of glycerol, 0.2% (w/w) of carnauba wax and 0.8% (w/w) of stearic acid was selected for the shelf life study, since it showed coatings with good barrier properties, good stability and distribution of lipids in the emulsion and films with good optical, mechanical, thermal, physical and structural properties. In the shelf life study of minimally processed apples, the following treatments were applied in samples: control (samples only sanitized); ACAA (immersion in 1% citric acid and 1.5% ascorbic acid), FM (immersion in citric and ascorbic acids solution and coating with 3% cassava starch and 1.5% glycerol) and FMC (immersion in citric and ascorbic acid solution and coating selected in the experimental design validation). The treatments effects on respiration rate, weight loss, mechanical properties, color, soluble solids, pH, total acidity, vitamin C, water activity, moisture, cell structure, microbial growth and sensory acceptance of sliced apples stored at 5 °C for 12 days, and the determination of packaging gas composition were evaluated. The citric and ascorbic acid application was effective in reducing enzymatic browning, and its association with the cassava starch and lipids based coating promoted effective decrease in respiration rate, weight and vitamin C loss, maintenance of mechanical properties and cellular structure. The lipids addition to FMC treatment did not affect taste or aroma of samples, achieving a shelf life of 5 days sensory attested. The ACAA and FM samples did not differ statistically from the control in most analysis, except on color maintenance and reduction of vitamin C loss due to the use of antioxidants, also obtaining a shelf life of 5 days. The control showed great enzymatic browning and texture loss, and was sensory rejected after 1 day of storage.

Keywords: *Malus domestica* Borkh, edible coatings, biofilms, microstructure, shelf life.

I. INTRODUÇÃO

Uma alimentação balanceada está associada a uma vida mais saudável. A boa alimentação precisa equilibrar os principais grupos alimentares: os carboidratos, as proteínas, as gorduras, as frutas e as hortaliças, que oferecem vitaminas e sais minerais. A conscientização da população sobre a importância de uma boa alimentação tem aumentado o consumo de frutas e hortaliças. Porém, atualmente, muitos consumidores têm exigido que este tipo de alimento seja disponibilizado de forma prática e conveniente.

Assim, houve um aumento na demanda de frutas e hortaliças minimamente processadas, uma vez que as pessoas têm cada vez menos tempo para preparar suas refeições e buscam alimentos mais saudáveis e de preparo rápido. Em 2008, a indústria de frutas minimamente processadas movimentou US\$ 787,4 milhões apenas nos Estados Unidos (AGRICULTURE AND AGRI-FOOD CANADA, 2010). No Brasil, estima-se que 10% do volume comercializado de frutas e hortaliças frescas seja na forma minimamente processada (MORETTI, 2007).

Os vegetais minimamente processados são produtos de consumo imediato submetidos apenas a tratamentos brandos, que assegurem a qualidade e estendam a vida útil. As operações de descascamento e corte podem acelerar as atividades metabólicas do tecido vegetal, tornando o produto minimamente processado mais perecível que as frutas e hortaliças intactas. Assim, para manter a qualidade dos vegetais minimamente processados em condições aceitáveis, foram desenvolvidos diversos tratamentos que atuam na conservação da aparência, do sabor, do aroma, da textura e do valor nutricional (BRECHT et al., 2007).

O uso de coberturas comestíveis é uma das alternativas para prolongar a vida útil e manter a qualidade de vegetais minimamente processados, pois atuam como barreiras à perda de água e trocas gasosas. Embora os efeitos das coberturas comestíveis em frutas e hortaliças intactas tenham sido bem estudados, o mesmo não é observado em produtos minimamente processados (BRECHT et al., 2007).

Uma gama de biopolímeros pode ser empregada na formulação de revestimentos comestíveis. Porém, as propriedades das coberturas resultantes estão intrinsecamente ligadas às características físicas e químicas dos biopolímeros. Os materiais mais utilizados na formulação de coberturas comestíveis e biofilmes são as proteínas, os polissacarídeos e

os lipídios, podendo ser empregados sozinhos ou em combinações (SOTHORNVIT; KROCHTA, 2001).

Coberturas à base de polissacarídeos, especialmente amidos, apresentam baixa permeabilidade ao oxigênio, podendo reduzir a taxa respiratória dos produtos minimamente processados. Além disso, revestimentos à base de amido são insípidos, inodoros e transparentes, não alterando o sabor, o aroma e a aparência do produto (CHIUMARELLI et al., 2010; PARETA; EDIRISINGHE, 2006).

Entretanto, revestimentos comestíveis formulados com polissacarídeos apresentam grande higroscopicidade, constituindo barreiras deficientes à umidade. A adição de lipídios pode reduzir a permeabilidade da película ao vapor de água, porém, pode afetar a transparência, o sabor e as propriedades mecânicas da cobertura (SANTOS, 2004).

Os lipídios mais utilizados na formulação de coberturas para produtos minimamente processados são o ácido esteárico, o ácido palmítico e alguns óleos vegetais, como o de soja e o de girassol (COLLA, 2004; MARTÍN-BELLOSO; SOLIVA-FORTUNY; BALDWIN, 2005). Apesar dos bons resultados conseguidos em algumas formulações, os ácidos graxos e os óleos vegetais possuem permeabilidade ao vapor de água superior à das ceras naturais e sintéticas, como a cera de carnaúba, a cera de candelila e a cera de abelhas (RHIM; SHELLHAMMER, 2005).

A fécula de mandioca, um polissacarídeo, é um material barato e abundante no Brasil, formando filmes e coberturas comestíveis uniformes e com boas propriedades de barreira aos gases. A cera de carnaúba e os ácidos graxos são lipídios que formam películas com baixa permeabilidade ao vapor de água. Assim, coberturas e filmes que associam polissacarídeos e lipídios são opções interessantes que podem apresentar boas propriedades de barreira, tanto à umidade, quanto aos gases, além de contribuir para o crescimento econômico das regiões produtoras das matérias-primas.

II. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Diante da busca de tecnologias comercialmente viáveis e da ausência de trabalhos científicos sobre formulação de coberturas compostas à base de fécula de mandioca e cera de carnaúba, este trabalho teve como objetivo geral formular coberturas comestíveis à base dessas matérias-primas nacionais e ácidos graxos, avaliando suas propriedades químicas, físico-mecânicas e seus efeitos sobre a fisiologia de maçãs ‘Gala’ minimamente processadas, utilizadas como sistemas modelo.

Ácido esteárico e ácido palmítico foram utilizados nas formulações das coberturas visando reduzir o ponto de fusão da cera de carnaúba e melhorar a sua incorporação nas películas. O percentual de lipídios nas formulações foi de 1% para não alterar os atributos sensoriais (sabor e aparência) do produto final.

2.2. Objetivos Específicos

- Selecionar variáveis (concentração de fécula de mandioca, porcentagem de glicerol, razão cera de carnaúba × ácido esteárico/palmítico, velocidade e tempo de emulsificação) que influenciam significativamente a estabilidade física das coberturas emulsionadas através da avaliação do tamanho médio de partículas lipídicas e do índice de cremeação das emulsões;
- Selecionar variáveis (concentração de fécula de mandioca, porcentagem de glicerol, razão cera de carnaúba × ácido esteárico/palmítico, velocidade e tempo de emulsificação) que afetam significativamente as propriedades de barreira das coberturas emulsionadas através da avaliação da taxa respiratória de fatias de maçã com coberturas, da densidade superficial de sólidos e da resistência ao vapor de água das coberturas;
- Selecionar formulações de coberturas emulsionadas que promovam emulsões estáveis e películas com melhores propriedades mecânicas, físicas, ópticas e de barreira ao vapor de água e aos gases;
- Avaliar a microestrutura, as propriedades térmicas e isotermas de sorção de películas elaboradas com formulações de coberturas emulsionadas na região

otimizada;

- Estudar o efeito das coberturas selecionadas sobre perda de peso, taxa respiratória, composição gasosa da embalagem, propriedades mecânicas, teor de acidez, sólidos solúveis, vitamina C, pH, atividade de água, umidade, cor, estrutura celular, aceitação sensorial e qualidade microbiológica de maçãs 'Gala' minimamente processadas.

III. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Maçã

A macieira é uma frutífera que dispõe de maior número de cultivares, sendo descritas mais de 7.000 em todo o mundo. Porém, as variedades que se destacam comercialmente são poucas, tais como ‘Golden Delicious’, ‘Granny Smith’, ‘Red Delicious’, ‘Fuji’, ‘Gala’ e ‘Braeburn’ (NUNES, 2008; TODA FRUTA, 2011). No Brasil, as variedades mais cultivadas são ‘Gala’ e ‘Fuji’, representando aproximadamente 90% da área plantada, cuja escolha é reflexo da aceitação dos consumidores pela coloração e sabor e da facilidade de conservação frigorífica que estas variedades oferecem (ALMEIDA; ALVES, 2011; TODA FRUTA, 2011).

A maçã (*Malus domestica* Borkh) é a terceira fruta mais produzida em todo mundo, o que totalizou mais de 71 milhões de toneladas da fruta em 2009. No mesmo período, a produção brasileira de maçã foi superior a 1,2 milhão de toneladas, sendo que cerca de 15% da produção são exportados para diversos mercados, principalmente para a Europa (FAOSTAT, 2011; TODA FRUTA, 2011).

A maçã, além de sua importância econômica, possui importantes propriedades nutricionais: é rica em vitaminas A, C e E, potássio, ácido fosfórico e fibras (Tabela 3.1). A fruta também tem ação benéfica e protetora sobre a mucosa digestiva e, devido ao alto teor de pectina e ao ácido málico presentes em sua composição, ajuda a eliminar detritos metabólicos do organismo humano (TODA FRUTA, 2011).

A variedade ‘Gala’ apresenta frutos atrativos, com formato redondo-cônico e casca vermelho-rajada intensa, cor de fundo amarelo esverdeada, lisa e brilhante. A polpa possui coloração amarelo-creme, é firme, crocante, suculenta, de sabor adocicado e média acidez (FONTES, 2005). A colheita da maçã ‘Gala’ é realizada nos meses de fevereiro, março e abril. Assim, até o mês de maio, o produto disponível no mercado é armazenado em atmosfera normal, apenas com controle de temperatura e umidade. Após esse período, a maçã é estocada em câmaras com controle de temperatura, umidade, oxigênio e gás carbônico (FISHER, 2011). Segundo Kader (2011), as condições ótimas de armazenagem das maçãs ‘Gala’ inteiras são temperatura de 0 °C e umidade entre 90 e 95%. Nessas condições, a taxa de respiração é de aproximadamente 7 ml CO₂ kg⁻¹ h⁻¹ e a produção de etileno varia de 4 a 12 µl C₂H₄ kg⁻¹ h⁻¹. Assim, para manter as características de textura e a

suculência da fruta, é recomendável o armazenamento em câmaras refrigeradas com controle da composição gasosa.

Tabela 3.1. Composição centesimal e informação nutricional de maçãs com e sem casca.

	Maçãs com casca *	Maçãs sem casca
Umidade (% base úmida)	85,56 ± 0,24	86,67± 0,11
Calorias (kcal/100 g)	52,00	48,00
Proteínas (%)	0,29 ± 0,02	0,27 ± 0,05
Lipídios (%)	0,17 ± 0,01	0,13 ± 0,02
Cinzas (%)	0,19 ± 0,02	0,17 ± 0,03
Fibras (%)	2,40 ± 0,28	1,30 ± 0,09
Açúcares Totais (%)	10,39 ± 0,11	10,10 ± 1,06
Vitamina C (mg/100 g)	4,60 ± 0,47	4,00 ± 0,00
Vitamina A (µg RAE/100 g)	3,00 ± 0,16	2,00 ± 0,06
Vitamina E (mg/100 g)	0,18± 0,00	0,05± 0,00
Potássio (mg/ 100 g)	107,00 ± 2,21	90,00 ± 7,73
Fósforo (mg/ 100 g)	11,00 ± 0,34	11,00 ± 0,81

Fonte: USDA, 2011.

* Dados analíticos médios para as variedades Red Delicious, Golden Delicious, Gala, Granny Smith e Fuji.

3.2. Produtos Minimamente Processados

Frutas e hortaliças minimamente processadas são produtos que passaram por alterações físicas, como o descascamento e corte, mas preservam a condição de frescos e suas atividades metabólicas (MORETTI, 2007). O processamento mínimo permite a avaliação imediata da qualidade interna das frutas e gera um produto de maior valor agregado, porém, de maior perecibilidade (JACOMINO et al., 2004; MORETTI, 2007).

No Brasil, a produção de minimamente processados é recente, mas com grande potencial de crescimento. A participação feminina no mercado de trabalho e as grandes distâncias entre o local de trabalho e a moradia têm contribuído para o aumento do consumo de refeições rápidas. As frutas e hortaliças minimamente processadas atendem ao

apelo de alimento mais saudável e substituem os “fast-food” e outros alimentos prontos para o consumo (PEREIRA, 2007).

Nos Estados Unidos, a venda anual de produtos minimamente processados movimenta cerca de US\$ 3 bilhões, porém, no Brasil, não há estatísticas oficiais sobre o volume comercializado deste tipo de produto (PEREIRA, 2007). Segundo Moretti (2007), a comercialização de frutas e hortaliças minimamente processadas no Brasil ocorre apenas em médios e grandes centros urbanos, principalmente da região Sudeste.

Há poucas empresas que fornecem frutas minimamente processadas no Brasil. Geralmente, o preparo é feito no próprio supermercado e, às vezes, se constitui no aproveitamento de partes sadias de frutas que apresentam pequenos defeitos (MORETTI, 2007).

Em produtos minimamente processados, os tecidos, que continuam a realizar processos metabólicos, são cortados, acarretando desordens fisiológicas (SOLIVA-FORTUNY; MARTÍN-BELLOSO, 2003; MORETTI, 2007). As alterações mais comuns em minimamente processados são o aumento na atividade respiratória e na produção de etileno, o escurecimento enzimático, a oxidação de lipídios, o aumento na perda de água, a perda de vitaminas e, em alguns casos, a indução no processo de cicatrização de injúrias (produção de metabólitos secundários que podem afetar aroma e sabor). A intensidade de tais alterações varia de acordo com a espécie, a cultivar, o estágio de maturação, o grau de injúria, a temperatura e a concentração de O₂ e CO₂ nas embalagens de acondicionamento (JACOMINO et al., 2004; MORETTI, 2007).

Contudo, tais alterações podem ser controladas com adequados processos de sanitização, embalagem e estocagem. Algumas técnicas são empregadas para minimizar os efeitos deletérios do processamento mínimo, incluindo refrigeração, uso de embalagens com atmosfera controlada ou modificada, aditivos (antimicrobianos e antioxidantes) e coberturas comestíveis (BRECHT et al., 2007; MORETTI, 2007).

3.3. Agentes Antioxidantes

Várias reações oxidativas podem ocorrer em frutas e hortaliças minimamente processadas, causando problemas de escurecimento dos tecidos, descoloração de pigmentos endógenos, alterações de sabor e textura, acúmulo de compostos fenólicos solúveis e perda

nutricional (BRECHT et al., 2007; CARVALHO; LIMA, 2002). Segundo Brecht et al. (2007), o escurecimento enzimático proveniente da oxidação de compostos fenólicos em produtos minimamente processados é resultado do corte e descascamento, os quais ocasionam a liberação de ácidos e enzimas que podem entrar em contato com seus respectivos substratos. Ahvenainen (1996) afirmou que o escurecimento enzimático requer a presença de quatro componentes: oxigênio, uma enzima oxidativa, cobre e um substrato adequado. Para prevenir o escurecimento enzimático, ao menos um destes componentes deve ser removido do sistema.

A enzima polifenol oxidase (PFO), também conhecida como tirosinase, catecol oxidase, catecolase ou cresolase, catalisa a oxidação tanto de monofenóis como difenóis, sendo largamente distribuída na natureza e encontrada nos tecidos de kiwi, abacate, pêra, maçã, morango, uva, banana, pêssego, manga, inhame entre outros. Quando estes alimentos são cortados e expostos ao ar, a polifenol oxidase age sobre os compostos fenólicos naturais, que são oxidados a o-quinona, podendo se polimerizar e formar as melaninas (Figura 3.1), provocando o escurecimento enzimático dos tecidos. A concentração e atividade da enzima no tecido vegetal dependem do local do plantio, período da colheita, espécie e do grau de amadurecimento do produto, sendo menores em frutos ou vegetais não-amadurecidos (FATIBELLO-FILHO; VIEIRA, 2002).

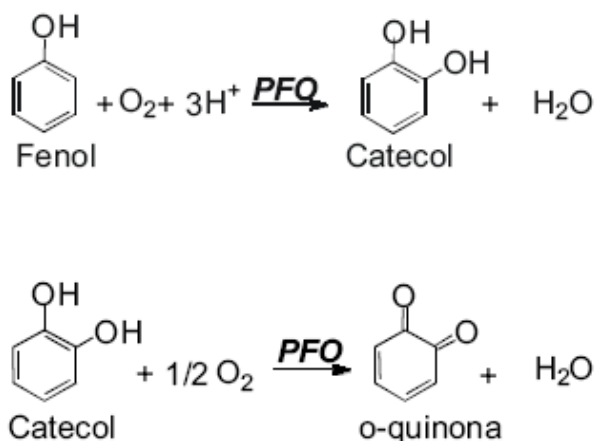


Figura 3.1. Reações catalisadas pela enzima polifenol oxidase (PFO) - oxidação tanto de monofenóis (fenol) como difenóis (catecol). (Fonte: Fatibello-Filho e Vieira, 2002).

O uso de antioxidantes pode reduzir ou evitar o escurecimento dos tecidos e demais efeitos das reações oxidativas. Os agentes antioxidantes atuam como doadores de

hidrogênio, evitando a oxidação dos compostos fenólicos presentes no tecido vegetal. Os antioxidantes mais utilizados são os ácidos ascórbico, isoascórbico, cítrico e etilenodiamino tetra-acético (EDTA). A eficiência destas substâncias depende de fatores ambientais (luz, temperatura, oxigênio), pH do meio, tipo e atividade dos sistemas enzimáticos e do tecido vegetal (CHITARRA, 2000).

O ácido ascórbico forma cristais incolores e é altamente polar, sendo solúvel em água e insolúvel em meio lipídico. Evita o escurecimento enzimático através da redução da o-quinona ou pela inativação irreversível da polifenol oxidase. Segundo Pinelli et al. (2005), o ácido ascórbico também remove oxigênio do meio, reduzindo os radicais livres e promove a regeneração de antioxidantes. Este ácido é amplamente encontrado nas frutas cítricas, vegetais folhosos e no tomate.

O ácido cítrico é um acidulante versátil e muito utilizado pelas indústrias de alimentos, cujas principais características são a alta solubilidade, segurança de manipulação, inocuidade do ponto de vista de saúde, baixa corrosividade dos materiais dos equipamentos e das instalações industriais e a ação sequestrante de íons metálicos, prevenindo reações de oxidação de cor e aromas (BERBARI; SILVEIRA; OLIVEIRA, 2003). Pinelli et al. (2005) e Rocculi et al. (2007) relataram que este agente acidulante é o mais utilizado pela indústria alimentícia, por ter baixo custo e um efeito inibitório duplo sobre a polifenol oxidase: a redução do pH e a quelação com o cobre do centro ativo da enzima. Segundo Moda et al. (2005), o ácido cítrico bloqueia a atividade da enzima polifenol oxidase sem alterar os atributos sensoriais do produto.

Na literatura, há vários estudos sobre a redução do escurecimento enzimático em produtos minimamente processados através do uso de ácido ascórbico, cítrico ou uma combinação de ambos. González-Aguilar et al. (2005) e González-Aguilar et al. (2004) verificaram que fatias de abacaxi tratadas com 0,05 M de ácido ascórbico apresentaram menor atividade da enzima polifenol oxidase e maior conteúdo de vitamina C e açúcares. A utilização de 0,1% de ácido cítrico em fatias de maçã (ANDRÉS; GIANNUZZI; ZARITZKY, 2002) e 0,5 % em fatias de manga (CHIUMARELLI et al., 2011) promoveu a manutenção da coloração durante a vida útil, o que melhorou a aceitação sensorial da aparência do produto, uma vez que as fatias sem tratamento apresentaram grande escurecimento.

Rocculi, Romani e Dalla Rosa (2004), utilizaram uma solução aquosa de 0,5% de ácido ascórbico, 0,5% de ácido cítrico e 0,5% de cloreto de cálcio para retardar o escurecimento enzimático de maçãs 'Golden Delicious' fatiadas. Este tratamento, juntamente com a utilização de atmosfera modificada, proporcionou uma vida útil de 12 dias, sem alterações significativas na coloração, pH e sólidos solúveis. Entretanto, Bierhals, Chiumarelli e Hubinger (2011) verificaram que o tratamento com 0,5% de ácido ascórbico e 1% de ácido cítrico não inibiu o escurecimento enzimático em fatias de abacaxi 'Pérola' com e sem coberturas à base de fécula de mandioca ou alginato de sódio durante 8 dias de estocagem a 5 °C. A lixiviação dos ácidos durante a imersão do produto na cobertura e a grande exsudação de líquido podem ter reduzido o efeito da aplicação de antioxidantes.

3.4. Coberturas Comestíveis

Os revestimentos comestíveis podem ser utilizados em frutas e hortaliças, inteiras ou minimamente processadas, para melhorar ou substituir algumas das funções que as camadas da epiderme natural realizam. Segundo Han e Gennadios (2005), as coberturas possuem as propriedades de redução da perda de água, da difusão de gás, da movimentação de óleos e gorduras e da perda de sabores e aromas; podem melhorar as propriedades estruturais e a aparência, além de possibilitar a incorporação de pigmentos, aromatizantes e aditivos.

Biofilmes usados como coberturas são aplicados diretamente na superfície dos alimentos. Os principais materiais utilizados para elaboração de biofilmes são as proteínas, os polissacarídeos, lipídios e derivados (COLLA, 2004).

As proteínas, comumente usadas como material para elaboração de biofilmes, são macromoléculas com sequências de aminoácidos e estruturas moleculares específicas, provenientes de diferentes fontes animais e vegetais, tais como leite, ovos, grãos e oleaginosas (KROCHTA, 2002).

Os polissacarídeos, como o amido, a celulose, alginatos, pectina, gelana, xantana e carragena, possuem uma estrutura mais simples quando comparados às proteínas. Porém, as conformações dessas estruturas são mais complexas e imprevisíveis, resultando em pesos moleculares maiores que das proteínas (HAN; GENNADIOS, 2005).

Os lipídios são biomateriais comestíveis, biodegradáveis e coesos, de natureza

hidrofóbica, capazes de formar biofilmes com alta resistência à água e baixa tensão superficial. Os lipídios podem ser combinados com outros biopolímeros, tais como as proteínas e os polissacarídeos, a fim de reduzir a permeabilidade do filme à umidade (PÉREZ-GAGO; KROCHTA, 2002).

Filmes e coberturas comestíveis à base de polissacarídeos e proteínas, na maioria dos casos, requerem plasticizantes. Segundo Krochta (2002), plasticizantes são agentes de baixo peso molecular incorporados à formulação de películas que modificam as interações entre as macromoléculas, aumentando a mobilidade das cadeias poliméricas e reduzindo a temperatura de transição vítrea do sistema.

Os plasticizantes são utilizados para aumentar a flexibilidade de filmes e coberturas, mas afetam a permeabilidade ao vapor de água e às trocas gasosas, já que são substâncias muito hidrofílicas e higroscópicas, em sua maioria (SOTHORNVIT; KROCHTA, 2001).

Coberturas comestíveis podem interferir na qualidade das frutas de diferentes maneiras, uma vez que algumas propriedades da película variam de acordo com sua composição, como o controle de transferência de umidade entre a fruta e o ambiente, a redução do oxigênio disponível para os processos metabólicos e a liberação de agentes microbianos e/ou antioxidantes. Assim, os efeitos mais comumente observados em produtos minimamente processados com coberturas durante a armazenagem são a redução da taxa respiratória (KIM et al., 2006; VARGAS et al., 2008; CHIUMARELLI et al., 2010, FERRARI et al., 2011), redução da perda de peso (BALDWIN et al., 1999; BIERHALS, 2010), retardo no amadurecimento (COLLA, 2004; KIM et al., 2006) e aumento da vida útil de produtos frescos, pois as coberturas agem como barreira a elementos externos (umidade, óleos, gases), protegendo o produto.

Segundo Martín-Belloso, Soliva-Fortuny e Baldwin (2005), o uso de coberturas comestíveis pode minimizar mudanças indesejáveis que ocorrem devido ao processamento mínimo. As coberturas podem promover uma barreira parcial ao vapor de água e à troca gasosa, diminuindo o encolhimento do produto cortado e criando uma atmosfera modificada em torno do mesmo. Entretanto, Vargas et al. (2008) afirmam que a maior dificuldade da aplicação de coberturas em frutas minimamente processadas é a baixa aderência devido à alta afinidade da superfície cortada do produto com a água e à possível exsudação de líquidos, fazendo com que o processo de secagem da cobertura seja lento, o

que pode resultar em perda parcial da integridade da película.

Colla (2004) afirmou que as coberturas podem controlar a transferência de massa entre o alimento e o meio ambiente, atuando como barreira ao vapor de água, a gases e a aromas indesejáveis. Em morangos, uma cobertura dupla de amido de amaranço otimizada foi considerada eficiente, retardando a senescência e proporcionando a retenção da textura e a diminuição da perda de peso.

Olivas, Mattinson e Barbosa-Cánovas (2007) utilizaram solução de cloreto de cálcio (10%) e cobertura com 1% de alginato de sódio em fatias de maçã e observaram que este tratamento proporcionou brilho e aparência de fresco ao produto. As coberturas de alginato de sódio atuaram como barreiras ao vapor de água, diminuindo a perda de água das fatias de maçã. Preservaram também a textura e minimizaram o escurecimento do produto. Segundo os autores, o uso de coberturas comestíveis para a preservação de frutas minimamente processadas é uma tecnologia promissora, pois pode manter a qualidade do produto final e aumentar sua vida útil.

3.4.1. Coberturas à base de Fécula de mandioca

A mandioca (*Manihot esculenta* crantz) constitui uma das principais explorações agrícolas do mundo, com uma produção superior a 240 milhões de toneladas. A Tailândia é o maior produtor mundial da raiz, apesar do baixo nível tecnológico e da grande incidência de pragas e doenças, contabilizando uma produção de 30 milhões de toneladas. O Brasil é o segundo maior produtor mundial de mandioca, com uma produção superior a 26 milhões de toneladas em 2009 (FAOSTAT, 2011).

Cultivada em todas as regiões do país, tem papel importante na alimentação humana e animal, bem como matéria-prima para inúmeros produtos industriais e na geração de emprego e de renda. Estima-se que a atividade mandioqueira proporcione receita bruta anual equivalente a US\$ 2,5 bilhões e que as produções de farinha e fécula sejam responsáveis por receitas equivalentes a US\$ 600 milhões e US\$ 150 milhões, respectivamente (FUKUDA; OTSUBO, 2011). Devido ao baixo custo da matéria-prima (US\$ 0,85/kg), a fécula de mandioca apresenta menor preço quando comparada ao amido de milho e batata.

O amido ou fécula de mandioca é constituído, estruturalmente, por dois tipos de

moléculas: a amilose (17%) e a amilopectina (83%), podendo ser usado na composição de filmes sem tratamentos prévios (BANGYEKAN; AHT-ONG; SRIKULKIT, 2006). Os grânulos da fécula de mandioca apresentam diâmetros semelhantes aos do amido de milho e trigo, mas são morfologicamente diferentes destes. A fécula apresenta menor teor de amilose e temperatura de gelatinização mais baixa quando comparada aos amidos de milho, trigo e batata. Assim, o amido de mandioca apresenta géis mais fracos, pouco consistentes, porém muito viscosos e transparentes (FRANCO et al., 2002). A estrutura química da amilose e da amilopectina, bem como o formato e tamanho dos grânulos de fécula de mandioca são apresentados na Figura 3.2.

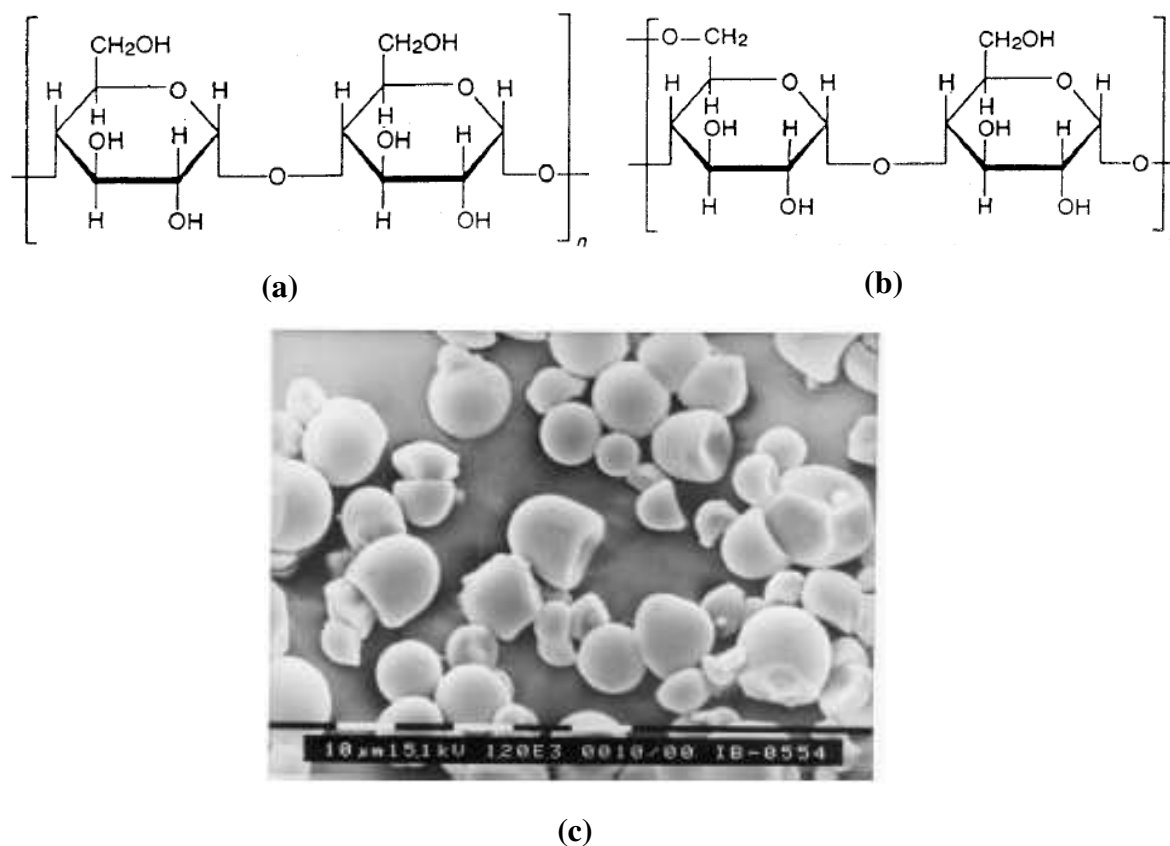


Figura 3.2. Estrutura química da amilose (a) e amilopectina (b) e morfologia dos grânulos de fécula de mandioca (c) obtidos através de microscopia eletrônica de varredura. (Fontes: Mohanty; Misra e Hinrichsen, 2000 e Franco et al., 2002).

Filmes e coberturas de amido são utilizados em diversas aplicações da área alimentícia e farmacêutica. As películas à base de amido são isotrópicas, inodoras, insípidas, incolores, atóxicas, biodegradáveis, nutritivas, seguras, econômicas e possuem

baixa permeabilidade ao oxigênio (PARETA; EDIRISINGHE, 2006).

Apesar das coberturas de amido apresentarem uma alta seletividade aos gases, elas possuem alta permeabilidade ao vapor de água, podendo influenciar a perda de peso dos produtos (RIBEIRO et al., 2007). Segundo Muller, Yamashita e Laurindo (2008), a permeabilidade ao vapor de água de filmes e coberturas à base de fécula de mandioca é proporcional aos valores de umidade relativa do ambiente e aumenta com a concentração de plasticizante.

A película de fécula de mandioca pode ser obtida através da gelatinização do amido, que ocorre acima de 70 °C, com excesso de água. O aumento da temperatura faz com que ocorra o rompimento da estrutura do grânulo, extravasando os seus constituintes que se transformam em substâncias gelatinosas, originando o gel de amido. A fécula gelatinizada que se obtém, quando resfriada, forma películas devido às suas propriedades de retrogradação (FONTES, 2005).

Há poucos estudos sobre a utilização de revestimentos comestíveis à base de fécula de mandioca em produtos minimamente processados. Em abacaxi cortado em pedaços, coberturas de fécula de mandioca a 1, 2 e 3% não apresentaram diferenças significativas de sólidos solúveis, acidez, pH, perda de massa e textura em relação ao tratamento sem cobertura durante armazenamento de 7 dias (VIEIRA; VIEITES; EVANGELISTA, 2000). Porém, Viana et al. (2009) relataram que o uso de coberturas à base de fécula de mandioca manteve as propriedades mecânicas, os parâmetros de cor e não alterou a composição química de abacaxis 'Pérola' durante 8 dias a 7 °C. Bierhals, Chiumarelli e Hubinger (2011) verificaram que a aplicação de coberturas elaboradas com 2% de fécula de mandioca em rodela de abacaxis 'Pérola' tratadas com ácido cítrico e ascórbico, contendo ou não lactato de cálcio, foram eficientes na redução da perda de peso e de suco, além de manter as propriedades mecânicas durante 7 dias de estocagem a 5 °C.

Segundo Fontes (2005), o uso de coberturas de fécula de mandioca, de dextrina e de alginato de sódio proporcionou redução média de 38% na taxa respiratória e mais de 50% na produção de etileno de maçãs minimamente processadas em relação ao tratamento controle.

Em fatias de manga minimamente processadas, o tratamento com cobertura de fécula de mandioca associada à imersão em solução contendo 0,5% de ácido cítrico

promoveu redução de 41% da taxa respiratória em relação ao produto sem tratamento, além de ser eficiente na manutenção das propriedades mecânicas e na prevenção do escurecimento enzimático das fatias (CHIUMARELLI et al., 2010).

A aplicação de cobertura comestível à base de fécula de mandioca, com e sem adição de agente antimicrobiano sorbato de potássio, em morangos minimamente processados reduziu a atividade respiratória do produto sem alterar seus atributos sensoriais, resultando em uma vida útil de 12 dias (GARCIA et al., 2010).

3.4.2. Coberturas à base de Cera de Carnaúba

A cera de carnaúba é um produto natural, reconhecida como substância segura ao consumo humano (FDA, 2011), consistindo basicamente de ésteres e ácidos graxos (80-85%), de alto peso molecular, obtida pelo processamento do pó retirado das folhas da palmeira de carnaúba (*Copernicia cerifera*). Além de ésteres e ácidos graxos, a cera de carnaúba também possui quantidade considerável de diésteres e hidróxi-ésteres, responsáveis pelas propriedades de formação de pasta e pela capacidade de formar microemulsões, e ácido cinâmico, que possui propriedades antioxidantes e antifúngicas (BOWER, 2006; PARISH; LI; BELL, 2008).

Andreotti et al. (2006), utilizando cromatografia gasosa e espectrometria de massa, identificaram 36 compostos na cera de carnaúba, entre ácidos monocarboxílicos, hidroxiácidos, alcoóis e dióis. Os componentes mais abundantes encontrados foram o ácido tetracosanóico (ou linocérico) na fração ácida e o dotriacontanol na fração neutra. Segundo Regert, Langlois e Colinart (2005), a cera de carnaúba foi a cera vegetal mais complexa analisada pelos autores, sendo composta por baixa quantidade de ácido palmítico e esteárico, que contém alcoóis livres pares (C32 principalmente) e por ésteres de cadeia muito longa (C56 é o composto majoritário). Devido à sua composição química, sendo o comprimento médio da cadeia de 50 átomos de carbono, a cera de carnaúba possui temperatura de fusão de 85 °C, muito superior à de outras ceras vegetais e animais (BASSON; REYNHARDT, 1988). Em consequência, apesar de possuir baixa permeabilidade ao vapor de água, sua grande hidrofobicidade pode ser problemática quando esta cera é adicionada em meios aquosos, visto que não proporciona uma dispersão adequada neste meio (RHIM; SHELLHAMMER, 2005).

A carnaúba cresce no nordeste do Brasil, países adjacentes da América do Sul, Sri Lanka e África Equatorial. Porém, devido às temporadas de chuvas irregulares, o único local onde as folhas da palmeira de carnaúba podem produzir cera em escala econômica a nível industrial é o nordeste brasileiro (BOWER, 2006). Em 2006, foram produzidas 18 mil toneladas de cera, sendo exportadas 15 mil toneladas, movimentando cerca de US\$ 38 milhões (ABIFINA, 2011).

As folhas que contêm a cera são cortadas no período que varia de setembro a março. A coloração e o tipo de cera dependem da idade das folhas, bem como da forma como as mesmas são manuseadas no processo de extração da cera, sendo comercializada em cinco categorias: prima 1 ou filtrada amarela; média 2 ou filtrada extra gorda; clara 3 ou filtrada gorda; bruna 4 ou filtrada cinza; negra 5 ou centrifugada cinza (PONTES, 2011; BRASIL, 2004).

O produto é usado em todo o mundo em diversas indústrias, tais como de: cera para polimento; papel e embalagens; tintas de impressão, automotivas e vernizes; cosméticos; alimentícia e farmacêutica (PARISH; LI; BELL, 2008).

A cera de carnaúba é permitida como ingrediente em produto processado rotulado como “orgânico”, segundo a legislação vigente nos Estados Unidos (USDA, 2008) e em aprovação no Brasil (BRASIL, 2008). A Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA, através da resolução nº. 123, de 19 de junho de 2001, permite a adição de cera de carnaúba em embalagens destinadas a entrar em contato com alimentos ou matérias-primas para alimentos (BRASIL, 2001).

Segundo Lin e Zhao (2007), ceras naturais, como a de carnaúba, têm sido comercialmente aplicadas como coberturas protetoras em frutos e hortaliças intactas desde 1930, com o propósito de evitar a perda de umidade, reduzir a abrasão durante o transporte e manuseio e controlar as trocas gasosas entre o produto e o ambiente. Como revestimento comestível, a cera de carnaúba se mostrou eficiente na manutenção dos parâmetros de qualidade de frutos inteiros, como maracujás-amarelos (MOTA, 1999), goiabas (JACOMINO et al., 2003; OJEDA, 2001), mangas (HOA et al., 2002) e tomates (CHIUMARELLI; FERREIRA, 2006). A cera reduziu a perda de peso e promoveu um menor índice de podridões, prolongando a vida útil dos produtos estudados.

Há muito poucos estudos sobre a aplicação de coberturas contendo cera de carnaúba

em produtos minimamente processados. Coberturas compostas preparadas com proteínas do soro e cera de carnaúba minimizaram o escurecimento enzimático em fatias de maçãs (PÉREZ-GAGO et al., 2005).

3.4.3. Coberturas Comestíveis Compostas

Filmes e coberturas compostas visam associar lipídios e polissacarídeos ou proteínas para melhorar suas propriedades de barreira. Os polissacarídeos e as proteínas promovem a integridade da película, formando uma matriz para os lipídios, enquanto estes formam uma barreira à umidade (PÉREZ-GAGO; KROCHTA, 2005).

Os sistemas compostos podem ser formados através da aplicação da camada lipídica sobre uma película à base de polissacarídeo ou proteína previamente formada, resultando em um recobrimento bicamada. Porém, a formação de uma emulsão lipídio-polissacarídeo ou proteína é mais utilizada, devido à sua maior praticidade. A técnica de emulsão compreende a dispersão do lipídio na solução contendo polissacarídeo ou proteína, e a emulsão formada pode ser estável ou não. Caso a emulsão não seja estável, há separação de fases durante a secagem da película, também formando um recobrimento bicamada. Na emulsão estável, o lipídio está uniformemente disperso na matriz (PÉREZ-GAGO; KROCHTA, 2005; LIN; ZHAO, 2007).

As propriedades mecânicas e de barreira das coberturas compostas são afetadas pela composição e distribuição das substâncias hidrofóbicas na matriz. Geralmente, coberturas bicamadas são barreiras ao vapor de água mais efetivas que as coberturas emulsionadas, pois apresentam uma fase hidrofóbica contínua na matriz. As coberturas emulsionadas são consideradas menos eficientes que as bicamadas, devido à distribuição heterogênea dos lipídios. Porém, as coberturas emulsionadas são aplicadas em uma única etapa e à temperatura ambiente, além de apresentar melhor resistência mecânica (QUEZADA-GALLO et al., 2000; VARGAS et al., 2008).

Geralmente, ácidos graxos são utilizados na fase lipídica para a elaboração das coberturas compostas. Os ácidos graxos são ácidos monocarboxílicos alifáticos, que podem ser liberados por hidrólise de gorduras naturais. Os ácidos esteárico (octadenóico) e palmítico (hexadecanóico) são ácidos graxos saturados de cadeia longa, compostos por uma cadeia carbônica com 18 e 16 átomos, respectivamente (O'KEEFE, 2008). Em coberturas

compostas, estes ácidos graxos podem ser utilizados como único componente da fase lipídica ou associados a outros ácidos graxos, óleos e ceras, visando melhorar as propriedades de barreira ao vapor de água ou facilitar a manipulação dos componentes com alta temperatura de fusão. A Figura 3.3 mostra a estrutura química dos ácidos palmítico e esteárico.

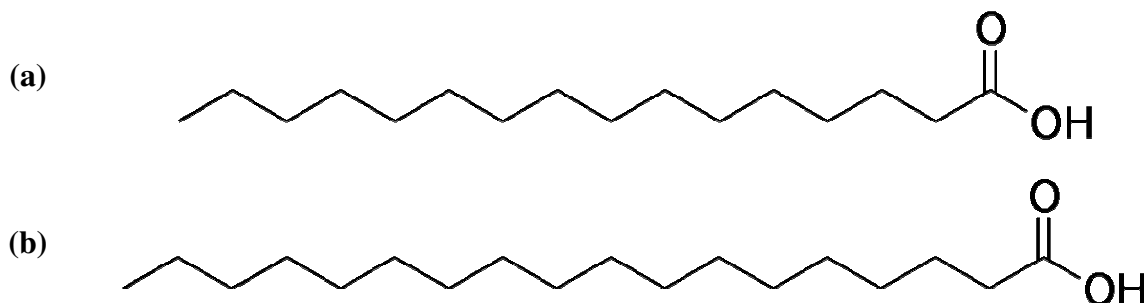


Figura 3.3. Estrutura química do ácido palmítico (a) e do ácido esteárico (b). (Fonte: O’Keefe, 2008).

Coberturas compostas de glúten de trigo e lipídios (cera de abelha, ácido esteárico e ácido palmítico) foram eficientes na preservação da textura e na redução da perda de peso de morangos (TANADA-PALMU; GROSSO, 2005). Em pêssegos ‘Biuti’ inteiros, a aplicação de microemulsão de fécula de mandioca com cera de abelha proporcionou uma menor perda de água dos frutos quando comparados às amostras sem cobertura (OLIVEIRA; CEREDA, 2003). Coberturas emulsionadas elaboradas com goma de algaroba (*Prosopis juliflora*) e cera de candelila reduziram a perda de peso de limas da pérsia e proporcionaram um brilho atrativo ao produto (BOSQUEZ-MOLINA; GUERRERO-LEGARRETA; VERNON-CARTER, 2003).

3.4.4. Plasticizantes

Os plasticizantes são utilizados para aumentar a flexibilidade de filmes e coberturas, mas afetam a permeabilidade ao vapor de água e aos gases, já que são substâncias muito hidrofílicas e higroscópicas em sua maioria (SOTHORNVIT; KROCHTA, 2001). Como possuem baixo peso molecular, modificam as interações entre as macromoléculas, aumentando a mobilidade das cadeias poliméricas e reduzindo a temperatura de transição vítrea do sistema (KROCHTA, 2002). O tipo e a concentração de plasticizante afetam as

propriedades de barreira ao vapor de água de filmes à base de amido.

Os plasticizantes mais utilizados em filmes e coberturas comestíveis são o glicerol, o sorbitol e a sacarose (HAN; GENNADIOS, 2005; COLLA, 2004; KROCHTA, 2002).

O glicerol ou propano-1,2,3-triol (Figura 3.4) é um composto orgânico pertencente ao grupo álcool, cuja fórmula química é $C_3H_5(OH)_3$. É líquido à temperatura ambiente (25 °C), higroscópico, inodoro, viscoso, de sabor adocicado e completamente solúvel em água e álcool. Possui peso molecular de 92 g/mol, índice de refração igual a 1,472, densidade de 1,256 g/cm³ e seu ponto de ebulição é 290 °C (MARTIN; RICHTER, 2011). O termo glicerina refere-se ao produto na forma comercial, com pureza acima de 95%. É reconhecido como seguro para consumo humano (GRAS) desde 1959, sendo considerado um aditivo alimentício, pertencente à classe dos espessantes, estabilizadores, gelificantes e emulsificantes (MORRISON, 2007).

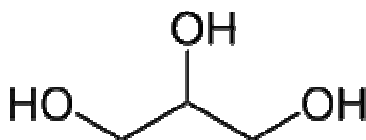


Figura 3.4. Estrutura química do glicerol. (Fonte: Martin e Richter, 2011).

A interação entre os constituintes das coberturas comestíveis e o plasticizante interfere nas propriedades de barreira das películas, podendo resultar em estruturas coesas e com baixa permeabilidade aos gases e ao vapor de água, ou estruturas altamente hidrofílicas, como ocorre em muitas coberturas à base de polissacarídeos. Segundo Garcia, Martino e Zaritzky (1998), a adição de glicerol ou sorbitol em coberturas à base de amido de milho melhorou as propriedades mecânicas, retardou as mudanças de coloração e reduziu a perda de peso de morangos. Entretanto, as películas contendo sorbitol foram consideradas mais eficientes, apresentando menor permeabilidade ao vapor de água quando comparadas às películas com glicerol. Mishra et al. (2010) verificaram que a adição de glicerol à coberturas de concentrado protéico de soro de leite aplicadas em goiabas reduziu a permeabilidade ao vapor de água, mas o mesmo comportamento não foi observado em coberturas à base de carboximetil celulose.

3.5. Caracterização de coberturas comestíveis

As coberturas comestíveis podem estender a vida útil de frutas e hortaliças minimamente processadas, mantendo sua qualidade física, química e nutricional. Porém, a eficiência e a funcionalidade de cada revestimento comestível dependem de suas propriedades físico-químicas e de barreira, as quais estão intimamente ligadas ao arranjo molecular dos diferentes componentes das coberturas. Essas propriedades também podem ser afetadas pela umidade da superfície vegetal em estudo, indicando que a caracterização das coberturas deve ser realizada após sua aplicação em frutas e hortaliças (VARGAS et al., 2008).

A caracterização das coberturas comestíveis compreende a determinação da espessura, resistência ao vapor de água, permeabilidade aos gases, cor e brilho, aspectos sensoriais e propriedades mecânicas. Entretanto, algumas destas análises são de difícil execução.

3.5.1. Espessura

A espessura de filmes pode ser facilmente medida através de um micrômetro, mas a de coberturas após a aplicação em frutas e hortaliças não é trivial. Villalobos, Hernandez-Muñoz e Chiralt (2006) e Vargas et al. (2006) propuseram um método de estimativa da espessura das coberturas após a aplicação, utilizando a densidade superficial de sólidos (DSS), calculada através da Equação 3.1.

$$DSS = \frac{X_s \cdot M_{ca}}{A_s} \quad [3.1]$$

Onde X_s é a massa da fração de sólidos da solução filmogênica, M_{ca} é a massa de cobertura aderida à superfície vegetal e A_s é a área da amostra.

Outra técnica que pode ser utilizada para a medida da espessura das coberturas é a espectroscopia elipsométrica, empregada na caracterização de filmes e estruturas multicamadas. Este método gera um modelo matemático durante a análise do filme, comparando-o a diferentes comprimentos de onda para obter a espessura e índice de refração da película. Outras técnicas de microscopia podem ser utilizadas para determinação da espessura, rugosidade e topografia das coberturas aplicadas em produtos minimamente processados, como o confocal, microscopia eletrônica de varredura e

microscopia de força atômica (VARGAS et al., 2008).

3.5.2. Resistência ao vapor de água

A barreira ao vapor de água oferecida pelas coberturas comestíveis pode ser alterada devido à alta umidade da superfície vegetal recoberta. Assim, a resistência ao vapor de água (RVA) de coberturas aplicadas sobre frutas e hortaliças tem sido determinada em vários estudos, sendo obtida através do monitoramento da perda de peso das amostras sob temperatura e umidade relativa controladas, e expressa pela Equação 3.2 (AVENA-BUSTILLOS et al., 1994; GARCIA; MARTINO; ZARITZKY, 1998; ROJAS-GRAU et al., 2007, TAPIA et al., 2008, GARCIA et al., 2010).

$$RVA = \frac{\left(a_w - \frac{\%UR}{100}\right) \cdot P_{va}}{R \cdot T} \times \frac{A}{J} \quad [3.2]$$

Onde J é a inclinação da curva perda de peso em condições estacionárias ($\text{g s}^{-1} \text{cm}^{-2}$), A é a área exposta da amostra (cm^2), a_w é a atividade de água das amostras, P_{va} é a pressão de vapor de água na saturação (mmHg), T é a temperatura absoluta (K) e R é a constante universal dos gases ($3464,629 \text{ mmHg cm}^3 \text{ K}^{-1} \text{ g}^{-1}$).

As propriedades de barreira ao vapor de água também podem ser determinadas indiretamente, através do método gravimétrico da ASTM e cálculo da permeabilidade ao vapor de água de filmes elaborados com as soluções de coberturas (MCHUGH; KROCHTA, 1994; GARCIA; MARTINO; ZARITZKY, 1998; AVENA-BUSTILLOS et al., 2006; VILLALOBOS; HERNANDEZ-MUÑOZ; CHIRALT, 2006). Entretanto, Vargas et al. (2008) salientam que os valores obtidos através desta metodologia são úteis apenas para comparar diferentes formulações, uma vez que suas propriedades de permeabilidade podem ser alteradas quando são aplicadas em uma superfície vegetal. Assim, recomenda-se que a determinação da resistência ao vapor de água de coberturas seja feita na fruta ou hortaliça revestida.

3.5.3. Permeabilidade aos gases

A permeabilidade ao oxigênio, gás carbônico, etanol e acetaldeído das coberturas comestíveis pode ser avaliada através da determinação da composição da atmosfera interna das frutas e hortaliças revestidas. A atmosfera interna de frutas e hortaliças com coberturas

geralmente é medida pela retirada de alíquotas de gás da parte central das amostras vegetais com o auxílio de uma seringa e análise em cromatógrafo gasoso (CHEN; NUSSINOVITCH, 2001; VARGAS et al., 2008). As alíquotas de gás também podem ser retiradas através da aplicação de vácuo nas amostras vegetais submersas em solução salina (AVENA-BUSTILLOS et al. 1994).

As mudanças na composição interna de frutas e hortaliças com coberturas comestíveis também podem ser determinadas através de sua taxa de respiração. Nesta metodologia, as amostras são armazenadas em um recipiente de vidro hermeticamente fechado e alíquotas de gás são retiradas do espaço livre após determinado tempo, analisando o teor de CO₂ e O₂ através de cromatografia gasosa ou equipamentos específicos para este tipo de determinação (LEE et al., 2003; MAFTOONAZAD; RAMASWAMY, 2005; GARCIA et al., 2010).

3.5.4. Coloração e análise sensorial

A cor, brilho e opacidade das coberturas comestíveis podem afetar a aparência do produto minimamente processado, influenciando na decisão de compra dos consumidores. As mudanças na coloração das frutas e hortaliças ocasionadas pela aplicação de coberturas podem ser mensuradas através de colorímetros, que calculam os parâmetros cromáticos, tais como luminosidade, croma e tom (ou hue), a partir dos espectros de reflexão das amostras, considerando um sistema iluminante e um ângulo de observação (VARGAS et al., 2008).

A aplicação de coberturas pode alterar as propriedades de reflectância da fruta fresca, conferindo mais brilho e aparência mais atrativa, como observado por Chiumarelli e Ferreira (2006) em tomates com coberturas à base de cera de carnaúba. Entretanto, Fontes (2005) observou que coberturas de alginato de sódio tornaram as fatias de maçãs menos atrativas e com aparência de fruta sobremadura, uma vez que estas apresentaram coloração mais escura, devido à cor âmbar da película.

As coberturas também podem promover alguma alteração na qualidade sensorial de produtos minimamente processados. Além da coloração da superfície das frutas e hortaliças, as coberturas podem alterar o sabor, o aroma e a textura. Assim, é interessante realizar uma avaliação sensorial dos produtos com coberturas, através de análises

descritivas ou testes de aceitação (HAN et al., 2005; VARGAS et al., 2008).

Garcia et al. (2010) e Chiumarelli et al. (2010) observaram que coberturas à base de fécula de mandioca não alteraram as características sensoriais de morangos e mangas minimamente processados, respectivamente. Porém, a incorporação de lipídios nas coberturas deve ser minuciosamente estudada em relação aos aspectos sensoriais do produto final, pois pode prejudicar a aparência do produto, deixando-o com coloração artificial ou oleoso (HAN et al., 2005; TANADA-PALMU; GROSSO, 2005).

3.5.5. Propriedades Mecânicas

Alterações na atmosfera interna das frutas e hortaliças com coberturas comestíveis implicam redução no metabolismo, refletindo, conseqüentemente, em suas propriedades mecânicas. Estas propriedades podem ser avaliadas através de ensaios de compressão realizados em um texturômetro (VARGAS et al., 2008).

A relação entre a redução da taxa respiratória de produtos minimamente processados e a manutenção das propriedades mecânicas foi observada em alguns estudos. Chiumarelli et al. (2010) relataram que fatias de manga com cobertura à base de fécula de mandioca apresentaram menores taxas respiratórias e maiores tensões na ruptura após 15 dias quando comparadas ao tratamento controle, comportamento também observado por Maftoonazad, Ramaswamy e Marcottte (2008) em pêssegos com películas de metilcelulose.

Entretanto, Garcia, Martino e Zaritzky (1998), Ribeiro et al. (2007) e Garcia et al. (2010) verificaram que morangos com coberturas elaboradas com diferentes tipos de amido apresentaram propriedades mecânicas sem diferença estatística em relação às amostras sem cobertura. Os distintos resultados encontrados para as propriedades mecânicas de frutas com diferentes tipos de películas mostram que há interação entre a superfície do produto e a cobertura, o que afeta grandemente as propriedades de barreira da película e, conseqüentemente, as características de textura do produto.

As propriedades mecânicas de coberturas comestíveis também podem ser avaliadas através de filmes formados com as soluções. Para correlacionar os valores obtidos nos ensaios de tração dos filmes à resistência mecânica das coberturas, Joshi, Kral e Topp (1989) propuseram o cálculo da *força de cobertura* através da razão entre a tensão na ruptura e o módulo de elasticidade dos filmes. Maiores valores de *força de cobertura*

indicam películas com melhor resistência mecânica, protegendo eficientemente o alimento (ALCANTARA; RUMSEY; KROCHTA, 1998; KAYSERIOGLU et al., 2003).

3.6. Atributos de qualidade de produtos minimamente processados

Segundo Aked (2002), aparência, textura, sabor e aroma são os atributos-chave para a aceitação dos produtos consumidos *in natura* ou processados. Mas as propriedades nutricionais e os aspectos de segurança do produto também são englobados quando se analisa a qualidade de alimentos.

Frutas e hortaliças minimamente processadas se deterioram mais rapidamente que os produtos inteiros, devido ao estresse mecânico decorrente do processamento. Assim, o processamento provoca alterações físicas e fisiológicas, acarretando perda de água, escurecimento enzimático ou perda de coloração, crescimento microbológico, perda de vitamina C e senescência causada pela contínua respiração e produção de etileno (BRECHT et al., 2007).

A aparência é um fator fundamental para os consumidores de produtos frescos. Os componentes vitais de qualidade visual incluem cor, uniformidade de cor, brilho e ausência de defeitos e doenças. A cor é um atributo considerado na compra de um alimento, sendo um forte indicador da qualidade alimentar e de maturação do produto. Outros aspectos da aparência, como o frescor e o turgor também influenciam a decisão de compra, uma vez que os produtos murchos ou com a superfície enrugada são rejeitados pelos consumidores (AKED, 2002; FERRARI, 2005). A aparência de frutas e hortaliças submetidas a algum tipo de processamento pode ser avaliada através de técnicas espectrométricas, como a medida de parâmetros de cor em colorímetros, e técnicas de análise de imagem, as quais podem detectar defeitos e mudanças na cor superficial (AKED, 2002; KADER, 2002).

A qualidade também inclui um complexo de propriedades texturais que não são facilmente mensuradas. Em frutas, é desejável tecido firme com algum grau de suavização. Entretanto, um grande amolecimento da polpa é indesejável, sendo sinal de senescência do produto (AKED, 2002). Assim, a textura também influencia fortemente a aceitação por parte dos consumidores. A textura dos alimentos vegetais tem sua base na estrutura celular e pode ser atribuída principalmente à integridade e composição da parede celular, como também à pressão de turgor gerada dentro das células por osmose (JACKMAN;

STANLEY, 1995). A firmeza dos produtos é, em muitos casos, um bom indicador das propriedades de textura, sendo facilmente mensurável. A avaliação da firmeza pode ser feita visualmente, identificando produtos murchos ou flácidos. A pressão manual leve aplicada em frutos é ainda um meio comum de avaliação da firmeza, embora altamente subjetiva. Avaliações mais precisas de firmeza podem ser feitas com o auxílio de um penetrômetro ou através de testes de compressão ou perfuração em máquina universal de ensaios (AKED, 2002; KADER, 2002; SAHIN; SUMNU, 2006).

O *flavor* é um complexo de componentes de gosto e aroma, e raramente pode ser avaliado pelos consumidores antes da compra. Porém, é decisivo para que a compra de um determinado produto ocorra novamente. Segundo Brecht et al. (2007), o sabor se refere à detecção de compostos não voláteis pela língua, enquanto o aroma é diretamente relacionado a compostos voláteis detectados no nariz. Os principais componentes de sabor em produtos frescos são doçura, acidez, adstringência e amargor. A doçura de algumas frutas pode aumentar durante a maturação, devido à conversão do amido em açúcar, como ocorre em maçãs, bananas, mangas e peras. Os níveis de açúcar de frutas não costumam cair durante o armazenamento e são frequentemente medidos para determinar se o produto tem maturidade necessária para a comercialização. Já os níveis de acidez geralmente diminuem durante o armazenamento. Sabores amargos podem se desenvolver em várias frutas e legumes, em determinadas condições de armazenamento, devido à distúrbios fisiológicos ou quando infectadas com determinados agentes patogênicos (AKED, 2002; BRECHT et al., 2007). Os componentes do sabor podem ser avaliados através da determinação de sólidos solúveis totais e acidez total titulável, enquanto os compostos voláteis do aroma podem ser identificados e quantificados através de cromatografia gasosa. Porém, a avaliação sensorial utilizando consumidores é a forma mais abrangente de avaliação da qualidade geral do produto (AKED, 2002; KADER, 2002).

A qualidade nutricional dos alimentos tem ganhado destaque nos tempos atuais. Frutas e hortaliças desempenham um papel importante como fontes de vitaminas (vitamina C, vitamina A, vitamina B6, tiamina, niacina), minerais e fibras alimentares, e o consumo regular destes alimentos tem efeito benéfico na saúde dos seres humanos, reduzindo o risco de ocorrência de doenças cancerígenas e coronarianas (KADER, 2002; BRECHT et al., 2007). Após a colheita, as perdas na qualidade nutricional, particularmente do teor de

vitamina C, podem ser substanciais e são reforçadas por danos físicos, longo período de armazenamento, altas temperaturas, baixa umidade relativa e injúria pelo frio (KADER, 2002).

A qualidade microbiológica dos produtos minimamente processados também é de extrema importância, uma vez que há uma grande incidência de patógenos emergentes neste tipo de alimento. O manuseio do produto durante o processamento favorece a contaminação por microorganismos e a liberação de exsudados celulares disponibiliza nutrientes para a atividade microbiana (VANETTI, 2007). Frutos que apresentam condições relativamente ácidas podem suprimir o crescimento bacteriano, mas sofrem contaminação por fungos (AKED, 2002). Novas técnicas de processamento e preservação têm criado rotas ecológicas alternativas para o crescimento microbiano. A incidência de patógenos entéricos, tais como a *Escherichia coli* e a *Salmonella* ssp., em produtos vegetais prontos para o consumo vem aumentando nos últimos anos (MARTIN-BELLOSO, 2007). Assim, a adoção das Boas Práticas de Produção (BPP) e do Programa de Análise de Perigos e Pontos Críticos de Controle (APPCC) é fundamental para a prevenção de contaminação microbiana em produtos minimamente processados.

IV. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Material

Matéria-prima

Foram utilizadas maçãs (*Malus domestica* Borkh), variedade ‘Gala’ provenientes de Santa Catarina (Figura 4.1), adquiridas nas Centrais de Abastecimento S.A. (CEASA, Campinas, Brasil). Frutas de tamanho uniforme ($120,59 \pm 5,24$ g), com 75% da superfície da casca com coloração vermelha, firmes (teste manual), teor de sólidos solúveis entre 10,0-11,5 °Brix e sem injúrias foram selecionadas para os experimentos.

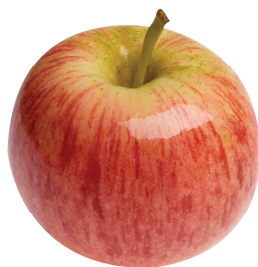


Figura 4.1. Maçã (*Malus domestica* Borkh) variedade ‘Gala’ utilizada neste trabalho.

Agente Sanitizante

Solução de ácido peracético Tsunami 100[®] (Ecolab Química Ltda, São Paulo, Brasil) foi utilizada para sanitização da matéria-prima. A concentração utilizada foi de 533 ppm do produto, o que equivale a 80 ppm de ácido peracético, conforme indicado pelo fabricante e empregado por Sasaki (2005) e Ferrari (2009). A solução sanitizante foi preparada com o produto e água destilada a 5 °C.

Agentes Antioxidantes

Foi utilizado 1% (p/p) de ácido cítrico anidro e 1,5% (p/p) de ácido ascórbico (Ecibra – Reagentes Analíticos, São Paulo, Brasil), a fim de reduzir o escurecimento enzimático das fatias de maçã (SANTOS; CHIUMARELLI; HUBINGER 2010). As amostras foram imersas na solução com agentes antioxidantes durante 2 minutos, sendo posteriormente aplicada as coberturas.

Cobertura Comestível

Os materiais utilizados para a elaboração das coberturas foram: fécula de mandioca fornecida pela empresa Pilão Amidos Ltda. (Guaíra, Brasil); cera de carnaúba filtrada clareada tipo 1 em escamas adquirida da Cresal Comércio e Representações Ltda. (São Paulo, Brasil), representante da Pontes Indústria de Ceras Ltda. (Fortaleza, Brasil); glicerol como agente plasticizante, ácido esteárico puro e ácido palmítico puro, fornecidos pela Ecibra Reagentes Analíticos (São Paulo, Brasil). As especificações técnicas da fécula de mandioca e cera de carnaúba são apresentadas no Anexo A.

Embalagem

Foram utilizadas bandejas de poliestireno expandido (EPS) nas dimensões 110 × 110 × 30 mm, recobertas com filme de policloreto de vinila esticável (PVC) de 20 µm da Goodyear (Americana, Brasil), com taxa de permeabilidade ao oxigênio (TPO) de $9,49 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ e taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) de $3,03 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (a 25 °C e 101,32 kPa). O filme de PVC foi perfurado (10 furos de 0,45 mm de diâmetro) para evitar formação de atmosfera modificada passiva.

4.2. Métodos

4.2.1. Caracterização da matéria-prima

A fécula de mandioca e a cera de carnaúba foram caracterizadas em relação ao teor de proteínas pelo método de Kjeldhal (960.52, AOAC, 1998), umidade por gravimetria, teor de lipídios pelo método de Bligh e Dyer, segundo metodologia descrita em Cecchi (2003) e cinzas segundo método 923.03 da AOAC (1998).

As características físico-químicas da maçã fresca foram avaliadas pelas medidas de massa, diâmetro, comprimento, pH, sólidos solúveis, umidade, acidez titulável, açúcares redutores e totais, sólidos totais, fibras, proteínas, cinzas, vitamina C (AOAC, 1998), lipídios pelo método de Bligh e Dyer (CECCHI, 2003) e atividade de água através de leitura direta à temperatura de 25 °C, em equipamento Aqualab (modelo Series 3 TE, Decagon Devices Inc, Pullman, EUA).

4.2.2. Etapa de seleção das variáveis

Foram realizados dois delineamentos Plackett-Burman, um para cera de carnaúba e ácido esteárico e outro para cera de carnaúba e ácido palmítico, compostos por 12 ensaios e três repetições do ponto central, totalizando 15 tratamentos para cada ácido graxo, visando avaliar o efeito das variáveis porcentagem de fécula de mandioca, porcentagem de glicerol, razão entre cera de carnaúba e ácido graxo, velocidade e tempo de emulsificação sobre algumas propriedades das coberturas (Tabelas 4.1 e 4.2). As concentrações de fécula de mandioca, glicerol e componentes lipídicos, bem como a velocidade e tempo de emulsificação foram escolhidas com base na literatura (PÉREZ-GAGO; KROCHTA, 2001; BOSQUEZ-MOLINA; GUERRERO-LEGARRETA; VERNON-CARTER, 2003; COLA, 2004; FONTES, 2005; CONFORTI; TOTTY, 2007; CHIUMARELLI, 2008). A concentração de lipídios utilizada neste trabalho foi de 1 g de cera: ácido graxo em 100 g de suspensão, visando reduzir o sabor residual no produto final. Foram observadas as respostas estabilidade à cremeação das soluções, tamanho médio das gotas lipídicas das soluções, propriedade de barreira aos gases das coberturas através da determinação da taxa de respiração de fatias de maçãs com as películas e resistência ao vapor de água da cobertura colocada sobre cilindros de maçã. O fluxograma apresentado na Figura 4.2 mostra como foi realizado o planejamento experimental Plackett-Burman, indicando as variáveis utilizadas para a preparação das coberturas emulsionadas, bem como as análises realizadas.

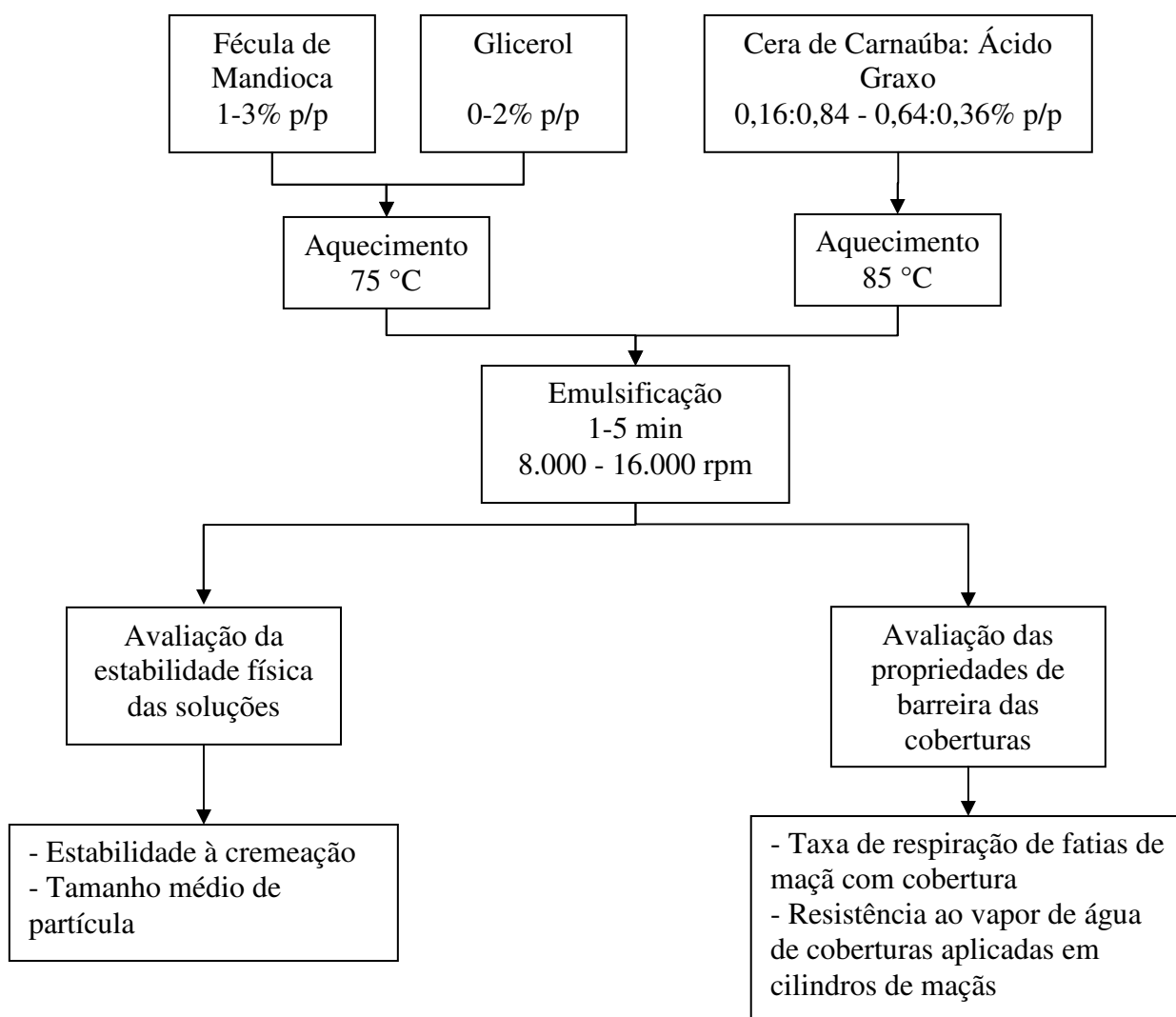


Figura 4.2. Diagrama de fluxo das etapas dos delineamentos Plackett-Burman utilizados na elaboração de coberturas compostas de fécula de mandioca, cera de carnaúba e ácidos graxos (ácido esteárico e palmítico).

Tabela 4.1. Variáveis independentes e valores codificados e reais dos níveis utilizados no delineamento Plackett-Burman.

Variáveis Independentes	Níveis		
	-1	0	1
Fécula de mandioca (g/ 100 g suspensão)	1	2	3
Glicerol (g/ 100 g suspensão)	0	1	2
Cera de carnaúba : Ácido Graxo (g/ 100 g suspensão)	0,16:0,84	0,40:0,60	0,64:0,36
Velocidade (rpm)	8000	12000	16000
Tempo (min)	1	3	5

Tabela 4.2. Planejamento Plackett-Burman com valores codificados para cada ensaio.

Ensaio	Fécula	Glicerol	Cera de Carnaúba : Ácido Graxo	Velocidade	Tempo
1	+1	-1	+1	-1	-1
2	+1	+1	-1	+1	-1
3	-1	+1	+1	-1	+1
4	+1	-1	+1	+1	-1
5	+1	+1	-1	+1	+1
6	+1	+1	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1	+1	-1
8	-1	-1	+1	+1	+1
9	-1	-1	-1	+1	+1
10	+1	-1	-1	-1	+1
11	-1	+1	-1	-1	-1
12	-1	-1	-1	-1	-1
13 ©	0	0	0	0	0
14 ©	0	0	0	0	0
15 ©	0	0	0	0	0

© = Ponto central

4.2.2.1. Preparação das coberturas

A fase rica em polissacarídeo foi preparada com fécula de mandioca (1-3% p/p) dispersa em água destilada. A solução foi aquecida a 75 °C sob agitação constante. O glicerol (0-2% p/p) foi adicionado após a gelatinização da fécula. Paralelamente, uma mistura de cera de carnaúba (ponto de fusão entre 78 °C e 85 °C) e ácido esteárico ou palmítico (ponto de fusão 69,6 °C e 62,9 °C, respectivamente), cuja razão está em um intervalo de 0,16:0,84 a 0,64:0,36% p/p, foi aquecida a 85 °C. Esta mistura visa reduzir o ponto de fusão da cera, permitindo que a suspensão seja aquecida a 75 °C. A suspensão de fécula de mandioca foi adicionada aos poucos à mistura cera-ácido graxo após sua completa fusão, sendo emulsificada através de um homogeneizador modelo MA 102 (Marconi Equipamentos para Laboratórios Ltda., Piracicaba, Brasil) a velocidades de 8.000, 12.000 e 16.000 rpm durante 1, 3 ou 5 minutos. Após a homogeneização, as soluções foram resfriadas em banho de gelo até atingirem a temperatura ambiente.

4.2.2.2. Avaliação da estabilidade física de sistemas emulsionados para coberturas em produtos minimamente processados

A estabilidade física das emulsões preparadas segundo o Item 4.2.2 foi avaliada através do índice de cremeação e do tamanho médio das gotas da emulsão. A estabilidade de sistemas emulsionados influencia grandemente as propriedades de barreira das coberturas formadas a partir dessas soluções.

Avaliação da estabilidade à cremeação

Após o preparo das soluções das coberturas, conforme descrito no Item 4.2.2 e formulações da Tabela 4.2, alíquotas de 25 mL de cada amostra foram transferidas para provetas de vidro graduadas (diâmetro interno = 17 mm, altura = 110 mm), seladas e estocadas a temperatura ambiente por uma semana, quantificando o volume da fase aquosa diariamente. Quando houve separação de fases, a estabilidade das soluções foi medida através do índice de cremeação (IC), que correlaciona a altura da fase superior (H) durante a estocagem com a altura inicial (H_0), como apresentado na equação 4.1 (PERRECHIL, 2008).

$$IC(\%) = \frac{H}{H_0} \cdot 100 \quad [4.1]$$

Tamanho médio de partícula

O tamanho médio de partícula das soluções emulsionadas, preparadas conforme descrito no item 4.2.2 e com as formulações apresentadas na Tabela 4.2, foi avaliado através de microscopia óptica. Uma pequena quantidade das amostras foi colocada em lâminas, as quais foram cobertas com lamínulas e observadas em um microscópio óptico Carl Zeiss (modelo Axio Scope A1, Gottingen, Alemanha) com aumentos de 10x, 40x e 100x. Cerca de 10 imagens de cada amostra foram obtidas e analisadas através do programa de análise de imagens Image J 1.36b (National Institutes of Health - <http://rsb.info.nih.gov/ij/>). Após a conversão da escala de pixels para micrômetros, cerca de 500 partículas de cada amostra foram mensuradas em relação ao seu diâmetro. Considerando que as gotas de material lipídico são esféricas, o diâmetro médio superficial das gotas (D_{32}) foi calculado através da equação 4.2 (MCCLEMENTS, 2007).

$$D_{32} = \frac{\sum n_i \cdot d_i^3}{\sum n_i \cdot d_i^2} \quad [4.2]$$

onde n_i é o número de gotas com diâmetro d_i .

4.2.2.3. Avaliação das propriedades de barreira das coberturas

Segundo Vargas et al. (2008), as propriedades de barreira à umidade e aos gases de coberturas comestíveis podem ser avaliadas através do cálculo da resistência ao vapor de água e da determinação da taxa respiratória do produto com a película, respectivamente. A espessura das coberturas influencia essas propriedades de barreira e pode ser estimada através da densidade superficial de sólidos.

Densidade Superficial de Sólidos

A estimativa da espessura das coberturas formuladas segundo o delineamento Plackett-Burman (Tabela 4.2) foi realizada segundo a metodologia proposta por Villalobos, Hernandez-Muñoz e Chiralt (2006) e Vargas et al. (2006). Foram utilizados cilindros de maçã com aproximadamente 2,0 cm de diâmetro e 0,5 cm de altura, totalizando uma área

superficial de 9,42 cm². Os cilindros de maçã foram pesados e imersos nas diferentes emulsões por 2 minutos, sendo dispostos em bandejas teladas para drenagem do excesso de cobertura. As amostras foram novamente pesadas e a densidade superficial de sólidos (DSS) das coberturas foi calculada através da Equação 4.3.

$$DSS = \frac{X_s \cdot M_{ca}}{A_s} \quad (\text{g cm}^{-2}) \quad [4.3]$$

Onde X_s é a massa da fração de sólidos da solução filmogênica (%), M_{ca} é a massa de cobertura aderida à superfície vegetal (g) e A_s é a área da amostra (cm²).

Taxa de Respiração

Para avaliar as propriedades de barreira aos gases, foi determinada a taxa respiratória de fatias de maçã com as coberturas formuladas segundo o delineamento Plackett-Burman (Tabela 4.2) pelo método estático (Figura 4.3 (a)). Fatias de maçã com as dimensões apresentadas na Figura 4.3 (b) foram imersas durante 2 minutos nas diferentes emulsões e dispostas em bandejas teladas por uma hora a temperatura ambiente (18 ± 2 °C) para secagem das coberturas. O método para determinação da taxa respiratória consiste no acondicionamento de, aproximadamente, 50 g de amostra em recipientes herméticos de 180 ml, com septo de silicone na tampa (Figura 4.3 (a)), para retirada de alíquotas de gás do espaço livre do frasco com auxílio de uma agulha acoplada ao equipamento O₂/CO₂ Dual Space Analyser, modelo PAC CHECK 325 (Mocon, Minneapolis, EUA). A coleta foi realizada após os recipientes permanecerem 1 hora a 5 °C, sendo medidos a produção de CO₂ e o consumo de O₂ (GARCIA, 2009; BIERHALS, 2010). Foram realizadas medidas em triplicata para cada tratamento.

Resistência ao vapor de água

A determinação da resistência ao vapor de água das coberturas, formuladas segundo o planejamento Plackett-Burman (Tabela 4.2), foi realizada segundo a metodologia utilizada por Avena-Bustillos et al. (1994), baseada em uma modificação na equação da primeira lei de Fick, proposta por Ben-Yehoshua, Burg e Young (1985). Cilindros de maçã de 2,5 cm de diâmetro e 1,0 cm de espessura (Figura 4.4 (a)) foram utilizados para aplicação das coberturas preparadas conforme descrito no item 4.2.2 e com as formulações

mostradas na Tabela 4.2. A área superficial (área exposta) foi de 12,76 cm², uma vez que apenas as partes superior e lateral da amostra foram consideradas. Os cilindros de maçã foram imersos durante 2 minutos nas diferentes emulsões e dispostos em bandejas teladas por uma hora a temperatura ambiente (18 ± 2 °C) para secagem das coberturas.

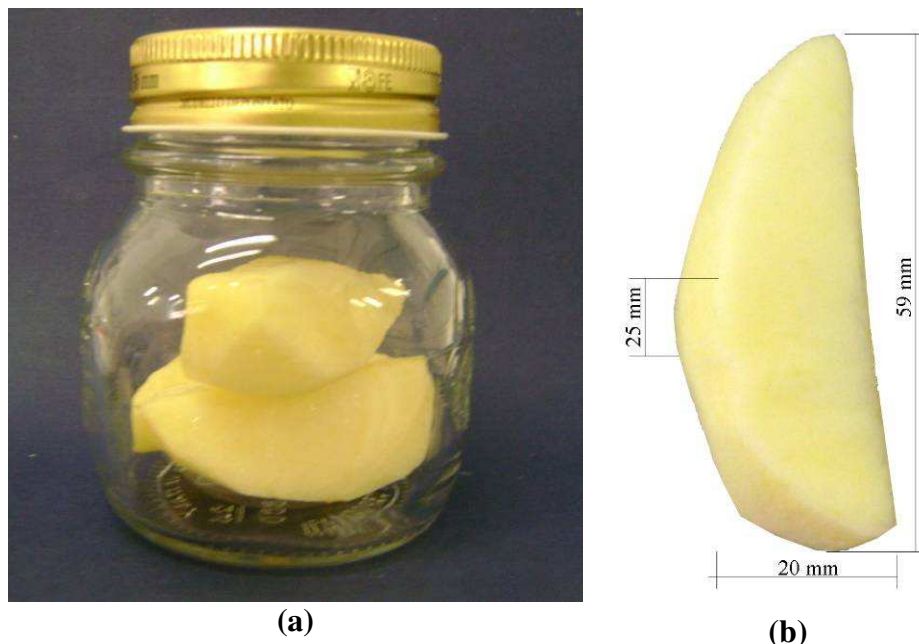


Figura 4.3. Recipiente hermético (a) utilizado para o acondicionamento das amostras para determinação da taxa respiratória e dimensões das fatias de maçã com cobertura (b).

Este método consiste em se determinar o fluxo de vapor de água (FV) pela perda de água das amostras em função do tempo por unidade de área. Assim, as amostras foram acondicionadas por 24 horas em dessecadores contendo solução 0,6 M NaCl (Figura 4.4 (b)), o que proporcionou um ambiente com umidade relativa de 98% à temperatura ambiente (20 ± 1 °C). Após 24 horas, os cilindros com cobertura foram colocados sobre suportes, pesados e transferidos para outro dessecador com solução saturada de MgCl₂.6H₂O (Figura 4.4 (c)), a uma umidade relativa de 33,4% e temperatura de 20 ± 1 °C. As amostras foram pesadas em intervalos regulares de tempo, durante 30 h, permitindo a determinação do fluxo de vapor de água através da Equação 4.4.

$$FV = \left(\frac{dP}{dt} \right) \cdot \left(\frac{1}{A} \right) \quad (\text{g s}^{-1} \text{ cm}^{-2}) \quad [4.4]$$

onde: (dP/ dt) = perda de água em função do tempo (g s⁻¹) e A = área exposta (cm²).

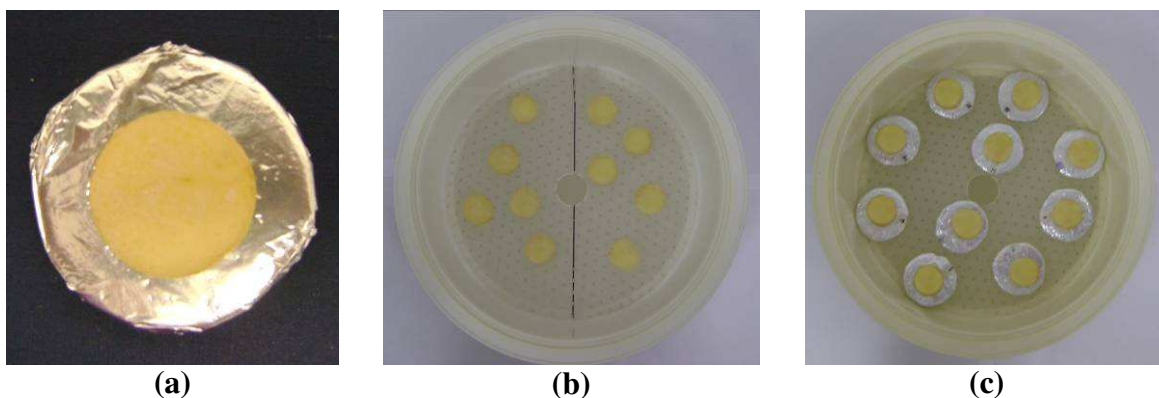


Figura 4.4. Ensaio de resistência ao vapor de água: (a) cilindros de maçã utilizados para aplicação das coberturas; (b) acondicionamento das amostras em dessecadores contendo solução 0,6 M NaCl; e (c) acondicionamento das amostras sobre suportes em dessecadores contendo solução saturada de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Após a determinação do fluxo de vapor de água das amostras, calculou-se então a resistência ao vapor de água (RVA), de acordo com a Equação 4.5. A atividade de água das amostras foi medida em equipamento Aqualab a 20 °C (modelo Series 3TE, Decagon Devices Inc, Pullman, EUA).

$$RVA = \left[\left(\frac{a_w - \frac{UR}{100}}{R \cdot T} \right) \cdot P_{va} \right] \cdot \left(\frac{1}{FV} \right) \quad (\text{s cm}^{-1}) \quad [4.5]$$

onde:

RVA = Resistência ao vapor de água (s cm^{-1});

a_w = atividade de água das maçãs (0,971);

UR = umidade relativa do ambiente de acondicionamento (33,4%);

P_{va} = pressão de vapor a 20 °C (17,4 mmHg);

R = constante universal dos gases ($3464,63 \text{ mmHg cm}^3 \text{ K}^{-1} \text{ g}^{-1}$);

T = temperatura (293,15 K);

FV = fluxo de vapor de água calculado pela equação 4.4 ($\text{g s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$).

A determinação do fluxo de vapor de água e da resistência ao vapor de água também foi realizada em cilindros de maçã sem coberturas, visando ao cálculo da eficiência das películas, isto é, qual o incremento na resistência ao vapor de água proporcionado pelas

coberturas (Equação 4.6). As análises foram realizadas em quintuplicata.

$$E = \left(\frac{RVA_{cob} - RVA_{controle}}{RVA_{controle}} \right) \cdot 100 \quad [4.6]$$

Sendo:

E = eficiência da cobertura (%);

RVA_{cob} = Resistência ao vapor de água das amostras com cobertura ($s\ cm^{-1}$);

$RVA_{controle}$ = Resistência ao vapor de água das amostras sem cobertura ($s\ cm^{-1}$).

4.2.2.4. Análise Estatística

As respostas obtidas no delineamento Plackett-Burman foram inseridas no programa Statistica 8[®] (Statsoft Inc., Tulsa, EUA) e tratadas com a ferramenta “Experimental Design”, de acordo com a metodologia descrita em Rodrigues e Iemma (2005). Para todas as respostas foram analisados os efeitos do modelo codificado, a um nível de significância de 10% ($p < 0,10$). O nível de confiança de 90% para todas as variáveis foi utilizado com a finalidade de não desconsiderar fatores potencialmente significativos, devido à variabilidade da matéria-prima. As variáveis independentes que apresentaram p-valores um pouco maiores que 0,10 e efeitos próximos aos valores das variáveis com $p < 0,10$ foram consideradas significativas.

4.2.3. Seleção das formulações

Através do planejamento Plackett-Burman, verificou-se quais variáveis realmente afetaram as respostas estudadas e quais faixas de concentração dos componentes das coberturas resultaram em melhores propriedades de barreira e maior estabilidade. Assim, um planejamento experimental completo foi utilizado para selecionar formulações na região otimizada. Foram realizados dois delineamentos compostos centrais rotacionais (DCCR) 2³, um para cera de carnaúba e ácido esteárico e outro para cera de carnaúba e ácido palmítico, compostos por 8 pontos fatoriais, 6 axiais e 3 repetições do ponto central, totalizando 17 ensaios para cada tipo de ácido graxo (Tabelas 4.3 e 4.4). As respostas observadas foram: estabilidade à cremeação e tamanho médio das partículas lipídicas das soluções filmogênicas, espessura, propriedades mecânicas, cor, solubilidade e umidade dos filmes formados, taxa respiratória de fatias de maçã com coberturas e resistência ao vapor

de água das coberturas aplicadas sobre cilindros de maçã. As formulações na região otimizada foram validadas, sendo repetidas as análises citadas, além da determinação das propriedades térmicas, isotermas de sorção e microscopia eletrônica de varredura.

Tabela 4.3. Variáveis independentes e valores codificados e reais dos níveis utilizados no planejamento experimental fatorial 2^3 .

Variáveis Independentes	Níveis				
	-1,68	-1	0	+1	+1,68
Fécula de Mandioca (g/ 100 g suspensão)	2,0	2,4	3,0	3,6	4,0
Glicerol (g/ 100 g suspensão)	1,0	1,4	2,0	2,6	3,0
Razão Cera de Carnaúba : Ácido Esteárico ou Palmítico (g/ 100 g suspensão)	0,0	0,08: 0,92	0,20:0,80	0,32:0,68	0,40:0,60

Tabela 4.4. Planejamento experimental fatorial 2^3 com valores reais e codificados (entre parênteses) para cada ensaio.

Ensaio	Fécula de Mandioca	Glicerol	Cera de Carnaúba : Ácido Graxo
1	2,4 (-1)	1,4 (-1)	0,08: 0,92 (-1)
2	3,6 (+1)	1,4 (-1)	0,08: 0,92 (-1)
3	2,4 (-1)	2,6 (+1)	0,08: 0,92 (-1)
4	3,6 (+1)	2,6 (+1)	0,08: 0,92 (-1)
5	2,4 (-1)	1,4 (-1)	0,32:0,68 (+1)
6	3,6 (+1)	1,4 (-1)	0,32:0,68 (+1)
7	2,4 (-1)	2,6 (+1)	0,32:0,68 (+1)
8	3,6 (+1)	2,6 (+1)	0,32:0,68 (+1)
9	2,0 (-1,68)	2,0 (0)	0,20:0,80 (0)
10	4,0 (+1,68)	2,0 (0)	0,20:0,80 (0)
11	3,0 (0)	1,0 (-1,68)	0,20:0,80 (0)
12	3,0 (0)	3,0 (+1,68)	0,20:0,80 (0)
13	3,0 (0)	2,0 (0)	0,0:0,0 (-1,68)
14	3,0 (0)	2,0 (0)	0,40:0,60 (+1,68)
15 ©	3,0 (0)	2,0 (0)	0,20:0,80 (0)
16 ©	3,0 (0)	2,0 (0)	0,20:0,80 (0)
17 ©	3,0 (0)	2,0 (0)	0,20:0,80 (0)

© = Ponto central

O diagrama de fluxo apresentado na Figura 4.5 mostra como foi realizado o planejamento experimental para seleção das condições otimizadas, indicando as variáveis utilizadas para a preparação das coberturas emulsionadas, bem como as análises realizadas.

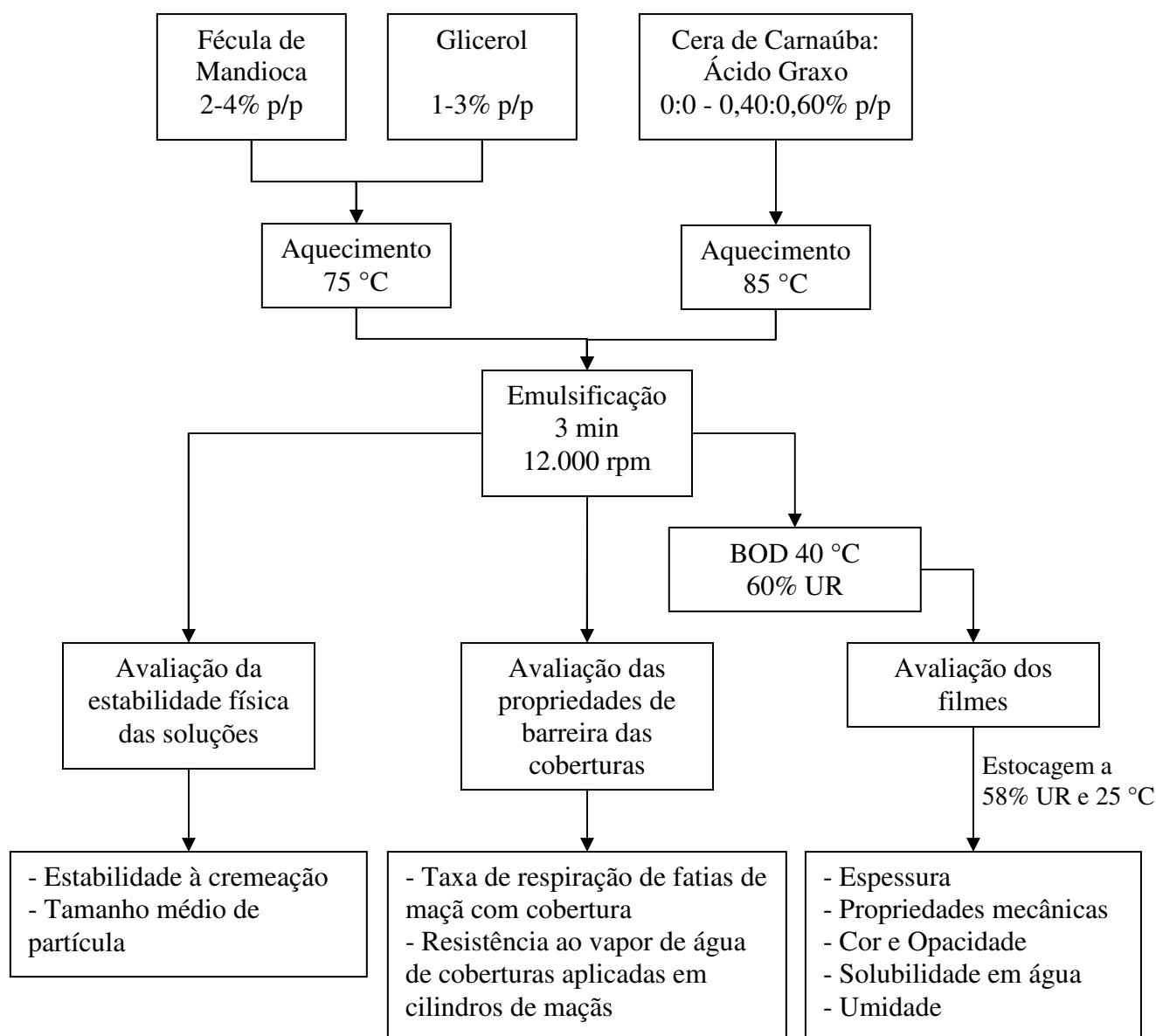


Figura 4.5. Diagrama de fluxo das etapas dos dois delineamentos compostos centrais rotacionais (DCCR) ²³ utilizados na elaboração de coberturas compostas de fécula de mandioca, cera de carnaúba e ácidos graxos (ácido esteárico e palmítico).

4.2.3.1. Preparação das coberturas e filmes

A fase rica em polissacarídeo foi preparada com fécula de mandioca (2-4% p/p) dispersa em água destilada. A solução foi aquecida a 75 °C sob agitação constante. O glicerol (1-3% p/p) foi adicionado após a gelatinização da fécula. Paralelamente, uma mistura de cera de carnaúba (ponto de fusão entre 78 °C e 85 °C) e ácido esteárico ou palmítico (ponto de fusão 69,6 °C e 62,9 °C, respectivamente), cuja razão está em um intervalo de 0,0:0,0 a 0,40:0,60% p/p, foi aquecida a 85 °C. Esta mistura visa reduzir o ponto de fusão da cera, permitindo que a suspensão seja aquecida a 75 °C. A suspensão de fécula de mandioca foi adicionada aos poucos à mistura cera-ácido graxo após sua completa fusão, sendo emulsificada através de um homogeneizador modelo MA 102 (Marconi Equipamentos para Laboratórios Ltda., Piracicaba, Brasil) a 12.000 rpm durante 3 minutos. Após a homogeneização, as soluções foram resfriadas em banho de gelo até atingir a temperatura ambiente.

Para as análises das propriedades físicas e mecânicas das coberturas, as soluções foram colocadas em placas retangulares de teflon (180 x 210 mm) e submetidas à desidratação em câmara climática (modelo MA-415UR, Marconi Equipamentos para Laboratório Ltda, Piracicaba, Brasil) com sistema de controle de temperatura e umidade relativa a 40 °C e 60% de UR até atingir o equilíbrio de umidade. Uma quantidade de emulsão (dependente do teor de sólidos da formulação) que resultasse em filmes com espessura de $130 \pm 2 \mu\text{m}$ foi utilizada. As amostras foram estocadas por 4 dias antes dos ensaios a 25 °C e 58% UR em dessecadores contendo solução saturada de NaBr (COLLA, 2004).

4.2.3.2. Avaliação da estabilidade física de sistemas emulsionados para coberturas em produtos minimamente processados

A estabilidade física das emulsões preparadas segundo o item 4.2.3.1. foi avaliada através do índice de cremação e do tamanho médio de partícula, de acordo com as metodologias descritas no item 4.2.2.2.

4.2.3.3. Avaliação das propriedades de barreira das coberturas

As propriedades de barreira à umidade e aos gases das coberturas comestíveis preparadas de acordo com o item 4.2.3.1, foram avaliadas através do cálculo da resistência ao vapor de água e da determinação da taxa respiratória do produto com a película, de acordo com as metodologias descritas no item 4.2.2.3. A densidade superficial de sólidos das coberturas também foi calculada.

4.2.3.4. Avaliação óptica, física e mecânica dos filmes

As propriedades ópticas, físicas e mecânicas das formulações descritas na Tabela 4.5 foram avaliadas através da determinação dos parâmetros de cor (L^* , a^* e b^*), opacidade (*haze*), solubilidade, umidade, tensão e alongação na ruptura e módulo de elasticidade de filmes preparados segundo o item 4.2.3.1.

Espessura

A espessura dos filmes foi determinada pela medida de 15 pontos aleatórios, para cada filme, através de um micrômetro analógico (Tesa Technology, Renens, Suíça). Os valores obtidos, foram utilizados nos ensaios para determinação das propriedades mecânicas.

Propriedades mecânicas

A determinação de propriedades mecânicas foi realizada através da avaliação da tensão e deformação na ruptura em teste de tração, com o auxílio do texturômetro tipo Universal Testing Machine (modelo TA-TX plus, Stable Micro Systems, Surrey, Inglaterra). As análises foram realizadas em quintuplicata, obedecendo à norma da ASTM D 882-02 (2005). Os corpos de prova (Figura 4.6) foram recortados com o auxílio de um molde e bisturi afiado, sendo submetidos à tração com velocidade de $1,0 \text{ mm s}^{-1}$ e uma separação inicial de 80 mm. A tensão e a alongação na ruptura foram determinadas diretamente da curva de tensão em função da alongação. O módulo de elasticidade foi obtido através da tangente da região linear da curva.

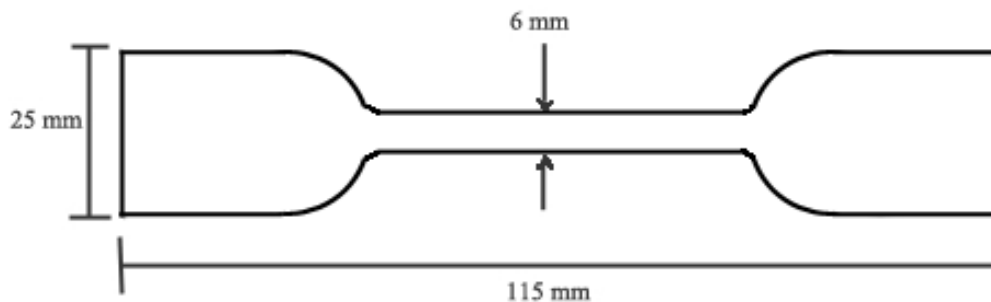


Figura 4.6. Dimensões dos corpos de prova utilizados nos testes de tração.

Também foi estimada a *força de cobertura* dos filmes produzidos com as emulsões. Segundo Alcantara, Rumsey e Krochta (1998), uma cobertura ideal deve ser bastante forte, mas apresentar também boa flexibilidade quando submetida à tração. Assim, Joshi, Kral e Topp (1989) propuseram um indicador da *força de cobertura* através da razão entre a tensão na ruptura e o módulo de elasticidade dos filmes. Maiores valores da razão sugerem que a solução filmogênica, quando usada como cobertura, possui propriedades mecânicas desejáveis para a proteção do alimento. Para o cálculo do indicador, foram utilizados a tensão na ruptura e o módulo de elasticidade obtidos no ensaio de tração.

Cor

A cor das amostras de filmes acondicionadas a 25 °C e 58% UR foi analisada por transmitância total, em colorímetro Ultra Scan Vis 1043 (Hunter Lab, Reston, EUA), utilizando escala CIELab*. As medidas realizadas em triplicata foram expressas em termos dos parâmetros L* (Luminosidade), a* (+a*=vermelho e -a*=verde) e b* (+b*=amarelo e -b*=azul) para avaliação da influência da adição da cera de carnaúba na coloração das coberturas. Foi verificada também a opacidade (*haze*) das amostras, obtida pelo equipamento no modo de leitura Haze.

Solubilidade em água e umidade dos filmes

A solubilidade das amostras foi determinada segundo procedimento descrito por Colla (2004). Três discos de cada película, com 2 cm de diâmetro, previamente pesados, foram imersos em 50 mL de água a 25 °C contendo azida sódica (NaN_3 0,02% p/v) e mantidos por 24 horas sob agitação esporádica. O conteúdo de matéria seca não

solubilizada foi determinado através de filtração e secagem a 100 °C por 24 horas. A solubilidade foi calculada através da Equação 4.7.

$$\%M.S = \frac{(m_i - m_f)}{m_i} \cdot 100 \quad [4.7]$$

Onde: % MS é o percentual de material solubilizado; m_i é a massa inicial da amostra (g) e m_f é a massa final da amostra (g).

A umidade das amostras foi determinada por gravimetria pelo método da ASTM D 644-99 R02 (2005), sendo o material disposto em estufa a 105 °C até peso constante (aproximadamente 24 h).

4.2.3.5. Análise Estatística

As respostas obtidas no delineamento composto central rotacional 2^3 foram inseridas no programa Statistica 8® (Statsoft Inc., Tulsa, EUA) e tratadas com a ferramenta “Experimental Design” de acordo com a metodologia descrita por Rodrigues e Iemma (2005). Para todas as respostas, foram analisados os coeficientes de regressão do modelo codificado e a ANOVA, a um nível de significância de 5% ($p < 0,05$). As variáveis independentes que apresentaram p-valores um pouco maiores que 0,05 e se apresentaram significativas após a eliminação dos demais parâmetros não-significativos foram consideradas no modelo. Para respostas cujos valores de $F_{\text{calculado}}$ foram maiores que F_{tabelado} e cujos valores de R^2 demonstraram bom ajuste dos dados ($R^2 \geq 75\%$), foram gerados os modelos e as superfícies de resposta. Em todas as superfícies geradas a terceira variável foi mantida constante no ponto central.

4.2.4. Validação do Planejamento Experimental

Formulações na região otimizada de cada planejamento foram selecionadas para realização da validação do delineamento composto central rotacional 2^3 , sendo realizadas as análises mencionadas nos itens 4.2.2 e 4.2.3, além da determinação das propriedades térmicas, isotermas de sorção e microscopia eletrônica de varredura. As coberturas e os filmes foram preparados de acordo com a metodologia descrita no item 4.2.3.1.

4.2.4.1. Propriedades Térmicas

A determinação das propriedades térmicas das diferentes formulações de cobertura

foi realizada em um calorímetro diferencial de varredura DSC 2920 (TA Instruments, New Castle, EUA), apresentado na Figura 4.7 (a). Após o acondicionamento das películas em solução de NaBr durante 3 semanas para atingirem o equilíbrio de umidade, 5 mg de amostra foram colocados em cápsulas herméticas de alumínio (Figura 4.7 (b)) e introduzidas no DSC, onde foi realizada uma varredura de temperatura de 0 a 130 °C, à taxa de 10 °C/min e posterior resfriamento de 130 a 30 °C. As análises foram realizadas em triplicata, sendo efetuadas duas varreduras em cada amostra para eliminar a entalpia de relaxação. O equipamento foi calibrado com Índio, cuja temperatura de início de fusão é de 156,60 °C e a entalpia de fusão é de 28,71 J/g e foi realizada uma verificação com azobenzol (temperatura de fusão = 68 °C). A purga da célula foi realizada com hélio a 25 mL/min e o resfriamento foi realizado com gás nitrogênio a uma vazão de 155 mL/min.

Foram determinadas a temperatura de transição sol-gel (T_m), considerando a temperatura máxima de fusão, onde ocorre o pico endotérmico, e a entalpia de transição sol-gel (ΔH), calculada como a área sob o pico endotérmico observado (TÁPIA BLÁCIDO, 2006).

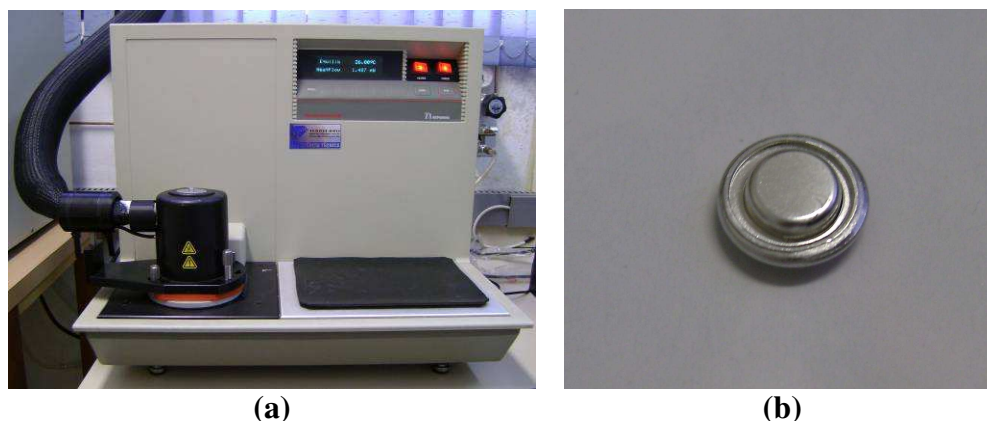


Figura 4.7. Calorímetro diferencial de varredura DSC (a) utilizado na determinação das propriedades térmicas de filmes à base de fécula de mandioca e cera de carnaúba e cápsulas herméticas de alumínio para acondicionamento das amostras (b).

4.2.4.2. Isotermas de Sorção

As isotermas de sorção dos filmes elaborados com as formulações selecionadas foram determinadas a 25°C. As amostras foram acondicionadas por 7 dias em dessecador contendo sílica gel (0% UR) para reduzir a umidade inicial. As amostras foram pesadas e

acondicionadas em recipientes fechados contendo soluções saturadas de LiCl (a_w 0,111), K_2CO_3 (a_w 0,432), NaBr (a_w 0,577), $NaNO_2$ (a_w 0,642), NaCl (a_w 0,757), KCl (a_w 0,843) e $BaCl_2$ (a_w 0,904) e armazenados a 25 °C até atingir o equilíbrio (entre 2,5 e 3 semanas). Foram utilizados modelos da literatura para ajuste das isotermas de sorção obtidas, tais como BET, GAB, Halsey, Oswin e Henderson (Tabela 4.5, Equações 4.8 a 4.12). O desvio relativo entre os valores experimentais e os valores estimados através do programa Excel[®] foi calculado para cada curva, a fim de se avaliar qual modelo apresentou melhor ajuste aos dados experimentais.

Tabela 4.5. Modelos matemáticos para ajuste de isotermas de sorção em alimentos.

Modelo	Equação	
BET	$X_e = \frac{X_m \cdot C_{BET} \cdot a_w \cdot \left(1 - (N+1) \cdot (a_w)^N + N \cdot (a_w)^{N+1}\right)}{(1 - a_w) \cdot \left(1 - (1 - C_{BET}) \cdot a_w - C_{BET} \cdot (a_w)^{N+1}\right)}$	[4.8]
GAB	$X_e = \frac{X_m \cdot C_{GAB} \cdot K_{GAB} \cdot a_w}{(1 - K_{GAB} \cdot a_w) \cdot (1 - K_{GAB} \cdot a_w - C_{GAB} \cdot K_{GAB} \cdot a_w)}$	[4.9]
Halsey	$a_w = \exp\left[\frac{-A}{X_e^B}\right]$	[4.10]
Oswin	$X_e = C \cdot \left(\frac{a_w}{1 - a_w}\right)^D$	[4.11]
Henderson	$1 - a_w = \exp\left(-k_H \cdot X_e^{n_H}\right)$	[4.12]

Onde: X_e = umidade de equilíbrio (g água/g sólidos secos); X_m = umidade na monocamada molecular (g água/g sólidos secos); N = número de camadas moleculares; C_{BET} , C_{GAB} , K_{GAB} , A, B, C, D, k_H e n_H = constantes.

4.2.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada segundo metodologia descrita por Andrade Mahecha (2009). Os filmes foram acondicionados por 7 dias em dessecador contendo sílica gel (0% UR). Os suportes de alumínio utilizados para a fixação das

amostras foram polidos, imersos em acetona por 24 horas e colocados em estufa a 105 °C para secagem. Os filmes foram congelados em nitrogênio líquido e fraturados para que a seção transversal da película fosse preservada. Os fragmentos foram fixados nos suportes de alumínio com fita condutiva de cobre e permaneceram 7 dias em dessecador com sílica gel (Figura 4.8 a). Após esse período, as amostras foram recobertas com uma camada de 92 Å de ouro (Figura 4.8 b), utilizando-se o processo de evaporação de ouro a vácuo em um aparelho metalizador (Sputter Coater Balzers SCD050, Bal-Tec, Wetzlar, Alemanha). A superfície e a seção transversal dos filmes foram então observadas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-5800 LV (JEOL, Peabody, MA, USA), sob voltagem de aceleração de 10kV (Figura 4.8 c).

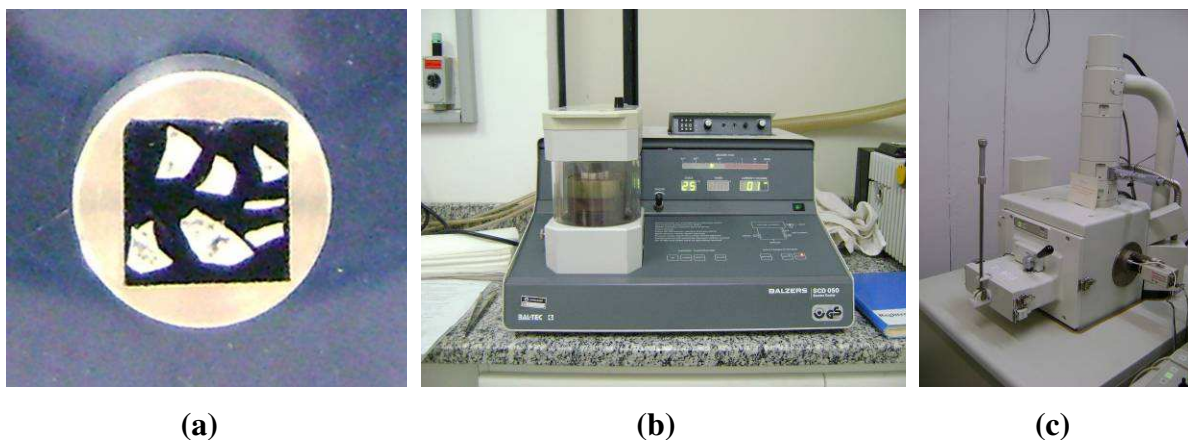


Figura 4.8. Preparação das amostras para análise de microscopia eletrônica de varredura: fratura com nitrogênio líquido e fixação em suportes de alumínio (a), recobrimento com uma camada de ouro (b) e observação no microscópio (c).

4.2.4.4. Análise Estatística

Os resultados obtidos na validação do planejamento foram avaliados estatisticamente através da Análise de Variância (ANOVA) e do Teste de Tukey ao nível de 5% de significância, com o auxílio do programa Statistica[®] 8 (StatSoft, Inc., Tulsa, EUA).

4.2.5. Estudo de vida útil de fatias de maçã com cobertura

Após a validação e caracterização das formulações na região otimizada (item 4.2.4), uma formulação de cobertura foi selecionada para aplicação em fatias de maçã ‘Gala’ e estudo de vida útil do produto. Foram realizados então ensaios comparativos entre os seguintes tratamentos:

- Controle – fatias de maçã apenas sanitizadas em solução de ácido peracético;
- ACAA – fatias de maçã sanitizadas e tratadas com agentes antioxidantes (1% de ácido cítrico e 1,5% de ácido ascórbico);
- FM – fatias de maçã sanitizadas, tratadas com agentes antioxidantes e com cobertura contendo fécula de mandioca (3% p/p) e glicerol (1,5% p/p);
- FMC - fatias de maçã sanitizadas, tratadas com agentes antioxidantes e com cobertura contendo fécula de mandioca, glicerol, cera de carnaúba e ácido graxo nas concentrações selecionadas no item 4.2.4.

Foram investigados os efeitos dos tratamentos sobre a fisiologia de maçãs minimamente processadas durante 12 dias de estocagem a 5 °C através de avaliação de perda de peso, determinação da taxa respiratória, composição gasosa da embalagem, propriedades mecânicas, atividade de água, umidade, cor, pH, sólidos solúveis, acidez total titulável, vitamina C, análise da estrutura celular, sensorial e microbiológica. As determinações foram realizadas, ao menos, em triplicata e o resultado final foi expresso pela média aritmética e desvio padrão. A vida útil do produto foi definida como o tempo máximo de armazenamento até a rejeição do produto sensorialmente (nota média para qualquer atributo inferior a 4,5) ou quando a contaminação microbiológica atingiu níveis impróprios para o consumo (FERRARI, 2009; BRASIL, 2011).

4.2.5.1. Preparação das coberturas

A cobertura sem componentes lipídicos (tratamento FM) foi preparada com fécula de mandioca (3% p/p) dispersa em água destilada. A solução foi aquecida a 75 °C sob agitação constante. O glicerol (1,5% p/p) foi adicionado após a gelatinização da fécula. A suspensão foi resfriada em banho de gelo até atingir a temperatura ambiente. A cobertura com componentes lipídicos (tratamento FMC) foi preparada de acordo com o item 4.2.3.1.

As concentrações de fécula de mandioca, glicerol, cera de carnaúba e ácido graxo foram selecionadas após a validação e caracterização das formulações na região otimizada (item 4.2.4).

4.2.5.2. Preparo das maçãs minimamente processadas

As frutas inteiras foram lavadas em água corrente e sanitizadas, através de imersão por 3 minutos em solução contendo água destilada e 80 ppm de ácido peracético. As maçãs foram descascadas com faca afiada e cortadas transversalmente em oito partes iguais com o auxílio de um cortador radial (Figura 4.9 (a)). As fatias possuíam, em média, 25 mm de espessura na parte externa, 59 mm de comprimento e 20 mm de largura (Figura 4.9 (b)). Após o descascamento e corte, foi realizada outra sanitização, através de imersão por 3 minutos em solução contendo água destilada e 80 ppm de ácido peracético, a fim de remover microrganismos e fluidos dos tecidos, reduzindo assim o crescimento microbiano. As fatias foram, então, imersas em solução contendo 1% de ácido cítrico e 1,5% de ácido ascórbico por 2 minutos para prevenir o escurecimento enzimático (SANTOS; CHIUMARELLI; HUBINGER, 2010). Após uma drenagem de 2 minutos, as amostras foram imersas por mais 2 minutos nas soluções filmogênicas e dispostas em bandejas teladas durante aproximadamente 1 hora para a secagem das coberturas, a temperatura ambiente (18 ± 2 °C). As coberturas quando secas não apresentavam brilho e não eram pegajosas. Após a secagem das coberturas, as amostras foram embaladas em bandejas de poliestireno expandido (EPS - dimensões $110 \times 110 \times 30$ mm) envolvidas com filme de policloreto de vinila esticável (PVC - TPO $9,49 \times 10^{-8}$ m³ m⁻² s⁻¹ e TPVA $3,03 \times 10^{-9}$ m³ m⁻² s⁻¹ a 25 °C e 101,32 kPa) perfurado e armazenadas a 5 °C por um período de 12 dias. O tratamento controle consistiu em fatias de maçã fresca apenas sanitizadas. A Figura 4.10 apresenta o diagrama de fluxo do processamento mínimo.

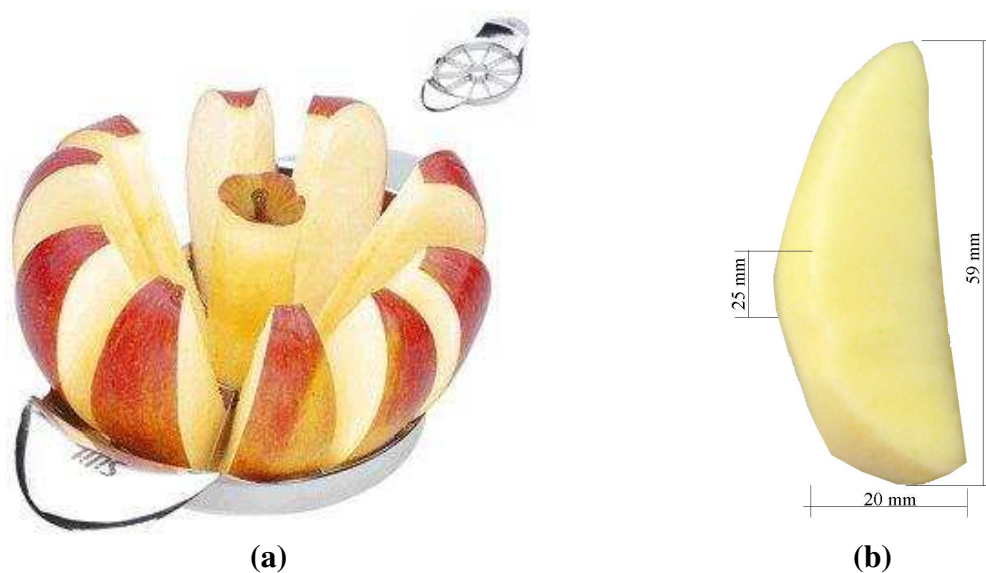


Figura 4.9. Cortador radial de aço inox utilizado no processamento mínimo de maçãs 'Gala' (a) e dimensões das fatias utilizadas nas análises (b).

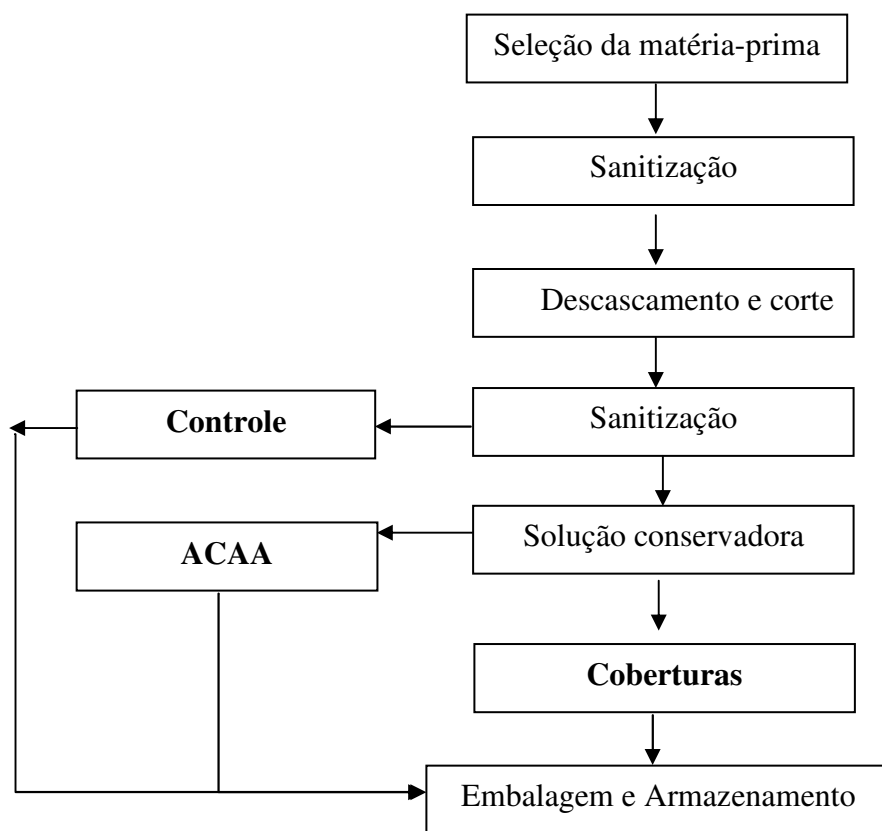


Figura 4.10. Diagrama de fluxo do processamento mínimo de maçãs.

4.2.5.3. Taxa de Respiração e Composição Gasosa da Embalagem

A determinação da taxa respiratória do produto com a película foi realizada de acordo com a metodologia descrita no item 4.2.2.3. A composição gasosa da embalagem foi realizada através do analisador de gases portátil O₂/CO₂ Dual Space Analyser, modelo PAC CHECK 325 (Mocon, Minneapolis, EUA). O equipamento foi calibrado com uma amostra de ar atmosférico (21% de O₂ e 0,0% de CO₂). As leituras das concentrações de O₂ e CO₂ no espaço livre das embalagens foram determinadas introduzindo-se a agulha do equipamento em um septo de silicone colado na superfície da embalagem. As análises foram realizadas em triplicata nos dias 0, 1, 3, 5, 7, 9 e 12 de estocagem.

4.2.5.4. Perda de Peso

As amostras com e sem cobertura foram pesadas periodicamente em balança semi-analítica (modelo BG 4000, Gehaka Ltda, São Paulo, Brasil) e a porcentagem de perda de peso foi calculada pela diferença entre a massa inicial e final das amostras. As análises foram realizadas nos dias 1, 3, 5, 7, 9 e 12 de estocagem.

4.2.5.5. Propriedades mecânicas – Compressão Uniaxial e Punção

A determinação das propriedades mecânicas das fatias de maçã com e sem cobertura foi realizada através da avaliação da tensão e deformação na ruptura e de ensaio de punção (perfuração), com o auxílio do texturômetro tipo Universal Testing Machine (modelo TA-TX plus, Stable Micro Systems, Surrey, Inglaterra). As análises foram realizadas nos dias 1, 3, 5, 7, 9 e 12 de estocagem.

A tensão e a deformação na ruptura foram determinadas através de ensaio de compressão uniaxial a altas deformações da amostra, utilizando uma placa cilíndrica de acrílico lubrificada de 60 mm de diâmetro (Figura 4.11 (a)), a uma velocidade constante de 1 mm s⁻¹ até atingir 80% de deformação da amostra, o que garante a ruptura da estrutura. Os valores de força e altura fornecidos pelo equipamento foram convertidos em tensão (σ_H) e deformação (ϵ_H) de Hencky, considerando um volume constante da amostra durante a compressão, de acordo com as equações 4.13 a 4.15.

$$\sigma_H = \frac{F(t)}{A(t)} \quad [4.13] \quad \varepsilon_H = -\ln\left(\frac{H(t)}{H_0}\right) \quad [4.14] \quad A(t) = \frac{A_0 H_0}{H(t)} \quad [4.15]$$

Onde: σ_H = tensão de Hencky (Pa); ε_H = deformação de Hencky (adimensional); $F(t)$ = força (N) em função do tempo t (s); $A(t)$ = área (m²) em função do tempo (s); A_0 = área inicial da amostra (m²); H_0 = altura inicial da amostra (m); $H(t)$ = altura da amostra (m) em função do tempo (s).

Os resultados do ensaio de compressão foram relacionados à descrição sensorial da textura do produto. Sete repetições de cada tratamento foram utilizadas e a tensão e a deformação na ruptura foram calculadas pelo valor máximo da curva tensão $\times$ deformação para as amostras. Os resultados de tensão na ruptura obtidos foram expressos em kPa.

A resistência das amostras à penetração foi determinada através de ensaio de punção, utilizando um probe cilíndrico de aço inoxidável, base plana e 6 mm de diâmetro (Figura 4.11 (b)). A resistência à penetração ou força máxima de penetração, expressa em Newton (N), foi definida como a média de quinze forças máximas necessárias para que o probe penetrasse 6 mm na amostra a uma velocidade de 2 mm s⁻¹ (FONTES, 2005; GARCIA, 2009). Os resultados do ensaio de punção, que também expressam firmeza do produto, foram correlacionados aos resultados do ensaio de compressão.

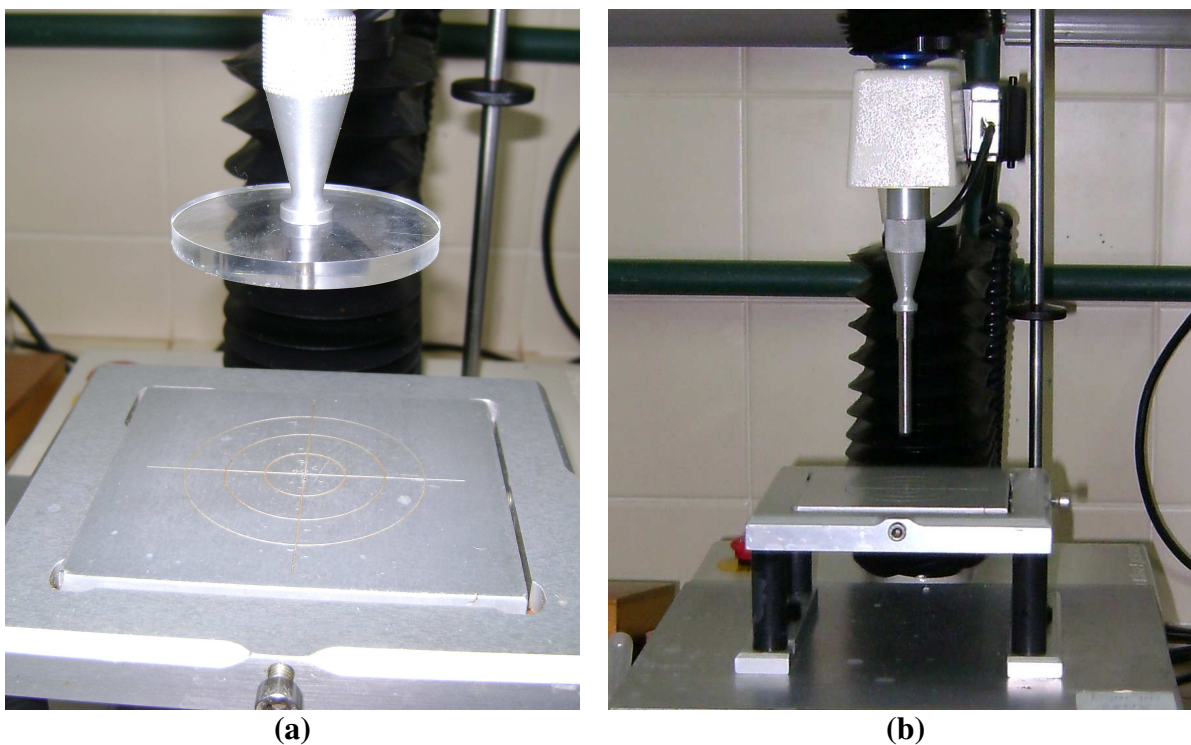


Figura 4.11. Probes utilizados nos ensaios de compressão uniaxial (a) e punção (b).

4.2.5.6. Cor

A cor das amostras com e sem cobertura foi determinada em colorímetro Ultra Scan Vis 1043 (Hunter Lab, Reston, EUA), com escala CIELab (L^* , a^* , b^*). As análises foram realizadas a 25 °C, utilizando o iluminante D-65 e um ângulo de observação de 10° (modo RSEX). As medidas de coloração foram expressas em termos da luminosidade L^* ($L^*=0$ preto e $L^*=100$ branco), e da cromaticidade definida por a^* ($+a^*$ =vermelho e $-a^*$ =verde) e b^* ($+b^*$ =amarelo e $-b^*$ =azul). Com esses parâmetros, foram avaliadas as coordenadas cilíndricas C^* e H^* , onde C^* define o croma e H^* o tom (ou ângulo Hue), a partir das equações 4.16 e 4.17. Cinco fatias de cada tratamento foram avaliadas e as análises foram realizadas nos dias 1, 3, 5, 7, 9 e 12 de estocagem.

$$C^* = \sqrt{(a^{*2} + b^{*2})} \quad [4.16]$$

$$H^* = \arctan\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \quad [4.17]$$

4.2.5.7. Vitamina C

O teor de vitamina C das amostras com e sem cobertura foi determinado através do método 985.33 da AOAC (1998), através de titulação com 2,6-Diclorofenol-indofenol. As análises foram realizadas em triplicata nos dias 1, 5, 9 e 12 de estocagem.

4.2.5.8. pH, Sólidos Solúveis Totais e Acidez Total Titulável

O pH das amostras com e sem cobertura foi determinado por processo eletrométrico, utilizando-se um pHmetro (modelo pH300, Tecnalise, Piracicaba, Brasil). O teor de sólidos solúveis totais foi determinado por medida direta em refratômetro digital de bancada (modelo DR-A1, Atago Co., Tóquio, Japão). A acidez total titulável das amostras foi expressa em g de ácido málico/100 g do produto, segundo método 942.15 da AOAC (1998). As análises foram realizadas em triplicata nos dias 1, 3, 5, 7, 9 e 12 de estocagem.

4.2.5.9. Umidade e atividade de água

A umidade das amostras de maçã foi determinada por método gravimétrico, segundo método oficial da AOAC (1998), utilizando estufa (modelo TE-395, Tecnal Equipamentos para Laboratórios, Piracicaba, Brasil) a 105 °C para secagem de 1 g de amostra durante 24 horas. Em seguida, as amostras foram submetidas a vácuo (-25 pol Hg) durante 3 horas a 75 °C até peso constante.

A atividade de água das amostras foi determinada por leitura direta à temperatura de 25 °C, através do equipamento Aqualab, modelo Series 3 TE (Decagon Devices Inc, Pullman, EUA). As análises foram realizadas em triplicata nos dias 1, 3, 5, 7, 9 e 12 de estocagem.

4.2.5.10. Análise da Estrutura Celular

A análise da estrutura celular das fatias de maçã com e sem cobertura foi realizada de acordo com o método descrito por Carmello-Guerreiro (1995). A análise foi realizada através de microscopia óptica, avaliando as mudanças da parede celular das amostras e verificando a influência dos recobrimentos.

Com o auxílio de uma lâmina afiada, as amostras em formato de trapézios de dimensões $7 \times 4 \times 9$ mm e 3 mm de espessura foram cortadas de diferentes porções das fatias de maçã. As amostras foram fixadas em solução contendo 4% (v/v) de formaldeído a pH 7,0. Em seguida, as amostras foram desidratadas em série alcoólico-etílica (30%, 50%, 70%, 96% e 100%). As amostras desidratadas foram infiltradas em resina hidroxítill metacrilato (HistoResin, Leica Microsystems-Jung, Heidelberg, Alemanha), como apresentado na Figura 4.12 (a), seccionadas a 10 μ m de espessura, utilizando micrótomo rotativo (modelo RM 2245, Leica Microsystems-Jung, Heidelberg, Alemanha) (Figura 4.12 (b)), montadas em lâminas e coradas com azul de toluidina a 0,05% em tampão citrato (pH 4,5) para observação no microscópio óptico Olympus BX51 (Olympus Optical CO., Tokyo, Japão) (Figura 4.12 (c)) com aumentos de 4x e 10x. As análises foram realizadas nos dias 1, 5, 9 e 12 de estocagem.

As imagens obtidas foram analisadas através do programa Image J 1.36b (National Institutes of Health - <http://rsb.info.nih.gov/ij/>). Primeiramente, a escala em pixels das imagens foi convertida em μ m. A área ocupada pela parede celular foi calculada e expressa em porcentagem da área analisada da amostra, visando verificar se houve preservação da estrutura com a utilização da solução antioxidante e das coberturas durante o período de estocagem. A Figura 4.13 apresenta como as imagens foram analisadas: as imagens convertidas em camadas tipo RGB e um filtro limiar foi aplicado, fazendo com que os contornos das células se destaquem (Figura 4.13 (a)) e possibilitando o cálculo da área pelo

programa (Figura 4.13 (b)). Foram analisadas 30 imagens de cada tratamento para cada dia de estocagem (1, 5, 9 e 12).

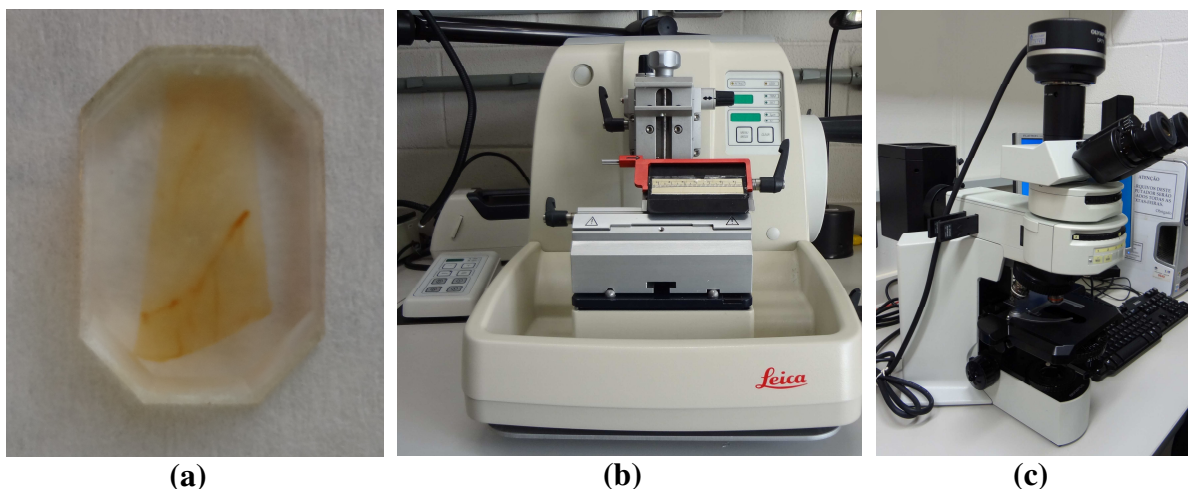
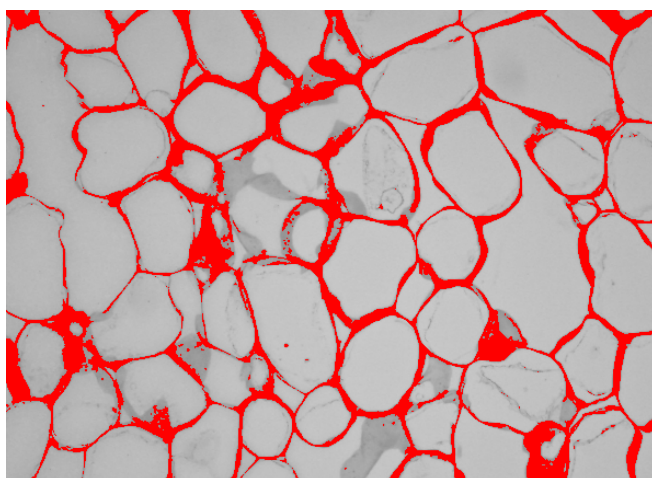


Figura 4.12. Amostra de maçã inclusa em historresina (a), micrótomo utilizado para seccionar as amostras (b) e microscópio para observação das lâminas (c).



(a)

Label	Area	%Area
ACAA_d1 11 10x.jpg:Green	92948.840	15.420

(b)

Figura 4.13. Imagem obtida em microscópio óptico após ajuste das camadas RGB e aplicação do filtro limiar para destacar a parede celular (a) e resultados obtidos pelo programa Image J 1.36b.

4.2.5.11. Análise Microbiológica

As amostras com e sem cobertura foram analisadas quanto ao desenvolvimento de bolores e leveduras, coliformes e *Salmonella* sp (DOWNES; ITO, 2001; ISO 6579, 2002;

AOAC, 2005), devendo estar dentro dos padrões microbiológicos estabelecidos pela Resolução RCD nº. 12, de 2 de janeiro de 2001, da Agência Nacional da Vigilância Sanitária (BRASIL, 2011), para frutas, produtos de frutas e similares (Grupo de Alimentos 1, Item b). A quantificação de coliformes e *Salmonella* sp foi realizada apenas no início da estocagem. As análises para quantificação de bolores e leveduras foram realizadas em triplicata nos dias 1, 5, 9 e 12 de estocagem.

4.2.5.12. Análise Sensorial

Amostras com e sem cobertura foram submetidas a uma análise sensorial periódica dos atributos aparência, aroma, textura, sabor e impressão global, através de escala hedônica não-estruturada ancorada nos extremos à esquerda e à direita, tendo como limite à direita ‘gostei muitíssimo’ e à esquerda ‘desgostei muitíssimo’ (Apêndice A). Os testes sensoriais foram realizados em cabines individuais padronizadas. As amostras foram avaliadas de forma monádica sequencial, segundo um delineamento de blocos completos casualizados e apresentadas em pratos brancos com códigos de três dígitos aleatórios, sob iluminação ambiente (MEILGAARD; CIVILLE; CARR, 1999). O produto foi avaliado por uma equipe de 50 provadores não treinados, representativos do público alvo. A nota média de 4,5 para qualquer atributo foi considerada o limite de aceitação do produto. A intenção de compra também foi avaliada. As análises foram realizadas nos dias 1, 5 e 9 de estocagem.

A análise sensorial foi realizada dentro das normas estabelecidas pelo Comitê de Ética em Pesquisa da Faculdade de Ciências Médicas da UNICAMP, conforme o parecer apresentado no Anexo B.

4.2.4.13. Análise Estatística

Os resultados das análises realizadas durante a vida útil de fatias de maçã com e sem coberturas comestíveis foram avaliados estatisticamente através da Análise de Variância (ANOVA) e do Teste de Tukey ao nível de 5% de significância, com o auxílio do programa Statistica® 8 (StatSoft, Inc., Tulsa, EUA).

V. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização da matéria-prima

A composição química centesimal da cera de carnaúba e da fécula de mandioca utilizadas na elaboração de coberturas encontra-se nas Tabelas 5.1 e 5.2, respectivamente. Os dados apresentados correspondem a uma média de, no mínimo, três determinações, com seu desvio padrão.

Tabela 5.1. Composição química centesimal da cera de carnaúba.

Determinações	Valores obtidos
Umidade (%)	0,26 ± 0,02
Cinzas (%)	0,12 ± 0,05
Lipídios (%)	99,29 ± 0,02
Proteínas (%)	0,13 ± 0,03

Tabela 5.2. Composição química centesimal da fécula de mandioca.

Determinações	Valores obtidos
Umidade (%)	13,22 ± 0,06
Cinzas (%)	0,31 ± 0,02
Proteínas (%)	0,22 ± 0,04
Lipídios (%)	0,05 ± 0,03
Carboidratos (%)	86,20 ± 0,04

A composição química centesimal das maçãs ‘Gala’ encontra-se na Tabela 5.3 e a caracterização física é apresentada na Tabela 5.4. Os dados apresentados correspondem a uma média de, no mínimo, três determinações, com seu desvio padrão. Os valores obtidos na composição química centesimal estão próximos aos valores apresentados pela USDA (2011) e pela TACO (2006).

Tabela 5.3. Composição química centesimal de maçã *in natura*, variedade ‘Gala’.

Determinações	Valores obtidos
Umidade (% base úmida)	85,50 ± 1,28
Cinzas (%)	0,253 ± 0,037
Açúcares Redutores (%)	6,643 ± 0,255
Açúcares Totais (%)	15,478 ± 0,306
Lipídios (%)	0,242 ± 0,014
Acidez Titulável (% ácido málico)	0,18 ± 0,02
Vitamina C (mg/100 g)	3,874 ± 0,257
Proteínas (%)	0,316 ± 0,073
Fibras (%)	1,669 ± 0,279

Tabela 5.4. Caracterização física de maçã *in natura*, variedade ‘Gala’.

Determinações	Valores obtidos
Massa (g)	120,59 ± 5,24
Diâmetro Médio (mm)	64,3 ± 1,6
Comprimento (mm)	59,0 ± 2,9
pH	4,79 ± 0,38
Sólidos Solúveis (°Brix)	10,1 ± 0,3
Atividade de água	0,959 ± 0,005

5.2. Seleção de variáveis

O delineamento Plackett-Burman, com 12 ensaios e 3 pontos centrais, teve como objetivo avaliar os efeitos das variáveis porcentagem de fécula de mandioca, porcentagem de glicerol, razão entre cera de carnaúba e ácido graxo, velocidade e tempo de emulsificação sobre algumas propriedades de barreira e sobre a estabilidade das coberturas.

Os valores dos efeitos estimados representam quanto cada variável independente influencia em cada resposta estudada. Efeitos com valores elevados possuem maior influência, sendo que um efeito positivo indica que o aumento no valor da variável resulta em aumento na resposta. Já um efeito negativo indica o contrário: aumentando o valor da variável, a resposta diminui. O parâmetro *t*, presente nas tabelas de análise estatística de planejamentos experimentais, indica o efeito padronizado, isto é, o valor do efeito da variável sobre o erro padrão.

O *p*-valor está relacionado ao nível de significância da variável independente sobre a resposta em estudo. Para delineamentos Plackett-Burman, Rodrigues e Iema (2005) recomendam fixar o nível de significância em 10%, evitando que variáveis importantes no estudo sejam consideradas não significativas estatisticamente.

5.2.1. Avaliação da estabilidade física dos sistemas emulsionados para coberturas em produtos minimamente processados

Emulsões são sistemas termodinamicamente instáveis, resultantes da mistura de duas fases imiscíveis entre si, cujas gotículas da fase lipídica tendem a reunir-se, formando gotículas maiores para reduzir a área interfacial e, conseqüentemente, obter a redução da energia livre do sistema, tornando-o termodinamicamente menos desfavorável (DALGLEISH, 2004). Assim, a estabilidade dos sistemas emulsionados influencia as propriedades de barreira de coberturas comestíveis elaboradas com polissacarídeos ou proteínas e lipídios, uma vez que está relacionada à distribuição e uniformidade das gotas da fase dispersa.

A estabilidade física das emulsões foi avaliada através da estabilidade à cremeação, calculando-se o índice de cremeação durante sete dias, e do diâmetro superficial das gotas do componente lipídico. Os resultados experimentais obtidos para os 15 ensaios do planejamento Plackett-Burman estão apresentados nas Tabelas 5.5 e 5.6.

Tabela 5.5. Respostas índice de cremeação após 7 dias (IC) e diâmetro superficial médio de partícula (D₃₂) obtidas para os ensaios do planejamento Plackett-Burman, cujas variáveis para elaboração da cobertura foram: porcentagem de fécula de mandioca (FM), porcentagem de glicerol (GLI), razão entre cera de carnaúba e ácido esteárico (CAE), velocidade (VE) e tempo de emulsificação (TE).

Ensaio	FM (%)	GLI (%)	CAE (%)	VE (rpm)	TE (min)	IC (%)	D ₃₂ (µm)
1	3,0 (+1)	0,0 (-1)	0,64:0,36 (+1)	8.000 (-1)	1 (-1)	4,17 ± 0,92	1.261,28 ± 385,96
2	3,0 (+1)	2,0 (+1)	0,16:0,84 (-1)	16.000 (+1)	1 (-1)	2,00 ± 0,43	3,59 ± 0,21
3	1,0 (-1)	2,0 (+1)	0,64:0,36 (+1)	8.000 (-1)	5 (+1)	47,92 ± 1,56	1.087,61 ± 320,28
4	3,0 (+1)	0,0 (-1)	0,64:0,36 (+1)	16.000 (+1)	1 (-1)	69,57 ± 2,01	1.474,79 ± 470,86
5	3,0 (+1)	2,0 (+1)	0,16:0,84 (-1)	16.000 (+1)	5 (+1)	4,00 ± 0,89	2,02 ± 0,13
6	3,0 (+1)	2,0 (+1)	0,64:0,36 (+1)	8.000 (-1)	5 (+1)	64,00 ± 1,83	178,41 ± 31,96
7	1,0 (-1)	2,0 (+1)	0,64:0,36 (+1)	16.000 (+1)	1 (-1)	48,98 ± 1,55	1.553,99 ± 547,92
8	1,0 (-1)	0,0 (-1)	0,64:0,36 (+1)	16.000 (+1)	5 (+1)	69,57 ± 1,98	4.774,36 ± 846,80
9	1,0 (-1)	0,0 (-1)	0,16:0,84 (-1)	16.000 (+1)	5 (+1)	3,00 ± 0,66	1,12 ± 0,09
10	3,0 (+1)	0,0 (-1)	0,16:0,84 (-1)	8.000 (-1)	5 (+1)	2,00 ± 0,38	1,11 ± 0,06
11	1,0 (-1)	2,0 (+1)	0,16:0,84 (-1)	8.000 (-1)	1 (-1)	2,00 ± 0,33	3,33 ± 0,24
12	1,0 (-1)	0,0 (-1)	0,16:0,84 (-1)	8.000 (-1)	1 (-1)	2,00 ± 0,45	1,13 ± 0,08
13 ©	2,0 (0)	1,0 (0)	0,40:0,60 (0)	12.000 (0)	3 (0)	2,04 ± 0,37	0,89 ± 0,03
14 ©	2,0 (0)	1,0 (0)	0,40:0,60 (0)	12.000 (0)	3 (0)	2,00 ± 0,35	0,82 ± 0,06
15 ©	2,0 (0)	1,0 (0)	0,40:0,60 (0)	12.000 (0)	3 (0)	1,90 ± 0,32	0,84 ± 0,04

© = Ponto central

Tabela 5.6. Respostas índice de cremeação após 7 dias (IC) e diâmetro superficial médio de partícula (D_{32}) obtidas para os ensaios do planejamento Plackett-Burman, cujas variáveis para elaboração da cobertura foram: porcentagem de fécula de mandioca (FM), porcentagem de glicerol (GLI), razão entre cera de carnaúba e ácido palmítico (CAP), velocidade (VE) e tempo de emulsificação (TE).

Ensaio	FM (%)	GLI (%)	CAP (%)	VE (rpm)	TE (min)	IC (%)	D_{32} (μm)
1	3,0 (+1)	0,0 (-1)	0,64:0,36 (+1)	8.000 (-1)	1 (-1)	39,58 ± 1,02	1.405,16 ± 392,14
2	3,0 (+1)	2,0 (+1)	0,16:0,84 (-1)	16.000 (+1)	1 (-1)	2,00 ± 0,41	0,83 ± 0,09
3	1,0 (-1)	2,0 (+1)	0,64:0,36 (+1)	8.000 (-1)	5 (+1)	43,75 ± 1,48	1.868,93 ± 571,43
4	3,0 (+1)	0,0 (-1)	0,64:0,36 (+1)	16.000 (+1)	1 (-1)	80,43 ± 2,33	1.808,76 ± 499,77
5	3,0 (+1)	2,0 (+1)	0,16:0,84 (-1)	16.000 (+1)	5 (+1)	2,00 ± 0,39	1,24 ± 0,12
6	3,0 (+1)	2,0 (+1)	0,64:0,36 (+1)	8.000 (-1)	5 (+1)	2,04 ± 0,42	59,48 ± 5,41
7	1,0 (-1)	2,0 (+1)	0,64:0,36 (+1)	16.000 (+1)	1 (-1)	58,70 ± 1,86	1.803,83 ± 502,42
8	1,0 (-1)	0,0 (-1)	0,64:0,36 (+1)	16.000 (+1)	5 (+1)	81,63 ± 2,41	1.515,50 ± 403,71
9	1,0 (-1)	0,0 (-1)	0,16:0,84 (-1)	16.000 (+1)	5 (+1)	2,00 ± 0,34	3,35 ± 0,24
10	3,0 (+1)	0,0 (-1)	0,16:0,84 (-1)	8.000 (-1)	5 (+1)	2,00 ± 0,35	1,12 ± 0,11
11	1,0 (-1)	2,0 (+1)	0,16:0,84 (-1)	8.000 (-1)	1 (-1)	12,00 ± 0,97	1,14 ± 0,10
12	1,0 (-1)	0,0 (-1)	0,16:0,84 (-1)	8.000 (-1)	1 (-1)	64,00 ± 1,98	3,34 ± 0,10
13 ©	2,0 (0)	1,0 (0)	0,40:0,60 (0)	12.000 (0)	3 (0)	0,00 ± 0,14	1,19 ± 0,11
14 ©	2,0 (0)	1,0 (0)	0,40:0,60 (0)	12.000 (0)	3 (0)	2,00 ± 0,21	1,15 ± 0,09
15 ©	2,0 (0)	1,0 (0)	0,40:0,60 (0)	12.000 (0)	3 (0)	2,00 ± 0,18	1,19 ± 0,10

© = Ponto central

5.2.1.1. Estabilidade à cremeação

Normalmente, a densidade das gotas em uma emulsão é diferente daquela do líquido que as rodeia, fazendo com a força gravitacional atue sobre elas. Se as gotas têm densidade menor do que a do líquido da fase contínua, há uma tendência a se movimentarem para cima, comportamento chamado de cremeação. A separação gravitacional é um dos mecanismos de instabilidade mais comuns encontrados na indústria de alimentos. Por isso, é importante estabelecer o grau de cremeação, bem como a susceptibilidade de um produto a este tipo de instabilidade (MCCLEMENTS, 2007). O método mais simples e barato de avaliar a separação gravitacional em emulsões é a observação visual, sendo que a extensão da cremeação pode ser caracterizada pelo índice de cremeação (GU; DECKER; MCCLEMENTS, 2005; MCCLEMENTS, 2007).

As coberturas foram preparadas de acordo com o delineamento Plackett-Burman apresentado na Tabela 4.2, e a maioria apresentou separação de fases com a formação de uma fase inferior aquosa (suspensão de fécula de mandioca) e uma fase superior contendo cera de carnaúba e ácido graxo (Tabelas 5.5 e 5.6). Emulsões estáveis apresentam índices de cremeação muito pequenos ou nulos.

Para ambos os ácidos graxos, observou-se que a razão cera de carnaúba: ácido graxo apresentou efeito significativo sobre o índice de cremeação (Tabela 5.7). O efeito desta resposta foi positivo, isto é, o aumento de seu valor implica aumento do índice de cremeação. Assim, as coberturas elaboradas com a razão cera de carnaúba: ácido graxo no limite inferior (0,16:0,84% p/p) e no ponto central (0,40:0,60% p/p) do planejamento apresentaram menores índices de cremeação, indicando emulsões estáveis e homogêneas.

Para os tratamentos com ácido palmítico, a porcentagem de glicerol também apresentou efeito significativo. Porém, o efeito desta variável foi negativo, fazendo com que o aumento na concentração de glicerol resultasse em menores índices de cremeação. Verificou-se também que a concentração de fécula de mandioca e o tempo de emulsificação, apesar dos efeitos negativos não significativos, apresentaram p-valores próximos a 0,10. Assim, estas variáveis no nível superior do planejamento proporcionaram menores índices de cremeação e, conseqüentemente, emulsões mais estáveis.

De acordo com a Lei de Stokes, a cremeação de emulsões pode ser retardada através da redução da diferença de densidade entre as fases dispersa e contínua, da diminuição do

tamanho das gotas ou do aumento da viscosidade da fase contínua (MCCLEMENTS, 2007). O aumento das concentrações de fécula de mandioca e glicerol aumentam a viscosidade aparente da fase contínua (CHE et al., 2008), fazendo com que a taxa de cremeação seja mais lenta, uma vez que o movimento das gotas lipídicas é reduzido. Assim, ensaios com concentração de fécula de mandioca acima de 2% e porcentagens de glicerol superiores a 1% (formulações 2, 5, 13, 14 e 15), para ambos os ácidos graxos, apresentaram baixos índices de cremeação, resultando em emulsões mais estáveis.

Tabela 5.7. Estimativa dos efeitos das variáveis porcentagem de fécula de mandioca, porcentagem de glicerol, razão entre cera de carnaúba e ácido graxo, velocidade e tempo de emulsificação sobre a resposta índice de cremeação (IC).

	Variáveis ^a	Efeitos	Erro padrão	t(9)	p-valor
Formulações contendo ácido esteárico	Média	21,9200	5,0994	4,2985	0,0020
	Fécula de Mandioca	-4,6216	11,4026	-0,4053	0,6947
	Glicerol	-3,0999	11,4026	0,2719	0,7919
	Cera:AE^b	48,1989	11,4026	4,2270	0,0022
	Velocidade	12,5044	11,4026	1,0966	0,3013
	Tempo	10,2951	11,4026	0,9029	0,3901
Formulações contendo ácido palmítico	Média	26,4758	5,9441	4,4542	0,0016
	Fécula de Mandioca**	-22,3366	13,2913	-1,6805	0,1272
	Glicerol	-24,8607	13,2913	-1,8704	0,0942
	Cera:AP^c	37,0229	13,2913	2,7855	0,0212
	Velocidade	10,5648	13,2913	0,7949	0,4471
	Tempo **	-20,5484	13,2913	-1,5460	0,1565

^a Variáveis em negrito = significativo para $p < 0,10$; ^b Cera:AE = razão cera de carnaúba e ácido esteárico; ^c Cera: AP = razão cera de carnaúba e ácido palmítico. ** Variável considerada significativa.

A Figura 5.1 apresenta o aspecto visual das soluções obtidas no delineamento experimental. Observou-se que as formulações contendo ácido palmítico apresentaram maior cremeação quando comparadas àquelas com ácido esteárico (ensaios 1, 7, 11 e 12). Segundo Regert, Langlois e Colinart (2005), a cera de carnaúba possui quantidades

similares de ácido palmítico e esteárico. Porém, devido ao comprimento médio da cadeia de 50 átomos de carbono da cera de carnaúba, esta apresenta maior imiscibilidade em ácido esteárico (contém 18 carbonos) do que em ácido palmítico, cuja cadeia contém 16 carbonos (BASSON; REYNHARDT, 1988). A maior compatibilidade entre a cera de carnaúba e o ácido esteárico resultou em menores índices de cremeação destas formulações em comparação àquelas com ácido palmítico, como pode ser observado nas Tabelas 5.5 e 5.6 e na Figura 5.1.

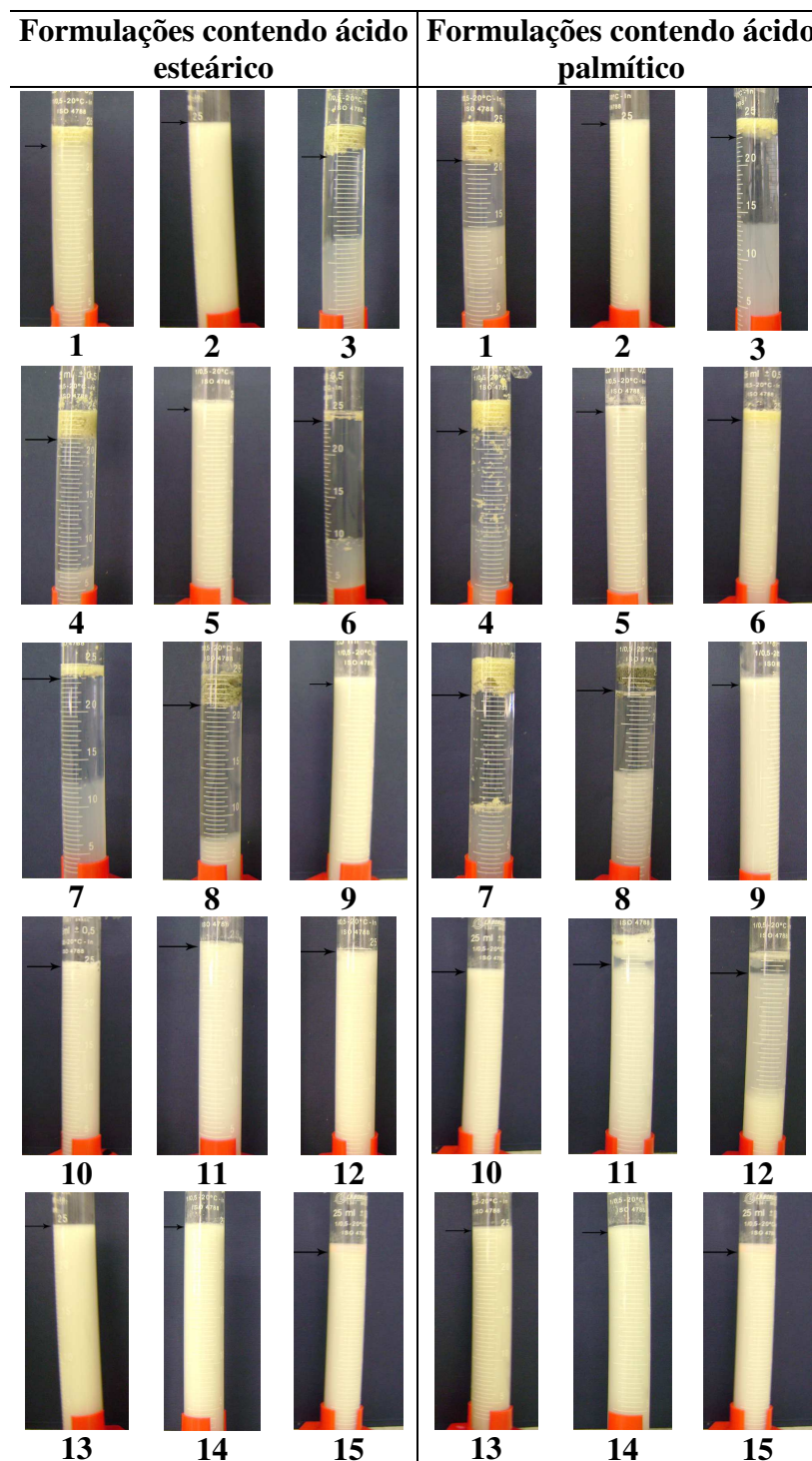


Figura 5.1. Aspecto visual das coberturas emulsionadas formuladas segundo delineamento Plackett-Burman, cujas variáveis para elaboração das soluções foram: porcentagem de fécula de mandioca, porcentagem de glicerol, razão entre cera de carnaúba e ácido esteárico ou palmítico, velocidade e tempo de emulsificação.

5.2.1.2. Tamanho médio de partícula

O tamanho das gotas de uma emulsão tem um forte impacto sobre a sua estabilidade, suas propriedades ópticas, sua reologia, e seus atributos sensoriais. Portanto, é de grande importância a medida confiável e precisa do tamanho das gotículas presentes em uma emulsão. O valor médio do tamanho das gotas pode ser descrito através do diâmetro médio superficial ou de Sauter (D_{32}), que relaciona o volume e a área das gotas presentes na emulsão (MCCLEMENTS, 2007).

O tamanho das gotas do componente lipídico das formulações das coberturas (cera de carnaúba e ácido esteárico ou palmítico) variou de 0,82 μm a 4.774,36 μm para os diferentes ensaios do planejamento, como pode ser observado nas Tabelas 5.5 e 5.6. Através da análise estatística do delineamento experimental, verificou-se que, tanto para o ácido esteárico quanto para o palmítico, apenas a média global e a razão cera de carnaúba: ácido graxo apresentaram efeito estatisticamente significativo sobre esta resposta. O aumento da proporção de cera de carnaúba nas dispersões (nível superior do planejamento = 0,64%) resultou em maiores tamanhos de gota, mostrando um efeito positivo sobre a resposta. Também foi observado que no nível superior do planejamento (razão cera de carnaúba: ácido graxo = 0,64:0,36% p/p) as soluções foram heterogêneas e houve grande floculação. Relacionando os valores dos tamanhos de gotas com o índice de cremeação (Tabelas 5.5 e 5.6), nota-se que quanto menor o tamanho das gotas, maior é a estabilidade das emulsões (menores índices de cremeação). Assim, é desejável menores tamanhos de gota para que se obtenha uma cobertura emulsionada mais estável, capaz de apresentar melhores propriedades de barreira a gases e umidade.

As formulações que apresentaram maior diâmetro médio de partícula foram os que obtiveram maior índice de cremeação, uma vez que maiores gotas do componente lipídico tendem a se associarem, resultando em floculação. Comportamento similar foi também observado por Perrechil (2008) e por Sun, Gunasekaran e Richards (2007) em emulsões compostas por proteínas, polissacarídeos, óleo e água.

Pérez-Gago e Krochta (2001) observaram que a separação da fase lipídica, composta por cera de abelha, em filmes de proteína de soro do leite emulsionados ocorria em soluções cujo diâmetro das gotas estava entre 1,5 e 2,0 μm . Em emulsões com menores tamanhos de gota, não houve separação de fases. Segundo os autores, isto ocorre porque a

taxa de cremação depende do quadrado do diâmetro das gotas lipídicas (lei de Stokes). Assim, gotas grandes suspensas na solução irão se associar mais rapidamente.

A viscosidade das emulsões também influencia o tamanho médio de partícula e, conseqüentemente, a estabilidade das mesmas. Emulsões mais viscosas tendem a ser mais estáveis (PÉREZ-GAGO; KROCHTA, 2001; MCCLEMNTS, 2007). Pode-se observar nas Tabelas 5.7 e 5.8 que a concentração de fécula de mandioca e glicerol apresentaram efeitos negativos para ambos os ácidos graxos. Assim, o aumento na concentração destas variáveis resulta em redução do tamanho médio de gota e do índice de cremação, tornando as emulsões mais viscosas e estáveis, apesar das variáveis não apresentarem efeitos estatisticamente significativos.

Tabela 5.8. Estimativa dos efeitos das variáveis porcentagem de fécula de mandioca, porcentagem de glicerol, razão entre cera de carnaúba e ácido graxo, velocidade e tempo de emulsificação sobre a resposta tamanho médio de partícula.

	Variáveis ^a	Efeitos	Erro padrão	t(9)	p-valor
Formulações contendo ácido esteárico	Média	689,2863	244,7728	2,8160	0,0202
	Fécula de Mandioca	-749,3903	547,3287	-1,3692	0,2041
	Glicerol	-780,8042	547,3287	-1,4266	0,1875
	Cera:AE^b	1720,6918	547,3287	3,1438	0,0119
	Velocidade	880,1649	547,3287	1,6081	0,1423
	Tempo	291,4191	547,3287	0,5324	0,6073
Formulações contendo ácido palmítico	Média	564,3466	141,1700	3,9976	0,0031
	Fécula de Mandioca	-318,9150	315,6657	-1,0103	0,3387
	Glicerol	-165,9636	315,6657	-0,5258	0,6118
	Cera:AP^c	1409,7759	315,6657	4,4660	0,0016
	Velocidade	299,3914	315,6657	0,9484	0,3677
	Tempo	-262,2402	315,6657	-0,8308	0,4276

^a Variáveis em negrito = significativo para $p < 0,10$; ^b Cera:AE = razão cera de carnaúba e ácido esteárico; ^c Cera: AP = razão cera de carnaúba e ácido palmítico.

5.2.2. Avaliação das propriedades de barreira das coberturas

O uso de coberturas comestíveis é um dos métodos mais inovadores para prolongar a vida útil de frutas, agindo como barreira aos gases e tendo um efeito similar ao armazenamento sob atmosfera controlada ou modificada. A eficácia e a funcionalidade de cada cobertura dependem das suas propriedades físico-químicas e de barreira, que estão muitas vezes intimamente relacionadas ao arranjo molecular dos diferentes componentes do revestimento (VARGAS et al., 2008).

Ao desenvolver coberturas comestíveis, a abordagem clássica visa caracterizar suas propriedades através da formação de filmes. Esta abordagem pode ser muito útil e prática para fins comparativos, mas não leva em conta a interação entre a cobertura e a superfície das frutas e sua subsequente influência sobre as propriedades da película (VARGAS et al., 2008).

As propriedades de barreira das coberturas comestíveis podem ser determinados através da medida da taxa respiratória dos produtos com películas e da resistência ao vapor de água. A espessura das películas, que influencia grandemente suas propriedades de barreira, não é facilmente mensurada, mas pode ser estimada através da densidade superficial de sólidos.

Os resultados experimentais de densidade superficial de sólidos, taxa respiratória e resistência ao vapor de água obtidos para os 15 ensaios do planejamento Plackett-Burman estão apresentados nas Tabelas 5.9 e 5.10.

Tabela 5.9. Respostas densidade superficial de sólidos (DSS), taxa respiratória (TR) e resistência ao vapor de água (RVA) obtidas para os ensaios do planejamento Plackett-Burman, cujas variáveis para elaboração da cobertura foram: porcentagem de fécula de mandioca (FM), porcentagem de glicerol (GLI), razão entre cera de carnaúba e ácido esteárico (CAE), velocidade (VE) e tempo de emulsificação (TE).

Ensaio	FM (%)	GLI (%)	CAE (%)	VE (rpm)	TE (min)	DSS ($\times 10^{-3} \text{ g cm}^{-2}$)	TR ($\text{mL CO}_2 \text{ kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$)	RVA (s cm^{-1})
1	3,0 (+1)	0,0 (-1)	0,64:0,36 (+1)	8.000 (-1)	1 (-1)	$1,77 \pm 0,26$	$5,22 \pm 0,93$	$66,24 \pm 4,42$
2	3,0 (+1)	2,0 (+1)	0,16:0,84 (-1)	16.000 (+1)	1 (-1)	$1,88 \pm 0,13$	$4,18 \pm 1,07$	$102,67 \pm 7,09$
3	1,0 (-1)	2,0 (+1)	0,64:0,36 (+1)	8.000 (-1)	5 (+1)	$0,81 \pm 0,04$	$3,21 \pm 1,00$	$51,05 \pm 1,66$
4	3,0 (+1)	0,0 (-1)	0,64:0,36 (+1)	16.000 (+1)	1 (-1)	$1,98 \pm 0,29$	$3,09 \pm 0,31$	$49,26 \pm 1,89$
5	3,0 (+1)	2,0 (+1)	0,16:0,84 (-1)	16.000 (+1)	5 (+1)	$2,15 \pm 0,57$	$8,31 \pm 0,52$	$74,34 \pm 8,83$
6	3,0 (+1)	2,0 (+1)	0,64:0,36 (+1)	8.000 (-1)	5 (+1)	$1,96 \pm 0,31$	$3,57 \pm 0,55$	$57,52 \pm 6,75$
7	1,0 (-1)	2,0 (+1)	0,64:0,36 (+1)	16.000 (+1)	1 (-1)	$1,67 \pm 0,17$	$3,36 \pm 0,38$	$57,72 \pm 6,99$
8	1,0 (-1)	0,0 (-1)	0,64:0,36 (+1)	16.000 (+1)	5 (+1)	$1,71 \pm 0,35$	$5,04 \pm 0,46$	$53,48 \pm 1,12$
9	1,0 (-1)	0,0 (-1)	0,16:0,84 (-1)	16.000 (+1)	5 (+1)	$0,84 \pm 0,16$	$7,47 \pm 0,72$	$43,15 \pm 4,41$
10	3,0 (+1)	0,0 (-1)	0,16:0,84 (-1)	8.000 (-1)	5 (+1)	$1,84 \pm 0,32$	$5,04 \pm 0,52$	$66,09 \pm 8,39$
11	1,0 (-1)	2,0 (+1)	0,16:0,84 (-1)	8.000 (-1)	1 (-1)	$1,37 \pm 0,08$	$2,73 \pm 0,61$	$58,54 \pm 5,36$
12	1,0 (-1)	0,0 (-1)	0,16:0,84 (-1)	8.000 (-1)	1 (-1)	$0,88 \pm 0,09$	$5,52 \pm 0,37$	$64,48 \pm 2,46$
13 ©	2,0 (0)	1,0 (0)	0,40:0,60 (0)	12.000 (0)	3 (0)	$1,48 \pm 0,27$	$4,88 \pm 0,43$	$89,08 \pm 2,89$
14 ©	2,0 (0)	1,0 (0)	0,40:0,60 (0)	12.000 (0)	3 (0)	$1,49 \pm 0,13$	$3,76 \pm 0,38$	$71,22 \pm 2,17$
15 ©	2,0 (0)	1,0 (0)	0,40:0,60 (0)	12.000 (0)	3 (0)	$1,49 \pm 0,09$	$5,53 \pm 0,52$	$73,90 \pm 3,99$

© = Ponto central

Tabela 5.10. Respostas densidade superficial de sólidos (DSS), taxa respiratória (TR) e resistência ao vapor de água (RVA) obtidas para os ensaios do planejamento Plackett-Burman, cujas variáveis para elaboração da cobertura foram: porcentagem de fécula de mandioca (FM), porcentagem de glicerol (GLI), razão entre cera de carnaúba e ácido palmítico (CAP), velocidade (VE) e tempo de emulsificação (TE).

Ensaio	FM (%)	GLI (%)	CAP (%)	VE (rpm)	TE (min)	DSS ($\times 10^{-3} \text{ g cm}^{-2}$)	TR ($\text{mL CO}_2 \text{ kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$)	RVA (s cm^{-1})
1	3,0 (+1)	0,0 (-1)	0,64:0,36 (+1)	8.000 (-1)	1 (-1)	$1,79 \pm 0,19$	$5,47 \pm 0,89$	$71,07 \pm 7,83$
2	3,0 (+1)	2,0 (+1)	0,16:0,84 (-1)	16.000 (+1)	1 (-1)	$1,95 \pm 0,17$	$6,07 \pm 0,62$	$77,19 \pm 7,11$
3	1,0 (-1)	2,0 (+1)	0,64:0,36 (+1)	8.000 (-1)	5 (+1)	$0,86 \pm 0,05$	$3,65 \pm 0,24$	$61,43 \pm 6,92$
4	3,0 (+1)	0,0 (-1)	0,64:0,36 (+1)	16.000 (+1)	1 (-1)	$2,04 \pm 0,12$	$4,59 \pm 0,34$	$57,08 \pm 3,55$
5	3,0 (+1)	2,0 (+1)	0,16:0,84 (-1)	16.000 (+1)	5 (+1)	$1,99 \pm 0,23$	$8,92 \pm 0,29$	$66,32 \pm 6,33$
6	3,0 (+1)	2,0 (+1)	0,64:0,36 (+1)	8.000 (-1)	5 (+1)	$2,08 \pm 0,19$	$6,20 \pm 0,84$	$70,38 \pm 5,81$
7	1,0 (-1)	2,0 (+1)	0,64:0,36 (+1)	16.000 (+1)	1 (-1)	$1,41 \pm 0,25$	$2,80 \pm 0,39$	$64,56 \pm 7,03$
8	1,0 (-1)	0,0 (-1)	0,64:0,36 (+1)	16.000 (+1)	5 (+1)	$0,98 \pm 0,04$	$6,78 \pm 0,75$	$58,89 \pm 2,72$
9	1,0 (-1)	0,0 (-1)	0,16:0,84 (-1)	16.000 (+1)	5 (+1)	$1,01 \pm 0,03$	$7,89 \pm 0,88$	$43,20 \pm 5,67$
10	3,0 (+1)	0,0 (-1)	0,16:0,84 (-1)	8.000 (-1)	5 (+1)	$1,82 \pm 0,12$	$8,57 \pm 0,53$	$73,14 \pm 5,45$
11	1,0 (-1)	2,0 (+1)	0,16:0,84 (-1)	8.000 (-1)	1 (-1)	$1,03 \pm 0,12$	$3,52 \pm 0,30$	$72,73 \pm 8,35$
12	1,0 (-1)	0,0 (-1)	0,16:0,84 (-1)	8.000 (-1)	1 (-1)	$0,94 \pm 0,02$	$6,68 \pm 0,54$	$65,83 \pm 2,57$
13 ©	2,0 (0)	1,0 (0)	0,40:0,60 (0)	12.000 (0)	3 (0)	$1,54 \pm 0,09$	$5,64 \pm 0,76$	$84,90 \pm 7,13$
14 ©	2,0 (0)	1,0 (0)	0,40:0,60 (0)	12.000 (0)	3 (0)	$1,49 \pm 0,25$	$4,85 \pm 0,63$	$70,44 \pm 5,45$
15 ©	2,0 (0)	1,0 (0)	0,40:0,60 (0)	12.000 (0)	3 (0)	$1,54 \pm 0,12$	$5,80 \pm 0,33$	$67,19 \pm 2,98$

© = Ponto central

5.2.2.1. Densidade superficial de sólidos

A espessura das coberturas está diretamente relacionada a suas propriedades de barreira aos gases e ao vapor de água. Entretanto, a medida precisa deste parâmetro é muito complexa, uma vez que cortes ou o congelamento da amostra podem alterar seus valores (VARGAS et al., 2008). Assim, a espessura pode ser estimada através da densidade superficial de sólidos (DSS). Maiores valores de DSS indicam que a cobertura é mais espessa (VILLALOBOS et al., 2004; VARGAS et al., 2006; VILLALOBOS-CARVAJAL et al., 2009).

A densidade superficial de sólidos (DSS) variou de $0,81 \times 10^{-3}$ a $2,15 \times 10^{-3}$ g cm⁻², sendo que os maiores valores para ambos os ácidos graxos foram obtidos nos ensaios com maior concentração de fécula de mandioca (3% p/p), como apresentado nas Tabelas 5.9 e 5.10. Através da análise estatística dos resultados obtidos no delineamento Plackett-Burman, comprovou-se que a concentração de fécula de mandioca apresentou efeito estatisticamente significativo sobre a DSS (Tabela 5.11). Tanto para as formulações contendo ácido esteárico quanto para as com ácido palmítico, a concentração de fécula de mandioca apresentou efeito positivo sobre a resposta, mostrando que o uso de maiores porcentagens do polissacarídeo na formulação das coberturas resultou no aumento da espessura.

Segundo Villalobos-Carvajal et al. (2009), a imersão da amostra na cobertura inicialmente produz um processo de diluição da dispersão na interface e, paralelamente, uma penetração de parte da cobertura nos espaços vazios. Nestes processos, a viscosidade da cobertura e suas interações de superfície no produto minimamente processado (tensão superficial da cobertura, rugosidade e porosidade da superfície) afetam a espessura e a estrutura formada pela película. Maiores concentrações de fécula de mandioca implicam aumento na viscosidade das coberturas, fazendo com que estas tenham maior aderência à superfície do produto e menor diluição. Assim, a DSS aumenta quando se utiliza maiores porcentagens de amido. Villalobos-Carvajal et al. (2009) também observaram que o aumento na concentração de hidroxipropil metilcelulose em coberturas para cenouras minimamente processadas resultava em maiores valores de viscosidade e de DSS.

Vargas et al. (2006) observaram que a DSS aumentou em função da adição de maiores quantidade de ácido oléico em coberturas contendo 1% de quitosana. Neste

trabalho observou-se que a razão cera de carnaúba: ácido graxo também apresentou efeito positivo sobre a resposta, uma vez que aumenta a quantidade de sólidos na emulsão. Porém, não foi significativo estatisticamente.

Tabela 5.11. Estimativa dos efeitos das variáveis porcentagem de fécula de mandioca, porcentagem de glicerol, razão entre cera de carnaúba e ácido graxo, velocidade e tempo de emulsificação sobre a resposta densidade superficial de sólidos (DSS).

	Variáveis ^a	Efeitos	Erro padrão	t(9)	p-valor
Formulações contendo ácido esteárico	Média	1,5547	0,0694	22,3958	0,0000
	Fécula de Mandioca	0,7167	0,1552	4,6170	0,0013
	Glicerol	0,1367	0,1552	0,8805	0,4015
	Cera:AE ^b	0,1567	0,1552	1,0093	0,3392
	Velocidade	0,2667	0,1552	1,7180	0,1199
	Tempo	-0,0400	0,1552	-0,2577	0,8024
Formulações contendo ácido palmítico	Média	1,4980	0,0298	50,1943	0,0000
	Fécula de Mandioca	0,9067	0,0667	13,5864	0,0000
	Glicerol	0,1233	0,0667	1,8482	0,1976
	Cera:AP ^c	0,0700	0,0667	1,0490	0,3216
	Velocidade	0,1433	0,0667	2,1479	0,1602
	Tempo	-0,0700	0,0667	-1,0490	0,3216

^a Variáveis em negrito = significativo para $p < 0,10$; ^b Cera:AE = razão cera de carnaúba e ácido esteárico; ^c Cera: AP = razão cera de carnaúba e ácido palmítico.

5.2.2.2. Taxa de respiração

Coberturas comestíveis agem como barreiras às trocas gasosas, fazendo com que haja menos oxigênio disponível para a respiração dos tecidos vegetais, resultando em menor liberação de dióxido de carbono pelo produto. Assim, o uso de revestimentos comestíveis em frutas minimamente processadas pode criar uma atmosfera modificada em torno de cada fatia do produto, reduzindo a taxa respiratória e, conseqüentemente, os processos metabólicos (ROJAS-GRAU; TAPIA; MARTÍN-BELLOSO, 2008). Coberturas à base de fécula de mandioca promoveram redução na atividade respiratória de maçãs

(FONTES, 2005), mangas (CHIUMARELLI et al., 2010) e morangos (GARCIA et al., 2010) minimamente processados.

A taxa respiratória de fatias de maçã sem cobertura foi de $6,38 \pm 0,60 \text{ ml CO}_2 \text{ kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Verificou-se que as formulações contendo ácido palmítico promoveram taxas respiratórias similares às fatias sem cobertura (Tabela 5.10). As formulações contendo ácido esteárico promoveram, em sua maioria, menores taxas respiratórias que a amostra controle, exceto os ensaios 5 e 9, que apresentaram maior atividade respiratória (Tabela 5.9).

Para ambos os ácidos graxos, as variáveis razão cera de carnaúba: ácido esteárico ou palmítico e o tempo de emulsificação apresentaram efeitos estatisticamente significativos sobre a taxa de respiração de fatias de maçã (Tabela 5.12). A razão cera de carnaúba: ácido graxo apresentou efeito negativo, enquanto o tempo de emulsificação apresentou efeito positivo.

O aumento da razão cera de carnaúba: ácido graxo fez com que houvesse pontos de aglomeração de lipídios em alguns locais ou separação de fases da cobertura, fazendo com que a barreira a gases formada pelo polissacarídeo fosse mais eficiente. Já o tempo e a velocidade de emulsificação, apesar de não significativa, apresentaram efeitos positivos, indicando que uma maior homogeneização, isto é, uma distribuição mais uniforme de pequenas gotas de componente lipídico implicou maiores valores da taxa respiratória, já que os lipídios formam fracas barreiras às trocas gasosas.

As concentrações de fécula de mandioca e de glicerol apresentaram efeitos estatisticamente significativos apenas nas formulações contendo ácido palmítico (Tabela 5.12). O efeito da fécula de mandioca sobre a taxa respiratória foi positivo, ou seja, o aumento da concentração desta variável aumentou a resposta. Apesar da maior concentração de fécula resultar em maiores valores de densidade superficial de sólidos e, consequentemente, películas mais espessas (Tabela 5.11), isso também afeta a distribuição das gotas lipídicas na matriz polimérica (Tabelas 5.7 e 5.8), aumentando a permeabilidade aos gases, pois componentes lipídicos formam barreiras fracas ao O_2 e ao CO_2 . Pérez-Gago et al. (2005) também relataram que os polissacarídeos apresentam grande higroscopicidade, fazendo com que a umidade do ambiente e do produto seja absorvida, o que prejudica a propriedade de barreira aos gases da película. Já o glicerol apresentou efeito negativo, pois

este plasticizante reduz microfissuras da película (GARCIA; MARTINO; ZARITZKY, 1998), reduzindo assim a taxa respiratória das fatias de maçã.

Tabela 5.12. Estimativa dos efeitos das variáveis porcentagem de fécula de mandioca, porcentagem de glicerol, razão entre cera de carnaúba e ácido graxo, velocidade e tempo de emulsificação sobre a resposta taxa respiratória (TR).

	Variáveis ^a	Efeitos	Erro padrão	t(9)	p-valor
Formulações contendo ácido esteárico	Média	4,7271	0,3332	14,1885	0,0000
	Fécula de Mandioca	0,3481	0,7450	0,4673	0,6514
	Glicerol	-1,0018	0,7450	-1,3447	0,2116
	Cera:AE^b	-1,6258	0,7450	-2,1824	0,0570
	Velocidade	1,0278	0,7450	1,3796	0,2010
	Tempo	1,4231	0,7450	1,9102	0,0884
Formulações contendo ácido palmítico	Média	5,8294	0,2050	28,4340	0,0000
	Fécula de Mandioca	1,4139	0,4584	3,0843	0,0130
	Glicerol	-1,4731	0,4584	-3,2134	0,0106
	Cera:AP^c	-2,0260	0,4584	-4,4194	0,0017
	Velocidade	0,4918	0,4584	1,0728	0,3113
	Tempo	2,1455	0,4584	4,6801	0,0012

^a Variáveis em negrito = significativo para $p < 0,10$; ^b Cera:AE = razão cera de carnaúba e ácido esteárico; ^c Cera: AP = razão cera de carnaúba e ácido palmítico.

5.2.2.3. Resistência ao vapor de água

Os revestimentos comestíveis contendo lipídios aplicados em frutas inteiras ou minimamente processadas apresentam baixa permeabilidade ao vapor de água, reduzindo a perda de umidade do produto. Entretanto, a interação entre cobertura e a superfície do produto, especialmente aqueles submetidos ao processamento mínimo, pode modificar as propriedades de barreira da película. Assim, é interessante mensurar a resistência ao vapor de água da cobertura aplicada sobre o tecido vegetal (VARGAS et al., 2008).

Apenas a média global apresentou efeito estatisticamente significativo sobre a resistência ao vapor de água (RVA) das películas aplicadas sobre cilindros de maçã (Tabela 5.13). Entretanto, para ambos os ácidos graxos, pode-se observar que a concentração de

fécua de mandioca apresentou p-valor próximo de 0,10. Assim, considerou-se o efeito positivo desta variável, que indica que o aumento na concentração de fécula aumenta a resistência ao vapor de água. Isto corrobora as respostas obtidas para índice de cremeação, tamanho médio de partícula e densidade superficial de sólidos (Tabelas 5.7, 5.8 e 5.11), respostas em que o aumento na concentração de fécula de mandioca resultou em emulsões mais estáveis, com melhor distribuição das gotas lipídicas e mais espessas, fatores que melhoram a barreira ao vapor de água.

Tabela 5.13. Estimativa dos efeitos das variáveis porcentagem de fécula de mandioca, porcentagem de glicerol, razão entre cera de carnaúba e ácido graxo, velocidade e tempo de emulsificação sobre a resposta resistência ao vapor de água (RVA).

	Variáveis ^a	Efeitos	Erro padrão	t(9)	p-valor
Formulações contendo ácido esteárico	Média	65,2482	3,6117	18,0656	0,0000
	Fécula de Mandioca**	14,6189	8,0761	1,8101	0,1037
	Glicerol	9,8579	8,0761	1,2206	0,2532
	Cera:AE ^b	-12,3331	8,0761	-1,5271	0,1611
	Velocidade	2,7827	8,0761	0,3446	0,7383
	Tempo	-8,8798	8,0761	-1,0995	0,3001
Formulações contendo ácido palmítico	Média	66,9571	2,1812	30,6972	0,0000
	Fécula de Mandioca**	8,0876	4,8773	1,6582	0,1317
	Glicerol	7,2330	4,8773	1,4830	0,1722
	Cera:AP ^c	-2,4993	4,8773	-0,5124	0,6207
	Velocidade	-7,8896	4,8773	-1,6176	0,1402
	Tempo	-5,8529	4,8773	-1,2000	0,2608

^a Variáveis em negrito = significativo para $p < 0,10$; ^b Cera:AE = razão cera de carnaúba e ácido esteárico; ^c Cera: AP = razão cera de carnaúba e ácido palmítico; ** Variável considerada significativa.

Como explicado anteriormente no item 5.2.1, a concentração de fécula de mandioca altera a viscosidade da emulsão. Coberturas compostas com maior concentração de fécula tendem a ser mais viscosas, com menores tamanhos de gotas e distribuição uniforme destas, além de promover maior densidade superficial de sólidos, o que melhora a barreira à

umidade. Villalobos-Carvajal et al. (2009) e Vargas et al. (2006) relataram que os valores de resistência ao vapor de água foram diretamente proporcionais aos valores de densidade superficial de sólidos (DSS), isto é, maiores valores de DSS indicam coberturas com menor permeabilidade ao vapor de água.

Entretanto, vários autores observaram que a utilização de coberturas à base de polissacarídeos e proteínas contendo lipídios em frutas minimamente processadas promoveu perda de água das amostras similar à do produto sem película (PÉREZ-GAGO et al., 2003; PÉREZ-GAGO et al, 2005; CONFORTI; TOTTY, 2007). Isso ocorre devido a dois motivos: a alta umidade na superfície da fruta fatiada, fazendo com que a película perca suas propriedades de barreira à umidade (PÉREZ-GAGO et al, 2005); e a distribuição não-homogênea das gotas lipídicas na emulsão (PÉREZ-GAGO et al, 2005; VARGAS et al., 2008).

Neste trabalho, verificou-se que as formulações, cujas razões cera de carnaúba: ácido graxo situavam-se no nível superior do planejamento (0,64:0,36% p/p) e que apresentaram alto índice de cremeação, promoveram menor resistência ao vapor de água, uma vez que houve floculação e o componente lipídico ficou concentrado em alguns pontos da película. Assim, vale ressaltar que o efeito desta variável foi negativo para ambos os ácidos graxos, apesar de não significativo.

A eficiência das coberturas formuladas através do delineamento experimental é apresentada na Tabela 5.14. Observou-se que a aplicação de coberturas nos cilindros de maçã aumentou a resistência ao vapor de água, exceto nos ensaios 3, 4, 8 e 9 com ácido esteárico e no ensaio 9 com ácido palmítico, cujos valores de RVA foram inferiores ao da amostra sem cobertura. As formulações com menor índice de cremeação, menor diâmetro médio de partícula e maior densidade superficial de sólidos apresentaram maiores resistências ao vapor de água, indicando que o componente lipídico estava mais uniformemente distribuído na cobertura, nesses ensaios.

Tabela 5.14. Eficiência da resistência ao vapor de água das coberturas formuladas segundo delineamento Plackett-Burman em função da concentração de fécula de mandioca (FM), porcentagem de glicerol (GLI), razão cera de carnaúba ácido graxo (CAG), velocidade (VE) e tempo de emulsificação (TE).

Ensaio	FM (%)	GLI (%)	CAG (%)	VE (rpm)	TE (min)	Eficiência da cobertura (%)	
						Ácido Esteárico	Ácido Palmítico
1	3,0 (+1)	0,0 (-1)	0,64:0,36 (+1)	8.000 (-1)	1 (-1)	21,69	30,57
2	3,0 (+1)	2,0 (+1)	0,16:0,84 (-1)	16.000 (+1)	1 (-1)	88,61	41,81
3	1,0 (-1)	2,0 (+1)	0,64:0,36 (+1)	8.000 (-1)	5 (+1)	-6,23	12,86
4	3,0 (+1)	0,0 (-1)	0,64:0,36 (+1)	16.000 (+1)	1 (-1)	-9,51	4,86
5	3,0 (+1)	2,0 (+1)	0,16:0,84 (-1)	16.000 (+1)	5 (+1)	36,57	21,83
6	3,0 (+1)	2,0 (+1)	0,64:0,36 (+1)	8.000 (-1)	5 (+1)	5,67	29,29
7	1,0 (-1)	2,0 (+1)	0,64:0,36 (+1)	16.000 (+1)	1 (-1)	6,03	18,61
8	1,0 (-1)	0,0 (-1)	0,64:0,36 (+1)	16.000 (+1)	5 (+1)	-1,76	8,18
9	1,0 (-1)	0,0 (-1)	0,16:0,84 (-1)	16.000 (+1)	5 (+1)	-20,74	-20,63
10	3,0 (+1)	0,0 (-1)	0,16:0,84 (-1)	8.000 (-1)	5 (+1)	21,40	34,36
11	1,0 (-1)	2,0 (+1)	0,16:0,84 (-1)	8.000 (-1)	1 (-1)	7,54	33,61
12	1,0 (-1)	0,0 (-1)	0,16:0,84 (-1)	8.000 (-1)	1 (-1)	18,45	20,94
13 ©	2,0 (0)	1,0 (0)	0,40:0,60 (0)	12.000 (0)	3 (0)	63,65	55,96
14 ©	2,0 (0)	1,0 (0)	0,40:0,60 (0)	12.000 (0)	3 (0)	30,84	29,41
15 ©	2,0 (0)	1,0 (0)	0,40:0,60 (0)	12.000 (0)	3 (0)	35,76	23,42

© = Ponto central

5.3. Escolha das variáveis para formulação de coberturas comestíveis

Através do planejamento Plackett-Burman, foi possível selecionar as variáveis que mais influenciaram as propriedades de barreira das coberturas, tanto para as formulações contendo ácido esteárico quanto para aquelas com ácido palmítico.

A variável velocidade de emulsificação, apesar de mostrar alguma influência sobre as respostas tamanho médio de partícula e densidade superficial de sólidos, não apresentou efeito significativo sobre as respostas estudadas, sendo fixada no ponto central (12.000 rpm).

O efeito do tempo de emulsificação foi significativo apenas para a resposta taxa de respiração. Como o efeito desta variável foi positivo e a cobertura visa à redução da taxa respiratória do produto, optou-se por fixar o tempo de emulsificação em 3 minutos, o que garante uma adequada homogeneização das formulações.

Com base nos resultados do planejamento experimental realizado, foram selecionadas para a etapa subsequente do projeto as seguintes variáveis: concentrações de fécula de mandioca (2-4% p/p), glicerol (1-3% p/p) e a razão cera de carnaúba: ácido esteárico ou palmítico (0:0 – 0,40:0,60% p/p). As faixas de concentração utilizadas foram alteradas visando maximizar/minimizar as respostas estudadas, uma vez que os resultados obtidos no planejamento Plackett-Burman mostraram que porcentagens de fécula abaixo de 2%, glicerol inferiores a 1% e razões cera: ácido graxo acima de 0,40:0,60% proporcionaram emulsões instáveis e coberturas com barreiras ao vapor de água e aos gases insatisfatórias para aplicação em maçãs minimamente processadas.

5.4. Seleção de Formulações

O delineamento composto central rotacional (DCCR) 2^3 , incluindo 6 pontos axiais e 3 pontos centrais, totalizando 17 ensaios para cada ácido graxo, teve como objetivo avaliar os efeitos das variáveis porcentagem de fécula de mandioca, porcentagem de glicerol e razão entre cera de carnaúba e ácido graxo, sobre propriedades de barreira, estabilidade das coberturas e propriedades físicas e mecânicas de filmes formados com as emulsões.

Os coeficientes de regressão estimados representam quanto cada variável independente influencia em cada resposta estudada, sendo que um coeficiente positivo indica que o aumento no valor da variável resulta em aumento na resposta e um coeficiente negativo indica o oposto, isto é, aumentando o valor da variável, a resposta diminui.

O p-valor está relacionado ao nível de significância da variável independente sobre a resposta em estudo. Para os delineamentos compostos centrais rotacionais realizados, o nível de significância foi fixado em 5%. Uma variável independente, cujo p-valor foi menor que 0,05 e cuja análise de variância apresentou $F_{\text{calculado}} \gg F_{\text{tabelado}}$ e $R^2 > 75\%$, foi considerada significativa e seu coeficiente de regressão integrou o modelo para predição da variável dependente em estudo.

5.4.1. Avaliação da estabilidade física de sistemas emulsionados para coberturas em produtos minimamente processados

É importante o estudo das características das gotas das emulsões para melhor compreensão da estabilidade das mesmas. As Tabelas 5.15 e 5.16 apresentam os valores obtidos nas determinações do índice de cremeação após sete dias de estocagem e do diâmetro médio das gotas do componente lipídico das emulsões utilizadas como coberturas comestíveis para maçãs minimamente processadas, elaboradas segundo o delineamento composto central rotacional 2^3 descrito no item 4.2.3.

Tabela 5.15. Respostas índice de cremeação após 7 dias (IC) e diâmetro superficial médio de partícula (D_{32}) obtidas para os ensaios do DCCR 2³, cujas variáveis independentes foram: porcentagem de fécula de mandioca (FM), porcentagem de glicerol (GLI) e razão entre cera de carnaúba e ácido esteárico (CAE).

Ensaio	FM (%)	GLI (%)	CAE (%)	IC (%)	D_{32} (μm)
1	2,4 (-1)	1,4 (-1)	0,08: 0,92 (-1)	2,00 ± 0,21	0,95 ± 0,13
2	3,6 (+1)	1,4 (-1)	0,08: 0,92 (-1)	2,00 ± 0,28	1,06 ± 0,09
3	2,4 (-1)	2,6 (+1)	0,08: 0,92 (-1)	0,00 ± 0,03	0,89 ± 0,03
4	3,6 (+1)	2,6 (+1)	0,08: 0,92 (-1)	2,00 ± 0,23	0,84 ± 0,03
5	2,4 (-1)	1,4 (-1)	0,32:0,68 (+1)	4,00 ± 0,31	1,36 ± 0,14
6	3,6 (+1)	1,4 (-1)	0,32:0,68 (+1)	4,00 ± 0,33	1,28 ± 0,17
7	2,4 (-1)	2,6 (+1)	0,32:0,68 (+1)	4,00 ± 0,40	1,03 ± 0,13
8	3,6 (+1)	2,6 (+1)	0,32:0,68 (+1)	4,00 ± 0,21	0,99 ± 0,05
9	2,0 (-1,68)	2,0 (0)	0,20:0,80 (0)	2,00 ± 0,18	1,12 ± 0,11
10	4,0 (+1,68)	2,0 (0)	0,20:0,80 (0)	2,00 ± 0,22	0,86 ± 0,03
11	3,0 (0)	1,0 (-1,68)	0,20:0,80 (0)	0,00 ± 0,04	0,97 ± 0,07
12	3,0 (0)	3,0 (+1,68)	0,20:0,80 (0)	2,00 ± 0,15	0,61 ± 0,02
13	3,0 (0)	2,0 (0)	0,0:0,0 (-1,68)	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
14	3,0 (0)	2,0 (0)	0,40:0,60 (+1,68)	5,00 ± 0,41	1,24 ± 0,20
15 ©	3,0 (0)	2,0 (0)	0,20:0,80 (0)	3,00 ± 0,28	0,73 ± 0,02
16 ©	3,0 (0)	2,0 (0)	0,20:0,80 (0)	2,04 ± 0,19	0,93 ± 0,03
17 ©	3,0 (0)	2,0 (0)	0,20:0,80 (0)	2,00 ± 0,21	0,67 ± 0,02

© = Ponto central

Tabela 5.16. Respostas índice de cremeação após 7 dias (IC) e diâmetro superficial médio de partícula (D_{32}) obtidas para os ensaios do DCCR 2³, cujas variáveis independentes foram: porcentagem de fécula de mandioca (FM), porcentagem de glicerol (GLI) e razão entre cera de carnaúba e ácido palmítico (CAP).

Ensaio	FM (%)	GLI (%)	CAP (%)	IC (%)	D_{32} (μm)
1	2,4 (-1)	1,4 (-1)	0,08: 0,92 (-1)	4,00 ± 0,39	0,93 ± 0,03
2	3,6 (+1)	1,4 (-1)	0,08: 0,92 (-1)	2,00 ± 0,18	0,96 ± 0,09
3	2,4 (-1)	2,6 (+1)	0,08: 0,92 (-1)	4,00 ± 0,35	0,81 ± 0,07
4	3,6 (+1)	2,6 (+1)	0,08: 0,92 (-1)	2,00 ± 0,17	1,74 ± 0,15
5	2,4 (-1)	1,4 (-1)	0,32:0,68 (+1)	8,00 ± 0,74	1,18 ± 0,10
6	3,6 (+1)	1,4 (-1)	0,32:0,68 (+1)	6,00 ± 0,51	0,92 ± 0,08
7	2,4 (-1)	2,6 (+1)	0,32:0,68 (+1)	6,00 ± 0,55	1,37 ± 0,12
8	3,6 (+1)	2,6 (+1)	0,32:0,68 (+1)	2,00 ± 0,21	1,14 ± 0,09
9	2,0 (-1,68)	2,0 (0)	0,20:0,80 (0)	6,00 ± 0,49	1,01 ± 0,08
10	4,0 (+1,68)	2,0 (0)	0,20:0,80 (0)	4,00 ± 0,33	0,62 ± 0,05
11	3,0 (0)	1,0 (-1,68)	0,20:0,80 (0)	4,00 ± 0,37	1,11 ± 0,10
12	3,0 (0)	3,0 (+1,68)	0,20:0,80 (0)	2,00 ± 0,21	0,58 ± 0,04
13	3,0 (0)	2,0 (0)	0,0:0,0 (-1,68)	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
14	3,0 (0)	2,0 (0)	0,40:0,60 (+1,68)	6,00 ± 0,56	4,73 ± 0,03
15 ©	3,0 (0)	2,0 (0)	0,20:0,80 (0)	4,00 ± 0,38	0,76 ± 0,05
16 ©	3,0 (0)	2,0 (0)	0,20:0,80 (0)	6,12 ± 0,53	1,11 ± 0,08
17 ©	3,0 (0)	2,0 (0)	0,20:0,80 (0)	4,00 ± 0,31	1,33 ± 0,10

© = Ponto central

5.4.1.1 Estabilidade à cremeação

As coberturas emulsionadas foram preparadas de acordo com o delineamento composto central rotacional 2³ descrito no item 4.2.3. Apesar da maioria das formulações apresentar separação de fases com a formação de uma fase inferior aquosa (suspensão de fécula de mandioca) e uma fase superior contendo cera de carnaúba e ácido graxo, como observado na Figura 5.2, os valores de índice de cremeação foram menores que os observados na etapa anterior de seleção de variáveis (Tabelas 5.15 e 5.16). Emulsões estáveis apresentam índices de cremeação muito pequenos ou nulos.

Os coeficientes de regressão para a resposta índice de cremeação após 7 dias de estocagem são apresentados na Tabela 5.17. Para ambos os ácidos graxos, observou-se que a média e o parâmetro razão cera de carnaúba: ácido graxo linear foram estatisticamente significativos sobre o índice de cremeação ($p < 0,05$). Verificou-se que o aumento da razão cera de carnaúba: ácido graxo resultou em maiores índices de cremeação, isto é, emulsões menos estáveis. Coberturas elaboradas com a razão cera de carnaúba: ácido graxo no limite inferior (0,08: 0,92% p/p) e no ponto central (0,20: 0,80% p/p) do planejamento apresentaram menores índices de cremeação, indicando emulsões estáveis e homogêneas.

Os parâmetros concentração de fécula de mandioca linear e concentração de glicerol linear também foram estatisticamente significativos nas formulações contendo ácido palmítico. Ambos os parâmetros apresentaram efeitos negativos, fazendo com que o aumento na concentração de fécula e glicerol resultasse em menores índices de cremeação. Isso ocorre devido ao aumento da viscosidade das emulsões, fazendo com que a coalescência das gotas do componente lipídico seja mais lenta (PÉREZ-GAGO; KROCHTA, 2001).

As formulações contendo ácido esteárico apresentaram menores índices de cremeação que as emulsões formuladas com ácido palmítico. Como discutido no item 5.2.1.1, apesar da cera de carnaúba possuir quantidades similares de ácido palmítico e esteárico, devido ao comprimento médio da cadeia de 50 átomos de carbono, a cera apresenta maior compatibilidade com o ácido esteárico (C18) do que com o ácido palmítico (C16) (BASSON; REYNHARDT, 1988; REGERT; LANGLOIS; COLINART, 2005). Os parâmetros concentração de fécula de mandioca e porcentagem de glicerol também apresentaram comportamentos distintos para cada tipo de ácido graxo, contribuindo para

que o índice de cremeação fosse mais elevado para as formulações com ácido palmítico.

Tabela 5.17. Coeficientes de regressão e significância das variáveis porcentagem de fécula de mandioca, porcentagem de glicerol, razão entre cera de carnaúba e ácido graxo e suas interações sobre a resposta índice de cremeação (IC).

Variáveis ^a		Coefficientes de Regressão	Erro padrão	t(7)	p-valor
Formulações contendo ácido esteárico	Média	2,2859	0,5663	4,0367	0,0050
	Fécula de Mandioca(L)	0,1464	0,2659	0,5507	0,5990
	Fécula de Mandioca(Q)	0,0878	0,2927	0,2998	0,7730
	Glicerol (L)	0,0998	0,2659	0,3755	0,7184
	Glicerol (Q)	-0,2658	0,2927	-0,9081	0,3940
	Razão Cera:AE^b (L)	1,3480	0,2659	5,0689	0,0014
	Razão Cera:AE (Q)	0,2645	0,2927	0,9038	0,3961
	Fécula (L) x Glicerol (L)	0,2500	0,3475	0,7195	0,4951
	Fécula (L) x Cera:AE (L)	-0,2500	0,3475	-0,7195	0,4951
	Glicerol (L) x Cera:AE (L)	0,2500	0,3475	0,7195	0,4951
Formulações contendo ácido palmítico	Média	4,6658	0,5878	7,9384	0,0001
	Fécula de Mandioca(L)	-0,9785	0,2760	-3,5452	0,0094
	Fécula de Mandioca(Q)	0,2469	0,3038	0,8129	0,4431
	Glicerol (L)	-0,6856	0,2760	-2,4841	0,0420
	Glicerol (Q)	-0,4602	0,3038	-1,5147	0,1736
	Razão Cera:AP^c (L)	1,4711	0,2760	5,3299	0,0011
	Razão Cera:AP (Q)	-0,4602	0,3038	-1,5147	0,1736
	Fécula (L) x Glicerol (L)	-0,2500	0,3606	-0,6932	0,5105
	Fécula (L) x Cera:AP (L)	-0,2500	0,3606	-0,6932	0,5105
	Glicerol (L) x Cera:AP (L)	-0,7500	0,3606	-2,0797	0,0761

^a Variáveis em negrito = significativo para $p < 0,05$; ^b Cera:AE = razão cera de carnaúba e ácido esteárico; ^c Cera: AP = razão cera de carnaúba e ácido palmítico.

Foi realizada a análise de variância ANOVA ($p \leq 0,05$), levando em conta apenas os parâmetros estatisticamente significativos para as formulações com ácido esteárico e

palmítico, apresentada na Tabela 5.18. Os demais parâmetros foram eliminados do modelo e adicionados aos resíduos (falta de ajuste). Porém, não foi possível descrever os resultados através de superfície de resposta devido à falta de um modelo adequado, pois o coeficiente de determinação R^2 foi inferior a 75%.

Tabela 5.18. Análise de variância para a resposta índice de cremeação (IC) de coberturas elaboradas com fécula de mandioca, glicerol, cera de carnaúba e ácido graxo.

	Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F _{calculado}	F _{tabelado} *
Formulações contendo ácido esteárico	Regressão	24,8146	1	24,8146	33,71	4,54
	Resíduos	11,0405	15	0,7360		
	Falta de Ajuste	10,3999	13	0,8000	2,50	19,41
	Erro Puro	0,6406	2	0,3203		
	Total	35,8551	16			$R^2 = 69,21\%$
Formulações contendo ácido palmítico	Regressão	49,0523	3	16,3508	11,08	3,74
	Resíduos	19,1875	13	1,4760		
	Falta de Ajuste	16,1843	11	1,4713	0,98	19,41
	Erro Puro	3,0032	2	1,5016		
	Total	68,2398	16			$R^2 = 71,88\%$

* Teste F tabelado a 5% de significância.

A Figura 5.2 apresenta o aspecto visual das soluções obtidas no delineamento experimental 2³. Observou-se que as formulações com maiores quantidades de cera de carnaúba (limite superior, razão 0,40:0,60% p/p, ensaio 14) apresentaram maior cremeação quando comparadas as com razão cera: ácido graxo no limite inferior (0,08:0,92% p/p, ensaio 3) e no ponto central (0,20: 0,80% p/p, ensaio 17).

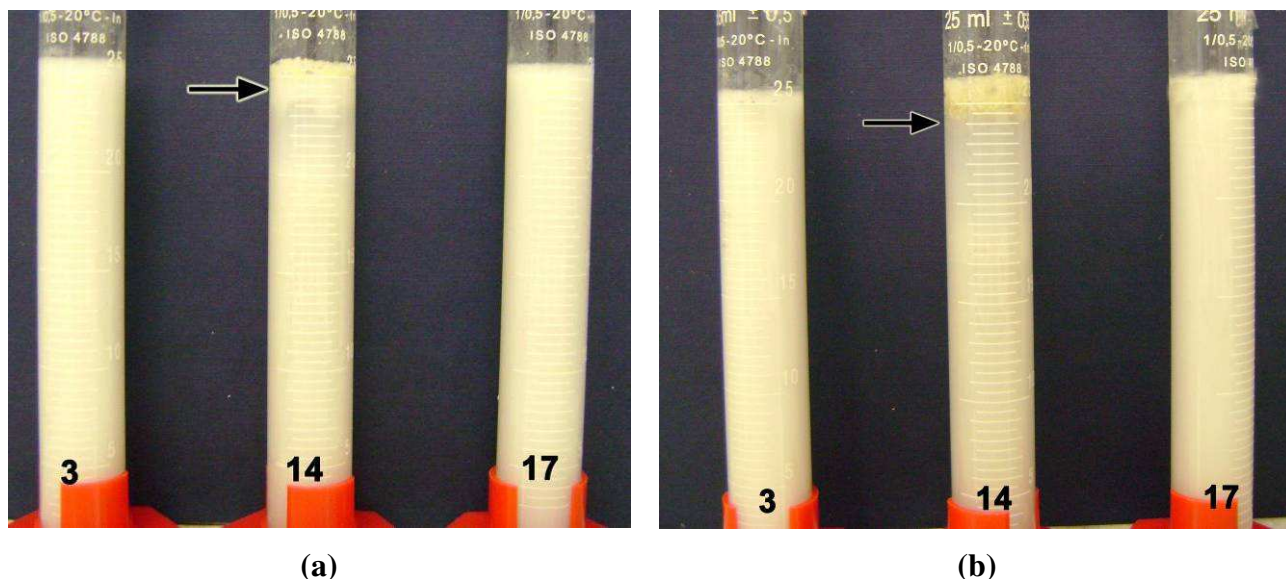


Figura 5.2. Aspecto visual das coberturas emulsionadas formuladas segundo delineamento composto central rotacional 2^3 , cujas variáveis para elaboração das soluções foram: porcentagem de fécula de mandioca, porcentagem de glicerol e razão entre cera de carnaúba e ácido esteárico (a) ou palmítico (b). O número nas provetas indica o número do ensaio do planejamento experimental: 3 = razão 0,08:0,92% p/p; 14 = razão 0,40:0,60% p/p; 17 = razão 0,20: 0,80% p/p.

5.4.1.2. Tamanho médio de partícula

O tamanho das gotas do componente lipídico variou de 0,67 a 1,36 μm nas formulações de coberturas contendo ácido esteárico e de 0,58 a 4,73 μm nas emulsões elaboradas com ácido palmítico, como pode ser observado nas Tabelas 5.15 e 5.16. Através da análise estatística do delineamento experimental para as formulações com ácido esteárico, verificou-se que os parâmetros média e razão cera de carnaúba: ácido graxo foram estatisticamente significativos sobre esta resposta (Tabela 5.19). O aumento da proporção de cera de carnaúba nas emulsões (limite superior do planejamento = 0,40% p/p) resultou em maiores tamanhos de gota, mostrando um efeito positivo sobre a resposta.

Para as formulações contendo ácido palmítico, o parâmetro razão cera de carnaúba: ácido graxo foi considerado significativo, uma vez que seu p-valor foi 0,0668 e seu efeito foi significativo quando as demais variáveis com $p \geq 0,1062$ foram eliminadas do modelo (Tabela 5.19).

Foi observado que no limite superior do planejamento (razão cera de carnaúba: ácido graxo = 0,40: 0,60% p/p, ensaio 14) as gotas do componente lipídico foram muito maiores quando comparadas às gotas das emulsões do ensaio 3 (limite inferior, 0,08:0,92% p/p) e do ensaio 17 (ponto central, 0,20: 0,80% p/p), como mostra a Figura 5.3. Assim, formulações com razões cera: ácido graxo acima do ponto central se apresentaram heterogêneas e houve grande floculação. Vargas et al. (2009a) também verificaram que altos teores de ácido oléico em filmes de quitosana aumentaram significativamente o tamanho médio de partícula. No entanto, Sánchez-Gonzalez et al. (2009) observaram que os valores de tamanho médio de partícula diminuíram quando se elevou a quantidade de óleo essencial de melaleuca em filmes hidroxipropil-metilcelulose.

Relacionando os valores dos tamanhos de gotas com o índice de cremeação (Tabela 5.15 e 5.16), nota-se que quanto menor o tamanho das gotas, maior é a estabilidade das emulsões (menores índices de cremeação), comportamento também observado na etapa anterior de seleção de variáveis. Portanto, menores tamanhos de gota resultam em coberturas emulsionadas mais estáveis, o que pode influenciar fortemente as propriedades de barreira aos gases e ao vapor de água da película.

Tabela 5.19. Coeficientes de regressão e significância das variáveis porcentagem de fécula de mandioca, porcentagem de glicerol, razão entre cera de carnaúba e ácido graxo e suas interações sobre a resposta tamanho médio de partícula (D_{32}).

Variáveis ^a		Coefficientes de Regressão	Erro padrão	t(7)	p-valor
Formulações contendo ácido esteárico	Média	0,0760	0,0149	5,0939	0,0014
	Fécula de Mandioca(L)	-0,0037	0,0070	-0,5266	0,6148
	Fécula de Mandioca(Q)	0,0130	0,0077	1,6818	0,1365
	Glicerol (L)	-0,0110	0,0070	-1,5721	0,1599
	Glicerol (Q)	0,0060	0,0077	0,7816	0,4601
	Razão Cera:AE^b (L)	0,0221	0,0070	3,1492	0,0162
	Razão Cera:AE (Q)	0,0001	0,0077	0,0080	0,9938
	Fécula (L) x Glicerol (L)	-0,0013	0,0092	-0,1461	0,8880
	Fécula (L) x Cera:AE (L)	-0,0023	0,0092	-0,2478	0,8114
	Glicerol (L) x Cera:AE (L)	-0,0044	0,0092	-0,4828	0,6440
Formulações contendo ácido palmítico	Média	0,1083	0,0584	1,8537	0,1062
	Fécula de Mandioca(L)	-0,0013	0,0274	-0,0484	0,9627
	Fécula de Mandioca(Q)	-0,0139	0,0302	-0,4616	0,6584
	Glicerol (L)	0,0012	0,0274	0,0445	0,9658
	Glicerol (Q)	-0,0130	0,0302	-0,4315	0,6791
	Razão Cera:AP^c (L) **	0,0595	0,0274	2,1684	0,0668
	Razão Cera:AP (Q)	0,0409	0,0302	1,3535	0,2180
	Fécula (L) x Glicerol (L)	0,0115	0,0358	0,3217	0,7571
	Fécula (L) x Cera:AP (L)	-0,0180	0,0358	-0,5011	0,6317
	Glicerol (L) x Cera:AP (L)	-0,0031	0,0358	-0,0854	0,9343

^a Variáveis em negrito = significativo para $p < 0,05$; ^b Cera:AE = razão cera de carnaúba e ácido esteárico; ^c Cera: AP = razão cera de carnaúba e ácido palmítico. ** Variável considerada significativa.

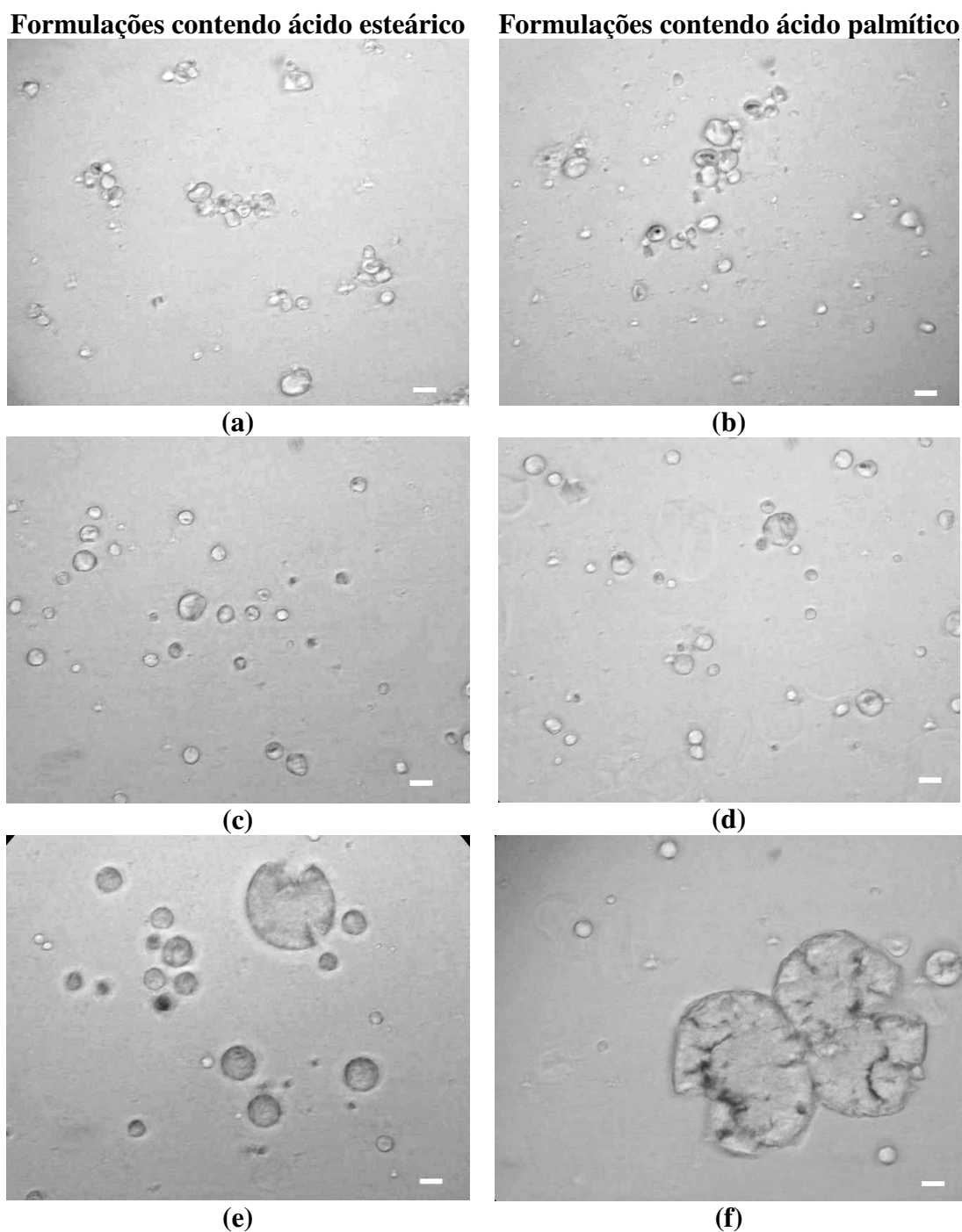


Figura 5.3. Microestrutura das coberturas emulsionadas dos ensaios no limite inferior do planejamento ('a' e 'b'), ponto central ('c' e 'd') e limite superior ('e' e 'f') avaliadas através de microscopia óptica. Barra da escala = 1 μ m.

A análise de variância ANOVA ($p \leq 0,05$) para a resposta tamanho médio de partícula foi realizada, considerando somente os termos estatisticamente significativos,

como apresentada na Tabela 5.20, e os parâmetros não significativos foram eliminados do modelo e adicionados aos resíduos (falta de ajuste). Os coeficientes de determinação para esta resposta foram inferiores a 75%, não sendo possível descrever os resultados através de modelos e superfícies de resposta.

Tabela 5.20. Análise de variância para a resposta tamanho médio de partícula de coberturas elaboradas com fécula de mandioca, glicerol, cera de carnaúba e ácido graxo.

	Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F _{calculado}	F _{tabelado} *
Formulações contendo ácido esteárico	Regressão	0,0067	1	0,0067	11,15	4,54
	Resíduos	0,0089	15	0,0006		
	Falta de Ajuste	0,0086	13	0,0007	3,48	19,42
	Erro Puro	0,0004	2	0,0002		
	Total	0,0156	16			R ² = 42,65%
Formulações contendo ácido palmítico	Regressão	0,0483	1	0,0483	6,73	4,54
	Resíduos	0,1076	15	0,0072		
	Falta de Ajuste	0,1060	13	0,0082	9,80	19,42
	Erro Puro	0,0017	2	0,0008		
	Total	0,1559	16			R ² = 30,98%

* Teste F tabelado a 5% de significância.

De modo geral, a estabilidade física dos sistemas emulsionados, avaliados através do índice de cremeação e do tamanho médio de partícula, foi fortemente afetada pela razão cera de carnaúba: ácido graxo. A cera de carnaúba apresenta grande hidrofobicidade, não interagindo com a fase aquosa. Assim, porcentagens de cera de carnaúba acima de 0,2% (p/p) promoveram emulsões com maiores índices de cremeação e maiores tamanhos de gotas lipídicas, implicando sistemas menos estáveis.

5.4.2. Avaliação das propriedades de barreira das coberturas

As Tabelas 5.21 e 5.22 apresentam os resultados das determinações de densidade superficial de sólidos das coberturas, taxa respiratória de fatias de maçã com coberturas e resistência ao vapor de água de películas aplicadas sobre cilindros de maçãs, avaliando assim as propriedades de barreira ao oxigênio e ao vapor de água, respectivamente. As

coberturas foram elaboradas segundo o delineamento composto central rotacional 2³ descrito no item 4.2.3.

Tabela 5.21. Respostas densidade superficial de sólidos (DSS), taxa respiratória (TR) e resistência ao vapor de água (RVA) obtidas para os ensaios do DCCR 2³, cujas variáveis independentes foram: porcentagem de fécula de mandioca (FM), porcentagem de glicerol (GLI) e razão entre cera de carnaúba e ácido esteárico (CAE).

Ensaio	FM (%)	GLI (%)	CAE (%)	DSS ($\times 10^{-3} \text{ g cm}^{-2}$)	TR ($\text{ml CO}_2 \text{ kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$)	RVA (s cm^{-1})
1	2,4 (-1)	1,4 (-1)	0,08: 0,92 (-1)	$0,76 \pm 0,05$	$4,49 \pm 0,69$	$33,21 \pm 1,04$
2	3,6 (+1)	1,4 (-1)	0,08: 0,92 (-1)	$2,15 \pm 0,14$	$5,91 \pm 0,99$	$34,28 \pm 1,32$
3	2,4 (-1)	2,6 (+1)	0,08: 0,92 (-1)	$0,99 \pm 0,10$	$4,31 \pm 0,55$	$34,11 \pm 1,81$
4	3,6 (+1)	2,6 (+1)	0,08: 0,92 (-1)	$3,50 \pm 0,44$	$5,80 \pm 0,19$	$32,75 \pm 1,43$
5	2,4 (-1)	1,4 (-1)	0,32:0,68 (+1)	$1,72 \pm 0,21$	$7,31 \pm 0,38$	$35,20 \pm 3,51$
6	3,6 (+1)	1,4 (-1)	0,32:0,68 (+1)	$1,83 \pm 0,14$	$7,25 \pm 0,81$	$37,04 \pm 1,75$
7	2,4 (-1)	2,6 (+1)	0,32:0,68 (+1)	$2,52 \pm 0,20$	$5,27 \pm 0,79$	$54,74 \pm 3,26$
8	3,6 (+1)	2,6 (+1)	0,32:0,68 (+1)	$3,76 \pm 0,31$	$5,89 \pm 0,70$	$48,66 \pm 2,55$
9	2,0 (-1,68)	2,0 (0)	0,20:0,80 (0)	$1,08 \pm 0,07$	$4,74 \pm 0,40$	$44,43 \pm 1,00$
10	4,0 (+1,68)	2,0 (0)	0,20:0,80 (0)	$3,39 \pm 0,32$	$6,56 \pm 0,32$	$34,03 \pm 2,40$
11	3,0 (0)	1,0 (-1,68)	0,20:0,80 (0)	$2,68 \pm 0,18$	$8,98 \pm 0,77$	$33,85 \pm 3,10$
12	3,0 (0)	3,0 (+1,68)	0,20:0,80 (0)	$3,71 \pm 0,23$	$6,12 \pm 0,77$	$36,62 \pm 1,15$
13	3,0 (0)	2,0 (0)	0,0:0,0 (-1,68)	$1,47 \pm 0,25$	$4,21 \pm 0,14$	$36,43 \pm 2,78$
14	3,0 (0)	2,0 (0)	0,40:0,60 (+1,68)	$3,69 \pm 0,39$	$5,43 \pm 0,53$	$42,61 \pm 3,04$
15 ©	3,0 (0)	2,0 (0)	0,20:0,80 (0)	$1,22 \pm 0,14$	$5,99 \pm 0,50$	$45,02 \pm 2,20$
16 ©	3,0 (0)	2,0 (0)	0,20:0,80 (0)	$1,27 \pm 0,12$	$5,88 \pm 0,59$	$50,29 \pm 4,70$
17 ©	3,0 (0)	2,0 (0)	0,20:0,80 (0)	$1,21 \pm 0,18$	$6,17 \pm 0,27$	$48,33 \pm 1,60$

© = Ponto central

Tabela 5.22. Respostas densidade superficial de sólidos (DSS), taxa respiratória (TR) e resistência ao vapor de água (RVA) obtidas para os ensaios do DCCR 2³, cujas variáveis independentes foram: porcentagem de fécula de mandioca (FM), porcentagem de glicerol (GLI) e razão entre cera de carnaúba e ácido palmítico (CAP).

Ensaio	FM (%)	GLI (%)	CAP (%)	DSS ($\times 10^{-3} \text{ g cm}^{-2}$)	TR ($\text{ml CO}_2 \text{ kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$)	RVA (s cm^{-1})
1	2,4 (-1)	1,4 (-1)	0,08: 0,92 (-1)	$0,73 \pm 0,10$	$5,57 \pm 0,32$	$33,72 \pm 2,30$
2	3,6 (+1)	1,4 (-1)	0,08: 0,92 (-1)	$2,63 \pm 0,14$	$6,81 \pm 0,04$	$33,37 \pm 2,46$
3	2,4 (-1)	2,6 (+1)	0,08: 0,92 (-1)	$1,03 \pm 0,11$	$4,67 \pm 0,77$	$36,59 \pm 1,98$
4	3,6 (+1)	2,6 (+1)	0,08: 0,92 (-1)	$3,43 \pm 0,71$	$6,72 \pm 0,71$	$35,01 \pm 2,53$
5	2,4 (-1)	1,4 (-1)	0,32:0,68 (+1)	$1,68 \pm 0,27$	$7,89 \pm 0,37$	$45,09 \pm 4,53$
6	3,6 (+1)	1,4 (-1)	0,32:0,68 (+1)	$2,08 \pm 0,31$	$7,85 \pm 0,40$	$40,69 \pm 2,31$
7	2,4 (-1)	2,6 (+1)	0,32:0,68 (+1)	$2,41 \pm 0,35$	$6,88 \pm 0,73$	$46,98 \pm 3,49$
8	3,6 (+1)	2,6 (+1)	0,32:0,68 (+1)	$3,49 \pm 0,47$	$6,50 \pm 0,39$	$46,88 \pm 0,66$
9	2,0 (-1,68)	2,0 (0)	0,20:0,80 (0)	$1,06 \pm 0,28$	$4,75 \pm 0,32$	$33,89 \pm 3,09$
10	4,0 (+1,68)	2,0 (0)	0,20:0,80 (0)	$3,88 \pm 0,47$	$5,05 \pm 0,65$	$46,94 \pm 1,71$
11	3,0 (0)	1,0 (-1,68)	0,20:0,80 (0)	$2,61 \pm 0,28$	$8,46 \pm 0,32$	$38,03 \pm 3,45$
12	3,0 (0)	3,0 (+1,68)	0,20:0,80 (0)	$3,64 \pm 0,48$	$6,10 \pm 0,47$	$32,98 \pm 4,15$
13	3,0 (0)	2,0 (0)	0,0:0,0 (-1,68)	$1,47 \pm 0,29$	$4,21 \pm 0,14$	$36,43 \pm 2,78$
14	3,0 (0)	2,0 (0)	0,40:0,60 (+1,68)	$2,90 \pm 0,28$	$6,56 \pm 0,33$	$47,93 \pm 2,43$
15 ©	3,0 (0)	2,0 (0)	0,20:0,80 (0)	$1,40 \pm 0,17$	$7,20 \pm 0,40$	$35,65 \pm 1,03$
16 ©	3,0 (0)	2,0 (0)	0,20:0,80 (0)	$1,37 \pm 0,14$	$7,36 \pm 0,59$	$37,89 \pm 1,20$
17 ©	3,0 (0)	2,0 (0)	0,20:0,80 (0)	$1,38 \pm 0,15$	$7,09 \pm 0,71$	$33,84 \pm 0,26$

© = Ponto central

5.4.2.1. Densidade superficial de sólidos

A densidade superficial de sólidos (DSS) variou de $0,76 \times 10^{-3}$ a $3,71 \times 10^{-3}$ g cm⁻² nas coberturas contendo ácido esteárico e de $0,73 \times 10^{-3}$ a $3,88 \times 10^{-3}$ g cm⁻² nas elaboradas com ácido palmítico, como pode ser observado nas Tabelas 5.21 e 5.22.

Através da análise estatística do delineamento experimental para as formulações com ácido esteárico, verificou-se que a média, os parâmetros concentração de fécula de mandioca (linear), porcentagem de glicerol (linear e quadrático) e razão de cera de carnaúba: ácido graxo (linear) foram estatisticamente significativos sobre esta resposta (Tabela 5.23). Todas as variáveis apresentaram efeitos positivos sobre a DSS, uma vez que o aumento nas concentrações de fécula, glicerol e componentes lipídicos eleva a quantidade de sólidos da cobertura.

Para as formulações contendo ácido palmítico, a média global e os parâmetros concentração de fécula de mandioca (linear e quadrático), porcentagem de glicerol (linear) e razão cera de carnaúba: ácido graxo (linear) foram estatisticamente significativos, também apresentando valores positivos sobre a densidade superficial de sólidos (Tabela 5.23).

Maiores concentrações de fécula de mandioca, glicerol e da razão cera de carnaúba: ácido graxo resultam em maior teor de sólidos nas coberturas, resultando em maiores valores de DSS e, consequentemente, maiores espessuras. Vargas et al. (2006) e Villalobos-Carvajal et al. (2009) também observaram que a DSS aumentou em função da concentração dos componentes das coberturas. Segundo Imran et al. (2010), a espessura de biofilmes e coberturas depende da natureza e da concentração do biopolímero e/ou dos aditivos incorporados, como plasticizantes.

A concentração de fécula de mandioca foi a variável que mais influenciou a densidade superficial de sólidos. Como observado na etapa anterior (item 5.2.2.1), a fécula de mandioca afeta grandemente a viscosidade das coberturas. Coberturas mais viscosas se distribuem mais uniformemente sobre a superfície do produto, formando assim películas mais espessas. Geraldine et al. (2008) verificaram que maiores concentrações de agar-agar e quitosana implicaram coberturas mais viscosas, com melhor aderência à superfície de dentes de alho e, consequentemente, maiores espessuras das coberturas aplicadas ao produto.

Tabela 5.23. Coeficientes de regressão e significância das variáveis porcentagem de fécula de mandioca, porcentagem de glicerol, razão entre cera de carnaúba e ácido graxo e suas interações sobre a resposta densidade superficial de sólidos das coberturas (DSS).

Variáveis ^a		Coeficientes de Regressão	Erro padrão	t(7)	p-valor
Formulações contendo ácido esteárico	Média	0,0013	0,0003	4,3926	0,0032
	Fécula de Mandioca(L)	0,0007	0,0001	4,9094	0,0017
	Fécula de Mandioca(Q)	0,0002	0,0001	1,4595	0,1878
	Glicerol (L)	0,0004	0,0001	3,2402	0,0142
	Glicerol (Q)	0,0006	0,0001	3,7222	0,0074
	Razão Cera:AE^b (L)	0,0005	0,0001	3,3101	0,0129
	Razão Cera:AE (Q)	0,0003	0,0001	2,2792	0,0567
	Fécula (L) x Glicerol (L)	0,0003	0,0002	1,5771	0,1588
	Fécula (L) x Cera:AE (L)	-0,0003	0,0002	-1,7977	0,1153
	Glicerol (L) x Cera:AE (L)	0,0001	0,0002	0,8084	0,4455
Formulações contendo ácido palmítico	Média	0,0014	0,0002	6,6870	0,0003
	Fécula de Mandioca(L)	0,0008	0,0001	7,7644	0,0001
	Fécula de Mandioca(Q)	0,0003	0,0001	2,5429	0,0385
	Glicerol (L)	0,0004	0,0001	3,6712	0,0080
	Glicerol (Q)	0,0005	0,0001	4,6687	0,0823
	Razão Cera:AP^c (L)	0,0003	0,0001	3,1364	0,0165
	Razão Cera:AP (Q)	0,0002	0,0001	1,6306	0,1470
	Fécula (L) x Glicerol (L)	0,0001	0,0001	1,1363	0,2932
	Fécula (L) x Cera:AP (L)	-0,0004	0,0001	-2,7333	0,0992
	Glicerol (L) x Cera:AP (L)	0,0001	0,0001	0,9938	0,3534

^a Variáveis em negrito = significativo para $p < 0,05$; ^b Cera:AE = razão cera de carnaúba e ácido esteárico; ^c Cera: AP = razão cera de carnaúba e ácido palmítico.

Os coeficientes de regressão foram recalculados considerando apenas os termos estatisticamente significativos e as variáveis não significativas foram eliminadas do modelo e adicionados aos resíduos (falta de ajuste). A análise de variância ANOVA ($p \leq 0,05$) para a resposta densidade superficial de sólidos foi realizada e está apresentada na Tabela 5.24.

Para ambas as formulações, os coeficientes de determinação para esta resposta foram inferiores a 75%, não sendo possível descrever os resultados através de modelos e superfícies de resposta.

Tabela 5.24. Análise de variância para a resposta densidade superficial de sólidos das coberturas elaboradas com fécula de mandioca, glicerol, cera de carnaúba e ácido graxo.

	Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F _{calculado}	F _{tabelado} *
Formulações contendo ácido esteárico	Regressão	$1,40 \times 10^{-5}$	4	$3,49 \times 10^{-6}$	8,59	3,26
	Resíduos	$4,88 \times 10^{-6}$	12	$4,07 \times 10^{-7}$		
	Falta de Ajuste	$4,88 \times 10^{-6}$	10	$4,88 \times 10^{-7}$	445,58	19,40
	Erro Puro	$2,19 \times 10^{-9}$	2	$1,09 \times 10^{-9}$		
	Total	$1,88 \times 10^{-5}$	16			R ² = 72,11%
Formulações contendo ácido palmítico	Regressão	$1,14 \times 10^{-5}$	4	$2,86 \times 10^{-6}$	6,60	3,74
	Resíduos	$5,19 \times 10^{-6}$	12	$4,33 \times 10^{-7}$		
	Falta de Ajuste	$5,19 \times 10^{-6}$	10	$5,19 \times 10^{-7}$	249,47	19,41
	Erro Puro	$4,16 \times 10^{-10}$	2	$2,08 \times 10^{-10}$		
	Total	$1,66 \times 10^{-5}$	16			R ² = 68,77%

* Teste F tabelado a 5% de significância.

5.4.2.2. Taxa de respiração

A taxa respiratória média de fatias de maçã sem cobertura nesta etapa foi de $8,92 \pm 0,34$ ml CO₂ kg⁻¹ h⁻¹, sendo desejável que as fatias com cobertura apresentassem valores inferiores a este. Assim como observado na etapa de seleção de variáveis (planejamento Plackett-Burman), verificou-se que as fatias de maçã com formulações contendo ácido palmítico apresentaram maiores taxas respiratórias em relação às amostras contendo ácido esteárico, exceto os ensaios 10, 11 e 12, que apresentaram menores taxas (Tabelas 5.21 e 5.22).

Através da análise estatística do delineamento composto central rotacional 2³ para as formulações com ácido esteárico, observou-se que a média e os parâmetros fécula de mandioca (linear), glicerol (linear e quadrático), razão cera de carnaúba: ácido graxo (linear e quadrático) e a interação entre glicerol e a razão cera: ácido esteárico foram estatisticamente significativos sobre esta resposta (Tabela 5.25). Para as formulações

contendo ácido palmítico, a média global e os parâmetros fécula de mandioca (quadrático), glicerol (linear) e razão cera de carnaúba: ácido graxo (linear e quadrático) foram estatisticamente significativos (Tabela 5.25).

Tabela 5.25. Coeficientes de regressão e significância das variáveis porcentagem de fécula de mandioca, porcentagem de glicerol, razão entre cera de carnaúba e ácido graxo e suas interações sobre a resposta taxa respiratória de fatias de maçã (TR).

Variáveis ^a		Coefficientes de Regressão	Erro padrão	t(7)	p-valor
Formulações contendo ácido esteárico	Média	6,0298	0,2250	26,7949	0,0000
	Fécula de Mandioca(L)	0,4781	0,1057	4,5242	0,0027
	Fécula de Mandioca(Q)	-0,1794	0,1163	-1,5426	0,1668
	Glicerol (L)	-0,6224	0,1057	-5,8895	0,0006
	Glicerol (Q)	0,4917	0,1163	4,2277	0,0039
	Razão Cera:AE^b (L)	0,5311	0,1057	5,0252	0,0015
	Razão Cera:AE (Q)	-0,4727	0,1163	-4,0640	0,0048
	Fécula (L) x Glicerol (L)	0,0959	0,1381	0,6944	0,5098
	Fécula (L) x Cera:AE (L)	-0,2914	0,1381	-2,1104	0,0727
	Glicerol (L) x Cera:AE (L)	-0,3885	0,1381	-2,8136	0,0260
Formulações contendo ácido palmítico	Média	7,1637	0,3738	19,1627	0,0000
	Fécula de Mandioca(L)	0,2477	0,1756	1,4109	0,2011
	Fécula de Mandioca(Q)	-0,6332	0,1932	-3,2770	0,0135
	Glicerol (L)	-0,5364	0,1756	-3,0553	0,0184
	Glicerol (Q)	0,2081	0,1932	1,0769	0,3172
	Razão Cera:AP^c (L)	0,6812	0,1756	3,8801	0,0061
	Razão Cera:AP (Q)	-0,4610	0,1932	-2,3857	0,0485
	Fécula (L) x Glicerol (L)	0,0587	0,2294	0,2559	0,8054
	Fécula (L) x Cera:AP (L)	-0,4619	0,2294	-2,0139	0,0839
	Glicerol (L) x Cera:AP (L)	-0,1708	0,2294	-0,7448	0,4807

^a Variáveis em negrito = significativo para $p < 0,05$; ^b Cera:AE = razão cera de carnaúba e ácido esteárico; ^c Cera: AP = razão cera de carnaúba e ácido palmítico.

Para ambas as formulações, maiores quantidades de cera de carnaúba (acima de 0,32% p/p) promoveram aumento da taxa respiratória, indicando que este componente lipídico afetou a continuidade da matriz polimérica, facilitando assim as trocas gasosas entre as amostras e o ambiente de acondicionamento. De acordo com Han et al. (2006), as moléculas de oxigênio podem penetrar através da interface cera/ amido através de canais de penetração formados quando a película contém alto teor de cera. Vargas et al. (2006) também observaram que coberturas de quitosana contendo maiores concentrações de ácido oléico aplicadas em morangos promoveram maiores taxas respiratórias quando comparadas a tratamentos contendo menores teores de ácido graxo.

Como também foi verificado na etapa de seleção de variáveis, o parâmetro linear do glicerol apresentou efeito negativo sobre a resposta em ambas as formulações, uma vez que sua ação plasticizante reduz as microfissuras da película. A concentração de fécula de mandioca apresentou efeito positivo sobre a taxa respiratória. Apesar de aumentar a espessura da cobertura devido à maior viscosidade, altas concentrações de fécula também reduzem o tamanho de gota e permitem uma melhor distribuição do componente lipídico, aumentando a permeabilidade ao oxigênio, uma vez que se criam caminhos preferenciais ao O₂ e ao CO₂ dentro da matriz polimérica.

Os coeficientes de regressão foram recalculados considerando apenas os termos estatisticamente significativos. Os parâmetros não significativos foram eliminados do modelo e adicionados aos resíduos (falta de ajuste). A análise de variância ANOVA ($p \leq 0,05$) para a resposta taxa respiratória foi realizada e está apresentada na Tabela 5.26. Para as formulações contendo ácido palmítico, os coeficientes de determinação para esta resposta foram inferiores a 75%, não sendo possível descrever os resultados através de modelos e superfícies de resposta. Entretanto, o coeficiente de determinação das formulações com ácido esteárico foi igual a 90,58% e o modelo foi significativo ao nível de 95% de confiança ($F_{\text{calculado}}$ foi aproximadamente 5 vezes maior que o F_{tabelado}). A falta de ajuste não foi significativa no mesmo nível de confiança ($F_{\text{calculado}}$ menor que o F_{tabelado}), mostrando que o modelo é preditivo.

O modelo codificado proposto para descrever a taxa respiratória de fatias de maçã com coberturas contendo ácido esteárico, dentro dos limites de concentração de fécula de mandioca, glicerol e razão cera de carnaúba: ácido graxo estudados, é descrito pela

Equação 5.1.

$$TR = 5,80 + 0,49 \cdot F - 0,62 \cdot G + 0,55 \cdot G^2 + 0,53 \cdot CAE - 0,42 \cdot CAE^2 - 0,39 \cdot G \cdot CAE \quad [5.1]$$

Onde: TR é a taxa respiratória das fatias de maçã; F é a concentração codificada de fécula de mandioca; G é a concentração codificada de glicerol; CAE é a razão codificada de cera de carnaúba: ácido esteárico. Concentrações codificadas variam de -1,68 a +1,68.

Tabela 5.26. Análise de variância para a resposta taxa respiratória de fatias de maçã com coberturas elaboradas com fécula de mandioca, glicerol, cera de carnaúba e ácido graxo.

	Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F _{calculado}	F _{tabelado} *
Formulações contendo ácido esteárico	Regressão	20,9910	6	3,4985	16,02	3,22
	Resíduos	2,1834	10	0,2183		
	Falta de Ajuste	2,1394	8	0,2674	12,14	19,37
	Erro Puro	0,0441	2	0,0220		
	Total	23,1744	16			R ² = 90,58%
Formulações contendo ácido palmítico	Regressão	17,9528	4	4,4882	8,63	3,74
	Resíduos	6,2405	12	0,5200		
	Falta de Ajuste	6,2033	10	0,6203	33,27	19,41
	Erro Puro	0,0373	2	0,0186		
	Total	24,1933	16			R ² = 74,21%

* Teste F tabelado a 5% de significância.

Através do modelo com bom ajuste, foi possível gerar superfícies de resposta para avaliar a interação entre dois componentes da cobertura sobre a taxa respiratória de fatias de maçã, sendo o terceiro componente fixado no ponto central (Figura 5.4).

A concentração de glicerol foi a variável que mais influenciou a taxa respiratória do produto, seguida pela razão cera de carnaúba: ácido esteárico. Concentrações de glicerol acima do ponto central (2,0% p/p) resultaram em redução da taxa respiratória de fatias de maçã e os menores valores da resposta foram obtidos para porcentagens em torno de 2,3% p/p (Figura 5.4 (a), (b), (e) e (f)). O glicerol preenche os espaços vazios da matriz polimérica, reduz a formação de microfissuras na película e forma uma estrutura mais coesa, promovendo uma barreira mais eficiente às trocas gasosas (KROCHTA, 2002; RIBEIRO et al., 2007). A razão cera: ácido graxo, por outro lado, afetou a continuidade da

matriz polimérica. Além disso, coberturas à base de lipídios possuem alta permeabilidade aos gases, o que reduziu a barreira ao oxigênio e acarretou aumento da taxa respiratória do produto (Figura 5.4 (c), (d), (e) e (f)).

A concentração de fécula de mandioca apresentou efeito positivo sobre a taxa respiratória das amostras (Figura 5.4 (a), (b), (c) e (d)). A fécula é um material altamente higroscópico, fazendo com que a umidade do ambiente e do produto seja absorvida, o que prejudica a propriedade de barreira a gases da película (PÉREZ-GAGO, et al., 2005). Altas concentrações de fécula também promovem coberturas mais viscosas, com melhor distribuição das gotas de cera de carnaúba e ácido graxo, o que resultou maior permeabilidade às trocas gasosas, pois os lipídios constituem barreiras deficientes ao oxigênio.

A avaliação da taxa respiratória de amostras contendo ácido palmítico não pode ser realizada através de superfícies de resposta, uma vez que o modelo não foi considerado preditivo para esta resposta ($R^2 < 75\%$). Verificou-se que o parâmetro de maior influência neste caso foi a razão cera de carnaúba: ácido palmítico (linear), o qual apresentou efeito positivo, uma vez que os lipídios formam coberturas com alta permeabilidade ao oxigênio, além de afetar a continuidade da matriz elaborada com polissacarídeo que apresenta boa barreira às trocas gasosas. As concentrações fécula de mandioca (quadrática) e de glicerol (linear) apresentaram efeitos negativos.

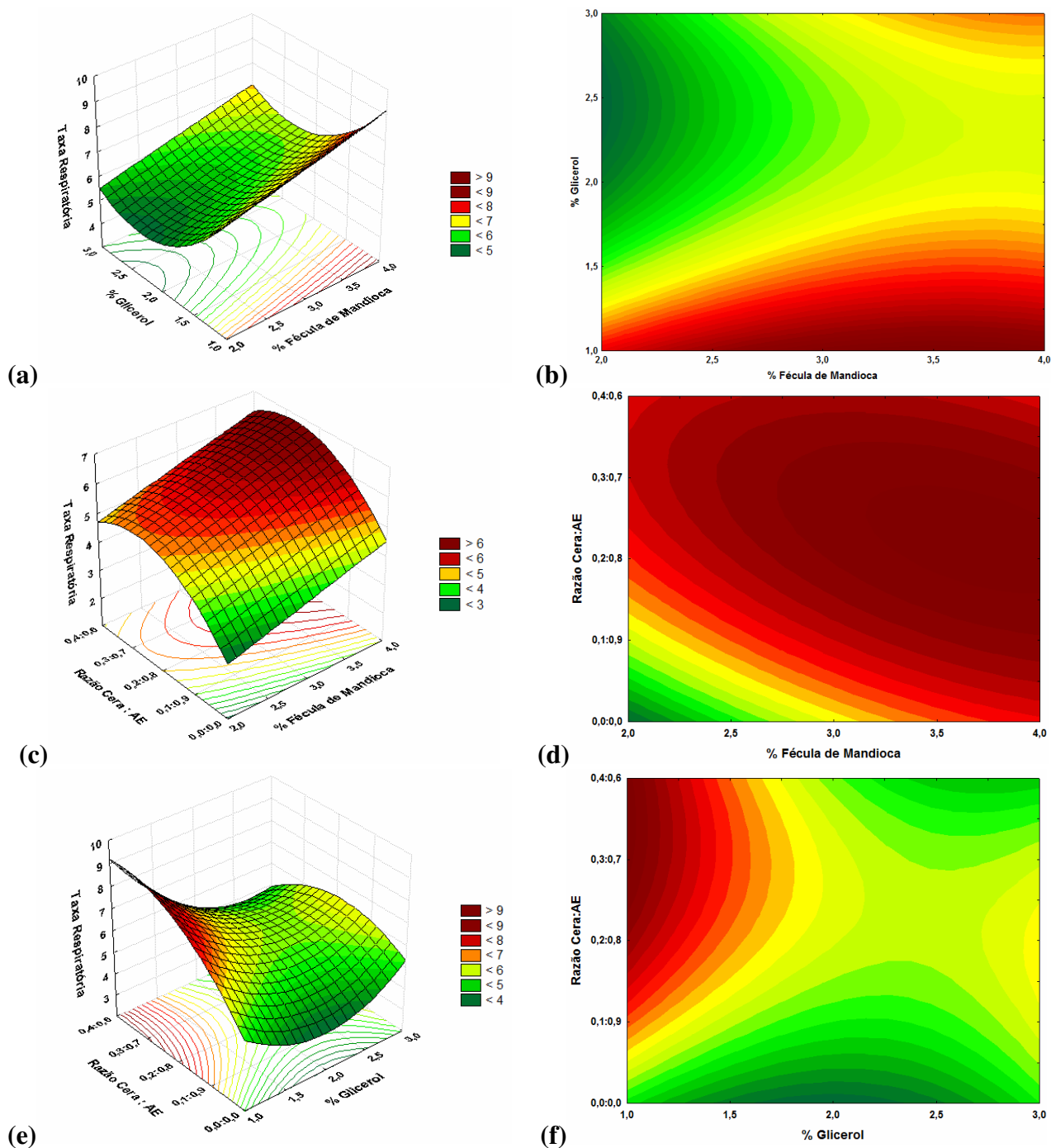


Figura 5.4. Superfícies de resposta e curvas de contorno para a resposta taxa respiratória de fatias de maçã com cobertura contendo ácido esteárico, relacionando: (a) e (b) concentração de fécula de mandioca e glicerol, para razão cera de carnaúba: ácido esteárico de 0,20:0,80% ; (c) e (d) concentração de fécula e razão cera de carnaúba: ácido esteárico, para 2% de glicerol; (e) e (f) concentração de glicerol e razão cera de carnaúba: ácido esteárico, para 3% de fécula.

5.4.2.2. Resistência ao vapor de água

Foi realizada a determinação da resistência ao vapor de água de cilindros de maçã sem nenhum tipo de cobertura, resultando em um valor de $32,92 \pm 2,34 \text{ s cm}^{-1}$. Verificou-se que a maioria dos ensaios apresentou valores superiores ao da amostra sem película (Tabela 5.21), mostrando que as coberturas aumentaram a resistência ao vapor de água das amostras, reduzindo assim sua perda de água.

O parâmetro razão cera de carnaúba: ácido graxo linear e a média global foram estatisticamente significativos sobre a resistência ao vapor de água (RVA) tanto para a formulação com ácido esteárico quanto para a elaborada com ácido palmítico (Tabela 5.27). Entretanto, para as formulações contendo ácido esteárico, os parâmetros porcentagem de glicerol (linear e quadrático) e a interação glicerol $\times$ razão cera: ácido graxo também foram estatisticamente significativos. Na análise dos coeficientes de regressão das formulações com ácido esteárico também foram considerados significativos os parâmetros concentração de fécula de mandioca (quadrático) e razão cera de carnaúba: ácido esteárico (quadrático), os quais apresentaram p-valores próximos a 0,05 e seu efeito foi significativo quando as demais variáveis com $p \geq 0,17$ foram eliminadas do modelo.

Verificou-se que a razão cera: ácido graxo, em ambas as formulações, apresentou efeito positivo sobre a resposta, isto é, o aumento na quantidade de cera de carnaúba implicou maior resistência das coberturas ao vapor de água. Segundo Rhim e Shellhammer (2005), as ceras naturais e sintéticas apresentam alta hidrofobicidade, pois são formadas por ésteres de cadeia longa, fazendo com que a molécula não possua ou apresente apenas uma parte hidrofílica muito pequena que não interage facilmente com a água. Isso torna as ceras barreiras mais eficientes à transferência de vapor de água. Tapia-Blácido et al. (2007) observaram que a distribuição homogênea de lipídios em filme à base de farinha de amaranto criou áreas hidrofóbicas contínuas, evitando a difusão de vapor de água.

Observou-se que coberturas com maiores valores de densidade superficial de sólidos apresentaram, em sua maioria, valores de resistência ao vapor de água mais elevados (Tabelas 5.21 e 5.22). Esse comportamento também foi observado por Vargas et al. (2006, 2009b) e Villalobos-Carvajal et al. (2009), em coberturas à base de polissacarídeos aplicadas em morangos e cenouras. Coberturas com maiores valores de densidade superficial de sólidos tendem a ser mais espessas, o que também contribui para que o

material lipídico fique mais uniformemente distribuído e contribua para elevar a resistência ao vapor de água.

Tabela 5.27. Coeficientes de regressão e significância das variáveis porcentagem de fécula de mandioca, porcentagem de glicerol, razão entre cera de carnaúba e ácido graxo e suas interações sobre a resposta resistência ao vapor de água de coberturas (RVA).

Variáveis ^a		Coefficientes de Regressão	Erro padrão	t(7)	p-valor
Formulações contendo ácido esteárico	Média	47,7928	2,2974	20,8028	0,0000
	Fécula de Mandioca(L)	-1,6134	1,0789	-1,4954	0,1785
	Fécula de Mandioca(Q) **	-2,7572	1,1875	-2,3219	0,0532
	Glicerol (L)	2,5765	1,0789	2,3881	0,0483
	Glicerol (Q)	-4,1710	1,1875	-3,5125	0,0098
	Razão Cera:AE^b (L)	3,7833	1,0789	3,5066	0,0099
	Razão Cera:AE (Q) **	-2,6545	1,1875	-2,2355	0,0605
	Fécula (L) x Glicerol (L)	-1,2948	1,4096	-0,9185	0,3889
	Fécula (L) x Cera:AE (L)	-0,4944	1,4096	-0,3507	0,7361
	Glicerol (L) x Cera:AE (L)	3,9739	1,4096	2,8191	0,0258
Formulações contendo ácido palmítico	Média	35,7816	2,4425	14,6493	0,0000
	Fécula de Mandioca(L)	1,1359	1,1470	0,9903	0,3550
	Fécula de Mandioca(Q)	1,6795	1,2625	1,3303	0,2251
	Glicerol (L)	0,3007	1,1470	0,2622	0,8007
	Glicerol (Q)	-0,0560	1,2625	-0,0444	0,9659
	Razão Cera:AP^c (L)	4,4153	1,1470	3,8493	0,0063
	Razão Cera:AP (Q)	2,3051	1,2625	1,8258	0,1106
	Fécula (L) x Glicerol (L)	0,3840	1,4987	0,2563	0,8051
	Fécula (L) x Cera:AP (L)	-0,3210	1,4987	-0,2142	0,8365
	Glicerol (L) x Cera:AP (L)	-0,1708	0,2294	-0,7448	0,4807

^a Variáveis em negrito = significativo para $p < 0,05$; ^b Cera:AE = razão cera de carnaúba e ácido esteárico; ^c Cera: AP = razão cera de carnaúba e ácido palmítico. ** Variável considerada significativa.

A análise de variância ANOVA ($p \leq 0,05$) para a resposta resistência ao vapor de água das coberturas foi realizada e é apresentada na Tabela 5.28, considerando apenas os termos estatisticamente significativos. Para as formulações elaboradas com ácido palmítico, apesar de o modelo ser significativo ($F_{\text{calculado}}$ superior ao F_{tabelado}), o coeficiente de determinação foi inferior a 75%, explicando apenas 53,37% da variação dos dados do modelo, não sendo considerado preditivo. Já para as formulações contendo ácido esteárico, o coeficiente de determinação para esta resposta foi superior a 75% ($R^2 = 80,09\%$) e o modelo foi significativo ao nível de 95% de confiança ($F_{\text{calculado}}$ superior ao F_{tabelado}), sendo possível descrever os resultados através de modelos e superfícies de resposta.

Tabela 5.28. Análise de variância para a resposta resistência ao vapor de água de coberturas elaboradas com fécula de mandioca, glicerol, cera de carnaúba e ácido graxo.

	Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	$F_{\text{calculado}}$	F_{tabelado}^*
Formulações contendo ácido esteárico	Regressão	652,3624	6	108,7271	6,70	3,22
	Resíduos	162,1938	10	16,2194		
	Falta de Ajuste	147,9864	8	18,4983	2,60	19,37
	Erro Puro	14,2075	2	7,1037		
	Total	814,5563	16			$R^2 = 80,09\%$
Formulações contendo ácido palmítico	Regressão	266,2345	1	266,2345	17,17	4,54
	Resíduos	232,5692	15	15,5046		
	Falta de Ajuste	224,3265	13	17,2559	4,19	19,42
	Erro Puro	8,2427	2	4,1214		
	Total	498,8036	16			$R^2 = 53,37$

* Teste F tabelado a 5% de significância.

O modelo codificado proposto para descrever a resistência ao vapor de água das coberturas contendo ácido esteárico aplicadas sobre cilindros de maçã, dentro dos limites de concentração de fécula de mandioca, glicerol e razão cera de carnaúba: ácido graxo estudados, é descrito pela Equação 5.2. Através do modelo com bom ajuste, foi possível gerar superfícies de resposta para avaliar a interação entre dois componentes da cobertura sobre a resistência ao vapor de água, sendo o terceiro componente fixado no ponto central (Figura 5.5).

$$RVA = 47,79 - 2,76 \cdot F^2 + 2,58 \cdot G - 4,17 \cdot G^2 + 3,78 \cdot CAE - 2,65 \cdot CAE^2 + 3,97 \cdot G \cdot CAE \quad [5.2]$$

Onde: RVA é a resistência ao vapor de água das coberturas aplicadas sobre cilindros de maçã; F é a concentração codificada de fécula de mandioca; G é a concentração codificada de glicerol; CAE é a razão codificada de cera de carnaúba: ácido esteárico. Concentrações codificadas variam de -1,68 a +1,68.

Assim, como observado para a resposta taxa respiratória, a concentração de glicerol foi a variável que mais influenciou a resistência ao vapor de água das coberturas com ácido esteárico, seguida pela interação glicerol $\times$ razão cera de carnaúba: ácido esteárico. Concentrações de glicerol e fécula de mandioca no ponto central (2,0% e 3,0%, respectivamente) resultaram em maiores valores de resistência ao vapor de água das coberturas (Figura 5.5 (a), (b)). Entretanto, observou-se um deslocamento das superfícies nas Figuras 5.5 (c), (d), (e) e (f), as quais mostram que os valores máximos da razão cera: ácido graxo e da concentração de glicerol implicaram maior resistência ao vapor de água das coberturas.

Concentrações de fécula de mandioca próximas ao ponto central (3% p/p) promoveram maiores valores de resistência ao vapor de água (Figura 5.5 (a), (b), (c) e (d)). Maiores concentrações implicaram redução desta propriedade das coberturas. Este comportamento em coberturas à base de polissacarídeos ocorre devido à alta umidade na superfície da fruta fatiada, fazendo com que a película perca suas propriedades de barreira à umidade (PÉREZ-GAGO et al, 2005).

Navarro-Tarazaga, Massa e Pérez-Gago (2011), diferentemente do observado neste trabalho, verificaram que a permeabilidade de filmes à base de carboximetil celulose e ácido oléico aumentou significativamente pela adição de glicerol. Garcia et al. (2010) reportaram que maiores concentrações de fécula de mandioca implicaram em maiores valores de resistência ao vapor de água. Entretanto, os autores afirmam que coberturas à base de polissacarídeos sem adição de lipídios não promovem um grande incremento na resistência ao vapor de água, devido a natureza essencialmente hidrofílica daqueles.

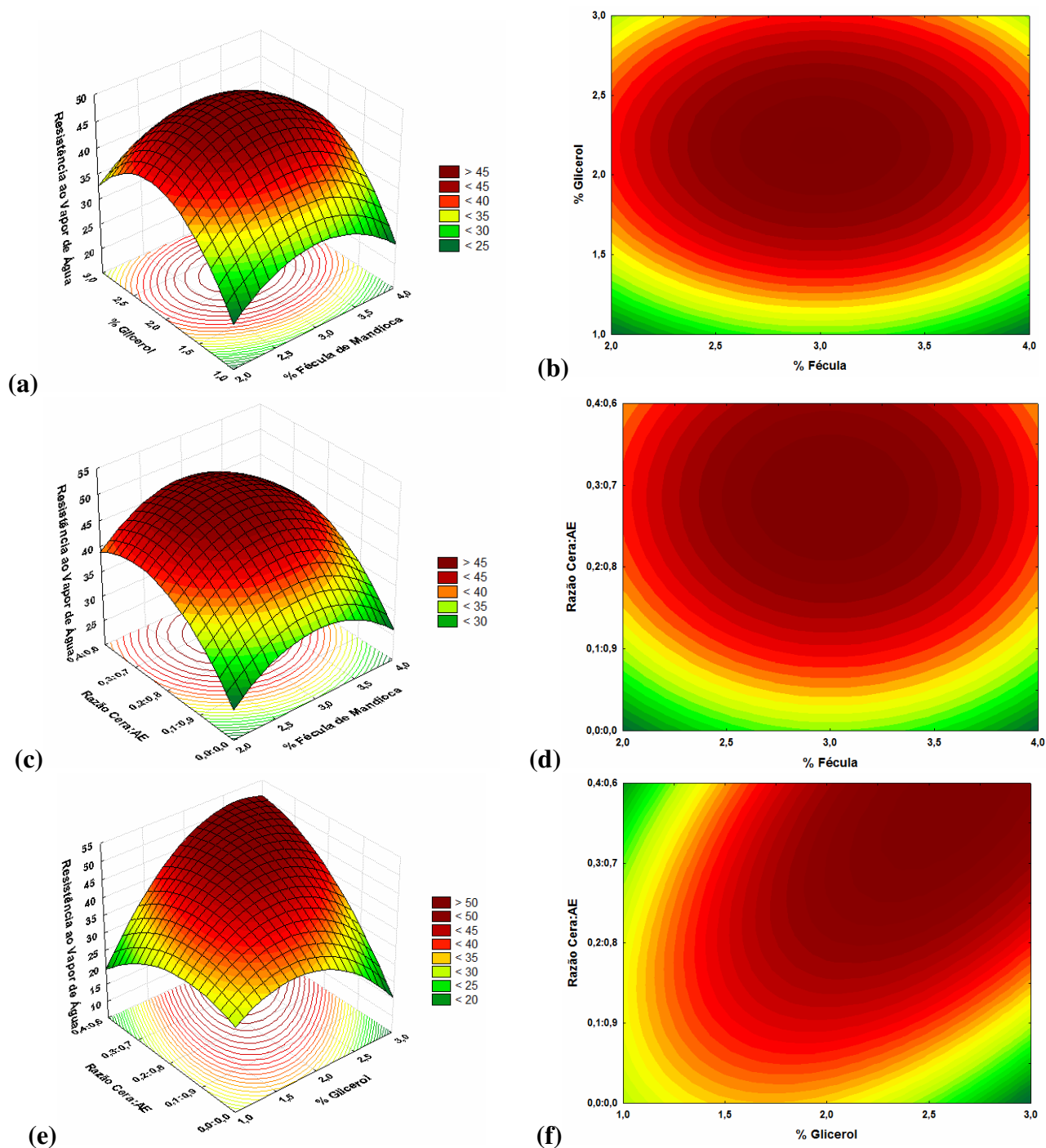


Figura 5.5. Superfícies de resposta e curvas de contorno para a resposta resistência ao vapor de água de coberturas contendo ácido esteárico, relacionando: (a) e (b) concentração de fécula de mandioca e glicerol, para razão cera de carnaúba: ácido esteárico de 0,20:0,80% ; (c) e (d) concentração de fécula e razão cera de carnaúba: ácido esteárico, para 2% de glicerol; (e) e (f) concentração de glicerol e razão cera de carnaúba: ácido esteárico, para 3% de fécula.

A análise da resistência ao vapor de água de coberturas contendo ácido palmítico não pode ser realizada através de superfícies de resposta, uma vez que o modelo não foi considerado preditivo para esta resposta ($R^2 < 75\%$). Para estas formulações, similar ao observado para a resposta taxa respiratória, o parâmetro de maior influência foi a razão cera de carnaúba: ácido palmítico, o qual apresentou efeito positivo devido a sua alta hidrofobicidade.

A eficiência das coberturas formuladas através do delineamento composto central rotacional 2^3 é apresentada na Tabela 5.29. A eficiência da cobertura não foi satisfatória apenas no ensaio 4 com ácido esteárico.

Tabela 5.29. Eficiência da resistência ao vapor de água das coberturas formuladas segundo DCCR 2^3 para diferentes ácidos graxos.

Ensaio	FM (%)	GLI (%)	CAG (%)	Eficiência da cobertura (%)	
				Ácido Esteárico	Ácido Palmítico
1	2,4 (-1)	1,4 (-1)	0,08: 0,92 (-1)	0,90	2,45
2	3,6 (+1)	1,4 (-1)	0,08: 0,92 (-1)	4,15	1,37
3	2,4 (-1)	2,6 (+1)	0,08: 0,92 (-1)	3,63	11,16
4	3,6 (+1)	2,6 (+1)	0,08: 0,92 (-1)	-0,50	6,37
5	2,4 (-1)	1,4 (-1)	0,32:0,68 (+1)	6,94	36,99
6	3,6 (+1)	1,4 (-1)	0,32:0,68 (+1)	12,53	23,63
7	2,4 (-1)	2,6 (+1)	0,32:0,68 (+1)	66,31	42,74
8	3,6 (+1)	2,6 (+1)	0,32:0,68 (+1)	47,82	42,43
9	2,0 (-1,68)	2,0 (0)	0,20:0,80 (0)	34,99	2,96
10	4,0 (+1,68)	2,0 (0)	0,20:0,80 (0)	3,38	42,60
11	3,0 (0)	1,0 (-1,68)	0,20:0,80 (0)	2,83	15,54
12	3,0 (0)	3,0 (+1,68)	0,20:0,80 (0)	11,25	0,20
13	3,0 (0)	2,0 (0)	0,0:0,0 (-1,68)	10,69	10,69
14	3,0 (0)	2,0 (0)	0,40:0,60 (+1,68)	29,45	45,62
15 ©	3,0 (0)	2,0 (0)	0,20:0,80 (0)	36,77	8,31
16 ©	3,0 (0)	2,0 (0)	0,20:0,80 (0)	52,79	15,12
17 ©	3,0 (0)	2,0 (0)	0,20:0,80 (0)	46,83	2,81

© = Ponto central

5.4.3. Avaliação mecânica, óptica e física dos filmes

5.4.3.1. Propriedades mecânicas

Filmes comestíveis apresentam, em sua maioria, propriedades mecânicas inferiores aos filmes convencionais (SANTOS, 2004). As propriedades mecânicas são fortemente dependentes do tipo de polímero e aditivos utilizados na elaboração dos filmes. Muitos biofilmes apresentam resistência à tração semelhante ao do polietileno ou do PET, mas o alongamento é frequentemente muito menor. Filmes elaborados com hidrocolóides, que geralmente requerem plasticizantes (como o glicerol ou derivados de ácidos graxos) apresentam menor resistência à tração, mas o seu alongamento é essencialmente dependente da quantidade de plasticizante empregada. Segundo Guilbert e Gontard (2005), biofilmes elaborados com agro-polímeros são muito deformáveis ou altamente resistentes, mas não ambos simultaneamente.

As propriedades mecânicas são importantes para filmes e coberturas comestíveis, pois refletem a durabilidade e a capacidade das películas em manter uma camada contínua sobre o produto. Além disso, a perda da integridade mecânica do filme e da cobertura devido às pobres propriedades mecânicas reduz a sua eficácia como barreira aos gases e ao vapor de água (NAVARRO-TARAZAGA; MASSA; PÉREZ-GAGO, 2011).

Kayserilioglu et al. (2003) também propuseram a medida da *força da cobertura*, relacionando a tensão de ruptura e o módulo de elasticidade de filmes comestíveis. Altos valores da razão entre tensão e módulo de elasticidade sugerem que a cobertura obtida possui propriedades mecânicas desejáveis para proteção do produto.

As Tabelas 5.30 e 5.31 apresentam as propriedades mecânicas (tensão máxima na ruptura, alongação e módulo de elasticidade (ou módulo de Young)) de filmes elaborados a partir das formulações de coberturas segundo o delineamento composto central rotacional 2³ descrito no item 4.2.3. Para estas análises foram utilizados filmes com espessura média de $130 \pm 2 \mu\text{m}$, para que as diferentes formulações pudessem ser comparadas.

Tabela 5.30. Respostas tensão (T), alongação na ruptura (Elo) e módulo de elasticidade (ME) obtidas para os ensaios do DCCR 2³, cujas variáveis independentes foram: porcentagem de fécula de mandioca (FM), porcentagem de glicerol (GLI) e razão entre cera de carnaúba e ácido esteárico (CAE).

Ensaio	FM (%)	GLI (%)	CAE (%)	T (MPa)	Elo (%)	ME (MPa)
1	2,4 (-1)	1,4 (-1)	0,08: 0,92 (-1)	0,834 ± 0,118	25,383 ± 2,512	0,169 ± 0,015
2	3,6 (+1)	1,4 (-1)	0,08: 0,92 (-1)	0,940 ± 0,103	31,357 ± 2,391	0,252 ± 0,015
3	2,4 (-1)	2,6 (+1)	0,08: 0,92 (-1)	0,341 ± 0,041	10,224 ± 1,367	0,145 ± 0,040
4	3,6 (+1)	2,6 (+1)	0,08: 0,92 (-1)	0,492 ± 0,069	51,064 ± 5,165	0,013 ± 0,002
5	2,4 (-1)	1,4 (-1)	0,32:0,68 (+1)	0,566 ± 0,061	22,866 ± 2,319	0,126 ± 0,058
6	3,6 (+1)	1,4 (-1)	0,32:0,68 (+1)	1,193 ± 0,170	24,522 ± 2,026	0,458 ± 0,057
7	2,4 (-1)	2,6 (+1)	0,32:0,68 (+1)	0,360 ± 0,022	19,298 ± 1,886	0,078 ± 0,011
8	3,6 (+1)	2,6 (+1)	0,32:0,68 (+1)	0,274 ± 0,014	28,275 ± 2,832	0,133 ± 0,022
9	2,0 (-1,68)	2,0 (0)	0,20:0,80 (0)	0,252 ± 0,032	32,055 ± 3,273	0,116 ± 0,004
10	4,0 (+1,68)	2,0 (0)	0,20:0,80 (0)	0,536 ± 0,053	35,500 ± 0,520	0,072 ± 0,008
11	3,0 (0)	1,0 (-1,68)	0,20:0,80 (0)	1,070 ± 0,149	31,089 ± 3,965	0,444 ± 0,059
12	3,0 (0)	3,0 (+1,68)	0,20:0,80 (0)	0,259 ± 0,018	23,710 ± 2,582	0,143 ± 0,018
13	3,0 (0)	2,0 (0)	0,0:0,0 (-1,68)	2,138 ± 0,298	34,256 ± 3,243	0,166 ± 0,017
14	3,0 (0)	2,0 (0)	0,40:0,60 (+1,68)	0,352 ± 0,044	36,230 ± 2,692	0,131 ± 0,033
15 ©	3,0 (0)	2,0 (0)	0,20:0,80 (0)	0,548 ± 0,045	33,766 ± 0,744	0,087 ± 0,009
16 ©	3,0 (0)	2,0 (0)	0,20:0,80 (0)	0,496 ± 0,035	34,083 ± 3,136	0,119 ± 0,010
17 ©	3,0 (0)	2,0 (0)	0,20:0,80 (0)	0,388 ± 0,053	45,627 ± 3,922	0,080 ± 0,008

© = Ponto central

Tabela 5.31. Respostas tensão (T), alongação na ruptura (Elo) e módulo de elasticidade (ME) obtidas para os ensaios do DCCR 2³, cujas variáveis independentes foram: porcentagem de fécula de mandioca (FM), porcentagem de glicerol (GLI) e razão entre cera de carnaúba e ácido palmítico (CAP).

Ensaio	FM (%)	GLI (%)	CAP (%)	T (MPa)	Elo (%)	ME (MPa)
1	2,4 (-1)	1,4 (-1)	0,08: 0,92 (-1)	0,421 ± 0,072	7,095 ± 0,852	0,136 ± 0,025
2	3,6 (+1)	1,4 (-1)	0,08: 0,92 (-1)	0,719 ± 0,043	27,570 ± 2,855	0,215 ± 0,030
3	2,4 (-1)	2,6 (+1)	0,08: 0,92 (-1)	0,290 ± 0,019	11,315 ± 1,321	0,143 ± 0,013
4	3,6 (+1)	2,6 (+1)	0,08: 0,92 (-1)	0,289 ± 0,053	21,846 ± 2,568	0,036 ± 0,006
5	2,4 (-1)	1,4 (-1)	0,32:0,68 (+1)	0,471 ± 0,068	14,198 ± 0,804	0,143 ± 0,013
6	3,6 (+1)	1,4 (-1)	0,32:0,68 (+1)	0,391 ± 0,073	16,168 ± 1,988	0,234 ± 0,026
7	2,4 (-1)	2,6 (+1)	0,32:0,68 (+1)	0,306 ± 0,094	14,542 ± 1,817	0,064 ± 0,008
8	3,6 (+1)	2,6 (+1)	0,32:0,68 (+1)	0,307 ± 0,036	39,367 ± 2,789	0,099 ± 0,013
9	2,0 (-1,68)	2,0 (0)	0,20:0,80 (0)	0,177 ± 0,015	15,530 ± 1,516	0,074 ± 0,008
10	4,0 (+1,68)	2,0 (0)	0,20:0,80 (0)	0,478 ± 0,058	38,903 ± 3,727	0,081 ± 0,006
11	3,0 (0)	1,0 (-1,68)	0,20:0,80 (0)	1,046 ± 0,263	7,557 ± 0,603	0,521 ± 0,030
12	3,0 (0)	3,0 (+1,68)	0,20:0,80 (0)	0,256 ± 0,029	28,107 ± 2,853	0,061 ± 0,004
13	3,0 (0)	2,0 (0)	0,0:0,0 (-1,68)	2,138 ± 0,398	30,923 ± 3,335	0,166 ± 0,017
14	3,0 (0)	2,0 (0)	0,40:0,60 (+1,68)	0,296 ± 0,040	30,454 ± 1,991	0,126 ± 0,010
15 ©	3,0 (0)	2,0 (0)	0,20:0,80 (0)	0,262 ± 0,035	29,316 ± 2,886	0,113 ± 0,003
16 ©	3,0 (0)	2,0 (0)	0,20:0,80 (0)	0,227 ± 0,047	30,729 ± 3,272	0,116 ± 0,003
17 ©	3,0 (0)	2,0 (0)	0,20:0,80 (0)	0,253 ± 0,034	33,432 ± 1,630	0,145 ± 0,007

© = Ponto central

Tensão máxima na ruptura

As respostas obtidas em um ensaio de tração expressam a resistência do material à deformação por alongamento quando submetido à aplicação de forças em direções opostas. A tensão máxima na ruptura é a resistência máxima oferecida pelo material quando submetido à tração, relacionando a força aplicada e a área transversal inicial do corpo de prova (SANTOS, 2004).

A tensão máxima na ruptura dos filmes à base de fécula de mandioca e cera de carnaúba variou de 0,252 a 2,138 MPa para as formulações contendo ácido esteárico, e de 0,177 a 2,138 MPa para aquelas elaboradas com ácido palmítico (Tabelas 5.30 e 5.31). Observou-se que os menores valores de tensão, para ambas as formulações, foram obtidos nos ensaios com menor concentração de fécula de mandioca (2% p/p), que resultou em películas mais frágeis. Por outro lado, os maiores valores para esta resposta foram obtidos nos ensaios sem adição de componentes lipídicos (ensaio 13 = 3% fécula, 2% glicerol e 0% cera: ácido graxo), pois houve a formação de uma estrutura mais homogênea e flexível.

Os coeficientes de regressão para a resposta tensão máxima na ruptura dos filmes são apresentados na Tabela 5.32. Para a formulação contendo ácido esteárico, observou-se que o parâmetro glicerol linear foi estatisticamente significativo sobre a tensão ($p < 0,05$). Verificou-se que o aumento da concentração de glicerol resultou em menores valores de tensão. De acordo com Sothornvit e Krochta (2001), o glicerol tem baixo peso molecular e é mais higroscópico, o que aumenta a sua eficácia como plasticizante, sendo utilizado em biofilmes e coberturas para aumentar a flexibilidade dos mesmos, elevando os valores de elongação, mas reduzindo os de tensão (DIAS et al., 2010; AL-HASSAN; NORZIAH, 2011).

Para ambas as formulações, os parâmetros razão cera de carnaúba: ácido esteárico/palmítico linear e quadrático foram considerados significativos, apresentando p-valores próximos a 0,05 e efeitos significativos quando as demais variáveis com $p \geq 0,20$ foram eliminadas do modelo. A razão cera de carnaúba: ácido graxo, em ambas as formulações, apresentou efeito negativo sobre a tensão, corroborando o comportamento de filmes à base de lipídios relatado por Rhim e Shellhammer (2005). Segundo os autores, este tipo de biofilme apresenta ótima barreira à umidade, porém, é quebradiço e pouco flexível. Para Bourbon et al. (2011), a incorporação de outros componentes a filmes à base de

polissacarídeos provavelmente enfraquece as interações entre as moléculas do biopolímero, levando a uma ruptura da estrutura tridimensional da película.

Tabela 5.32. Coeficientes de regressão e significância das variáveis porcentagem de fécula de mandioca, porcentagem de glicerol, razão entre cera de carnaúba e ácido graxo e suas interações sobre a resposta tensão na ruptura (T).

Variáveis ^a		Coefficientes de Regressão	Erro padrão	t(7)	p-valor
Formulações	Média	0,4877	0,2190	2,2264	0,0613
	Fécula de Mandioca(L)	0,0934	0,1029	0,9080	0,3940
	Fécula de Mandioca(Q)	-0,0651	0,1132	-0,5750	0,5833
	Glicerol (L)	-0,2511	0,1029	-2,4411	0,0447
	contendo Glicerol (Q)	0,0306	0,1132	0,2703	0,7947
	ácido Razão Cera:AE ^b (L) **	-0,2356	0,1029	-2,2905	0,0558
	esteárico Razão Cera:AE (Q) **	0,2358	0,1132	2,0825	0,0758
	Fécula (L) x Glicerol (L)	-0,0835	0,1344	-0,6213	0,5541
	Fécula (L) x Cera:AE (L)	0,0355	0,1344	0,2641	0,7993
	Glicerol (L) x Cera:AE (L)	-0,0230	0,1344	-0,1711	0,8690
Formulações	Média	0,2707	0,2572	1,0524	0,3276
	Fécula de Mandioca(L)	0,0530	0,1208	0,4391	0,6738
	Fécula de Mandioca(Q)	-0,0520	0,1329	-0,3912	0,7073
	Glicerol (L)	-0,1567	0,1208	-1,2971	0,2357
	contendo Glicerol (Q)	0,0623	0,1329	0,4686	0,6536
	ácido Razão Cera:AP ^c (L) **	-0,2447	0,1208	-2,0261	0,0824
	palmítico Razão Cera:AP (Q) **	0,2625	0,1329	1,9746	0,0889
	Fécula (L) x Glicerol (L)	-0,0273	0,1578	-0,1727	0,8678
	Fécula (L) x Cera:AP (L)	-0,0470	0,1578	-0,2978	0,7745
	Glicerol (L) x Cera:AP (L)	0,0390	0,1578	0,2471	0,8119

^a Variáveis em negrito = significativo para $p < 0,05$; ^b Cera:AE = razão cera de carnaúba e ácido esteárico; ^c Cera: AP = razão cera de carnaúba e ácido palmítico. ** Variável considerada significativa.

A análise de variância ANOVA ($p \leq 0,05$) para a resposta tensão máxima na ruptura é apresentada na Tabela 5.33, e os parâmetros não significativos foram eliminados do modelo e adicionados aos resíduos (falta de ajuste). Os coeficientes de determinação para esta resposta foram inferiores a 75%, não sendo possível descrever os resultados através de modelos e superfícies de resposta.

Tabela 5.33. Análise de variância para a resposta tensão na ruptura de filmes elaborados com fécula de mandioca, glicerol, cera de carnaúba e ácido graxo.

	Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F _{calculado}	F _{tabelado} *
Formulações contendo ácido esteárico	Regressão	2,3926	3	0,7975	8,10	3,41
	Resíduos	1,2792	13	0,0984		
	Falta de Ajuste	1,2659	11	0,1151	17,28	19,4
	Erro Puro	0,0133	2	0,0067		
	Total	3,6719	16			R ² = 65,16%
Formulações contendo ácido palmítico	Regressão	1,6995	2	0,8497	6,23	3,74
	Resíduos	1,9087	14	0,1363		
	Falta de Ajuste	1,9081	12	0,1590	481,35	19,41
	Erro Puro	0,0007	2	0,0003		
	Total	3,6082	16			R ² = 47,10%

* Teste F tabelado a 5% de significância.

Elongação na ruptura

A elongação é expressa como relação entre o comprimento da amostra no momento da ruptura e seu comprimento inicial, podendo ser fortemente influenciada pela concentração de plasticizante utilizada na elaboração dos filmes (GUILBERT; GONTARD, 2005).

A elongação na ruptura dos filmes elaborados de acordo com o delineamento composto central rotacional 2³ (item 4.2.3) variou de 10 a 51% para as formulações contendo ácido esteárico, e de 7 a 39% para aquelas elaboradas com ácido palmítico (Tabelas 5.30 e 5.31), verificando assim que os tipos de ácidos graxos utilizados influenciaram a flexibilidade dos filmes. Menores valores de elongação, para ambas as formulações, foram obtidos nos ensaios com menores concentrações de fécula de mandioca

(abaixo de 3% p/p), e os maiores valores para esta resposta foram obtidos nos ensaios com maiores concentrações de fécula e glicerol.

Os coeficientes de regressão para esta resposta foram calculados, como mostra a Tabela 5.34. Para as formulações contendo ácido esteárico, observou-se que apenas a média global foi estatisticamente significativa sobre a elongação ($p < 0,05$). Porém, os parâmetros fécula de mandioca linear e glicerol quadrático foram considerados significativos, uma vez que apresentaram p-valores próximos a 0,05 e seus efeitos foram significativos quando as demais variáveis com $p \geq 0,10$ foram eliminadas do modelo.

Já para as formulações com ácido palmítico, a média global e os parâmetros fécula de mandioca linear e glicerol quadrático foram estatisticamente significativos sobre a elongação ($p < 0,05$) e o parâmetro glicerol linear foi considerado significativo, pois apresentou p-valor próximo a 0,05. Observou-se que a concentração de fécula de mandioca apresentou efeito positivo em ambas as formulações, aumentando a elongação dos filmes quando maiores porcentagens foram usadas. A concentração de glicerol apresentou efeito distinto para cada ácido graxo: negativo nas formulações com ácido esteárico e positivo para as elaboradas com ácido palmítico. O efeito positivo observado nas formulações com ácido palmítico era esperado, pois o glicerol diminui a atração intermolecular das cadeias do polissacarídeo, aumentando a mobilidade do biopolímero e, consequentemente, o alongamento dos filmes (BOURBON et al., 2011). Segundo Piermaria et al. (2011), o glicerol afetou drasticamente as propriedades mecânicas de filmes à base de kefir, colônia de microrganismos simbióticos imersa em uma matriz composta de polissacarídeos e proteínas, aumentando a elongação na ruptura, a qual atingiu valores 62 vezes superiores aos obtidos para o filme sem plasticizante. Entretanto, o efeito do glicerol nas formulações com ácido esteárico foi negativo, possivelmente devido à interação entre plasticizante, o ácido graxo e a cera. O ácido esteárico possui uma cadeia carbônica maior que a do ácido palmítico, o que contribui para uma maior interação com a cera, a qual possui uma cadeia carbônica muito longa. Essa maior interação restringe a mobilidade do ácido graxo na matriz polimérica e diminui a ação do glicerol, tornando os filmes mais rígidos.

A análise de variância ANOVA ($p \leq 0,05$) para a resposta elongação na ruptura foi realizada, como apresentada na Tabela 5.35, considerando apenas os termos estatisticamente significativos. Para ambas as formulações, os coeficientes de determinação

para esta resposta foram inferiores a 75%, não sendo possível descrever os resultados através de modelos e superfícies de resposta. Para as formulações com ácido esteárico, o modelo não foi significativo ao nível de 95% de confiança ($F_{\text{calculado}}$ foi inferior ao F_{tabelado}).

Tabela 5.34. Coeficientes de regressão e significância das variáveis porcentagem de fécula de mandioca, porcentagem de glicerol, razão entre cera de carnaúba e ácido graxo e suas interações sobre a resposta alongação na ruptura (Elo).

Variáveis ^a		Coefficientes de Regressão	Erro padrão	t(7)	p-valor
Formulações contendo ácido esteárico	Média	38,1586	4,6846	8,1456	0,0001
	Fécula de Mandioca(L)**	4,6307	2,1999	2,1049	0,0733
	Fécula de Mandioca(Q)	-2,5792	2,4213	-1,0652	0,3221
	Glicerol (L)	-0,5621	2,1999	-0,2555	0,8057
	Glicerol (Q) **	-4,8342	2,4213	-1,9965	0,0861
	Razão Cera:AE ^b (L)	-1,4460	2,1999	-0,6573	0,5320
	Razão Cera:AE (Q)	-2,0611	2,4213	-0,8512	0,4228
	Fécula (L) x Glicerol (L)	5,2734	2,8743	1,8346	0,1092
	Fécula (L) x Cera:AE (L)	-4,5226	2,8743	-1,5735	0,1596
	Glicerol (L) x Cera:AE (L)	-0,5454	2,8743	-0,1897	0,8549
Formulações contendo ácido palmítico	Média	31,5376	3,8144	8,2681	0,0001
	Fécula de Mandioca(L)	7,1107	1,7913	3,9697	0,0054
	Fécula de Mandioca(Q)	-2,6980	1,9715	-1,3685	0,2135
	Glicerol (L) **	4,1445	1,7913	2,3137	0,0539
	Glicerol (Q)	-6,0159	1,9715	-3,0514	0,0185
	Razão Cera:AP ^c (L)	1,1467	1,7913	0,6402	0,5424
	Razão Cera:AP (Q)	-1,4705	1,9715	-0,7459	0,4800
	Fécula (L) x Glicerol (L)	1,6139	2,3404	0,6896	0,5127
	Fécula (L) x Cera:AP (L)	-0,5264	2,3404	-0,2249	0,8285
	Glicerol (L) x Cera:AP (L)	3,1309	2,3404	1,3378	0,2228

^a Variáveis em negrito = significativo para $p < 0,05$; ^b Cera:AE = razão cera de carnaúba e ácido esteárico; ^c Cera: AP = razão cera de carnaúba e ácido palmítico. ** Variável considerada significativa.

Tabela 5.35. Análise de variância para a resposta alongação na ruptura de filmes elaborados com fécula de mandioca, glicerol, cera de carnaúba e ácido graxo.

	Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F _{calculado}	F _{tabelado} *
Formulações contendo ácido esteárico	Regressão	478,6154	2	239,3077	3,42	4,6
	Resíduos	979,8490	14	69,9892		
	Falta de Ajuste	888,4997	12	74,0416	1,62	19,41
	Erro Puro	91,3492	2	45,6746		
	Total	1458,4644	16	91,1540		R ² = 32,82%
Formulações contendo ácido palmítico	Regressão	1259,3760	3	419,7920	10,62	3,41
	Resíduos	513,8314	13	39,5255		
	Falta de Ajuste	505,0833	11	45,9167	10,50	19,40
	Erro Puro	8,7481	2	4,3740		
	Total	1773,2074	16	110,8255		R ² = 71,02%

* Teste F tabelado a 5% de significância.

Módulo de Elasticidade

O módulo de elasticidade, ou módulo de Young é a razão entre a tensão e a deformação de uma amostra, sendo calculado através da inclinação da curva tensão-deformação obtida em um ensaio de tração. Materiais rígidos, como metais e materiais fibrosos têm um módulo de elasticidade elevado, enquanto elastômeros têm valores baixos, e os plásticos apresentam valores intermediários.

O módulo de elasticidade dos filmes à base de fécula de mandioca e cera de carnaúba variou de 0,013 a 0,458 MPa para as formulações contendo ácido esteárico, e de 0,036 a 0,521 MPa para aquelas elaboradas com ácido palmítico (Tabelas 5.30 e 5.31). Os coeficientes de regressão para a resposta módulo de elasticidade dos filmes são apresentados na Tabela 5.36. Para a formulação contendo ácido esteárico, observou-se que os parâmetros média global, glicerol linear e quadrático e as interações fécula × glicerol e fécula × razão cera: ácido graxo foram estatisticamente significativos sobre o módulo de Young ($p < 0,05$). Já para as formulações com ácido palmítico, apenas os parâmetros média e glicerol (linear e quadrático) foram estatisticamente significativos.

A concentração de glicerol foi a variável que mais influenciou o módulo de elasticidade em ambas as formulações, apresentando efeito negativo sobre a resposta. Dias

et al. (2010) observaram que os maiores valores de módulo de Young foram encontrados para os filmes à base de amido e farinha de arroz com menor teor de plasticizante, sendo que as películas com sorbitol foram mais rígidas do que as com glicerol na mesma concentração.

Tabela 5.36. Coeficientes de regressão e significância das variáveis porcentagem de fécula de mandioca, porcentagem de glicerol, razão entre cera de carnaúba e ácido graxo e suas interações sobre a resposta módulo de elasticidade (ME).

Variáveis ^a		Coeficientes de Regressão	Erro padrão	t(7)	p-valor
Formulações contendo ácido esteárico	Média	0,0961	0,0283	3,3930	0,0116
	Fécula de Mandioca(L)	0,0193	0,0133	1,4533	0,1895
	Fécula de Mandioca(Q)	-0,0031	0,0146	-0,2137	0,8368
	Glicerol (L)	-0,0836	0,0133	-6,2878	0,0004
	Glicerol (Q)	0,0674	0,0146	4,6041	0,0025
	Razão Cera:AE ^b (L)	0,0115	0,0133	0,8650	0,4157
	Razão Cera:AE (Q)	0,0161	0,0146	1,1024	0,3067
	Fécula (L) x Glicerol (L)	-0,0615	0,0174	-3,5387	0,0095
	Fécula (L) x Cera:AE (L)	0,0545	0,0174	3,1359	0,0165
	Glicerol (L) x Cera:AE (L)	-0,0138	0,0174	-0,7912	0,4548
Formulações contendo ácido palmítico	Média	0,1273	0,0407	3,1280	0,0167
	Fécula de Mandioca(L)	0,0080	0,0191	0,4206	0,6866
	Fécula de Mandioca(Q)	-0,0257	0,0210	-1,2207	0,2617
	Glicerol (L)	-0,0850	0,0191	-4,4458	0,0030
	Glicerol (Q)	0,0498	0,0210	2,3655	0,0499
	Razão Cera:AP ^c (L)	-0,0042	0,0191	-0,2195	0,8326
	Razão Cera:AP (Q)	-0,0015	0,0210	-0,0692	0,9467
	Fécula (L) x Glicerol (L)	-0,0303	0,0250	-1,2116	0,2650
	Fécula (L) x Cera:AP (L)	0,0193	0,0250	0,7710	0,4659
	Glicerol (L) x Cera:AP (L)	-0,0053	0,0250	-0,2103	0,8394

^a Variáveis em negrito = significativo para $p < 0,05$; ^b Cera:AE = razão cera de carnaúba e ácido esteárico; ^c Cera: AP = razão cera de carnaúba e ácido palmítico.

A análise de variância ANOVA ($p \leq 0,05$) para a resposta módulo de elasticidade, considerando somente os termos estatisticamente significativos, é apresentada na Tabela 5.37. Para as formulações elaboradas com ácido palmítico, apesar de o modelo ser significativo ($F_{\text{calculado}}$ superior ao F_{tabelado}), o coeficiente de determinação foi inferior a 75%, explicando apenas 71,91% da variação dos dados do modelo, não sendo considerado preditivo. Já para as formulações contendo ácido esteárico, o coeficiente de determinação para esta resposta foi superior a 75% ($R^2 = 87,52\%$) e o modelo foi significativo ao nível de 95% de confiança ($F_{\text{calculado}}$ superior ao F_{tabelado}), sendo possível descrever os resultados através de modelos e superfícies de resposta.

Tabela 5.37. Análise de variância para a resposta módulo de elasticidade de filmes elaborados com fécula de mandioca, glicerol, cera de carnaúba e ácido graxo.

	Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	$F_{\text{calculado}}$	F_{tabelado}^*
Formulações contendo ácido esteárico	Regressão	0,2037	4	0,0509	21,03	3,26
	Resíduos	0,0290	12	0,0024		
	Falta de Ajuste	0,0282	10	0,0028	6,52	19,4
	Erro Puro	0,0009	2	0,0004		
	Total	0,2327	16	0,0145		$R^2 = 87,52\%$
Formulações contendo ácido palmítico	Regressão	0,1393	2	0,0697	17,92	3,74
	Resíduos	0,0544	14	0,0039		
	Falta de Ajuste	0,0538	12	0,0045	14,36	19,41
	Erro Puro	0,0006	2	0,0003		
	Total	0,1938	16	0,0121		$R^2 = 71,91\%$

* Teste F tabelado a 5% de significância.

O modelo codificado proposto para descrever o módulo de elasticidade de filmes contendo ácido esteárico, dentro dos limites de concentração de fécula de mandioca, glicerol e razão cera de carnaúba: ácido graxo estudados, é descrito pela Equação 5.3. Através do modelo com bom ajuste, foi possível gerar superfícies de resposta para avaliar a interação entre dois componentes da cobertura sobre o módulo de elasticidade dos filmes, sendo o terceiro componente fixado no ponto central (Figura 5.6).

$$ME = 0,11 - 0,08 \cdot G + 0,06 \cdot G^2 - 0,06 \cdot F \cdot G + 3,97 \cdot F \cdot CAE \quad [5.3]$$

Onde: ME é o módulo de elasticidade de filmes elaborados com ácido esteárico; F é a concentração codificada de fécula de mandioca; G é a concentração codificada de glicerol; CAE é a razão codificada de cera de carnaúba: ácido esteárico. Concentrações codificadas variam de -1,68 a +1,68.

Assim como observado para as respostas taxa respiratória e resistência ao vapor de água, a concentração de glicerol foi a variável que mais influenciou o módulo de elasticidade de filmes elaborados com ácido esteárico, seguida pela interação fécula de mandioca $\times$ glicerol. Menores concentrações de glicerol e maiores porcentagens de fécula de mandioca (1,0% e 4,0%, respectivamente) produziram filmes com maiores módulos de Young, indicando que as películas formadas eram mais rígidas (Figura 5.6 (a) e (b)). Verificou-se também que filmes mais rígidos foram obtidos quando se utilizou altas concentrações de fécula e cera de carnaúba (Figura 5.6 (c) e (d)). Entretanto, concentrações de glicerol entre 2 e 2,5%, razões cera: ácido esteárico entre 0,1:0,9% e 0,3:0,7% e concentração de fécula de mandioca no ponto central (3% p/p) resultaram em filmes mais flexíveis, implicando um pico de mínimo nas Figuras 5.6 (e) e (f).

A grande concentração de lipídios provoca a separação da fase lipídica, reduzindo as propriedades mecânicas dos filmes. Tapia-Blácido (2006) relatou que alta concentração de lipídios em filmes de farinha de amaranto promoveu redução do módulo de elasticidade, da elongação e da tensão na ruptura. Segundo Jiménez et al. (2010), a adição de ácidos graxos em filmes à base de hidroxipropil-metilcelulose provocou uma diminuição significativa no módulo de elasticidade, na resistência à ruptura e na deformação, devido à descontinuidade na matriz polimérica do filme após a secagem. Este comportamento também foi observado por Sánchez-González et al. (2009) em filmes de óleo essencial de melaleuca e Vargas et al. (2009a) em filmes de quitosana e ácido oléico. Porém, Han et al. (2006) observaram que a adição de emulsão de cera de abelha em filmes de amido de ervilha reduziu a tensão e a elongação e aumentou o módulo de Young, o que também foi verificado no presente estudo.

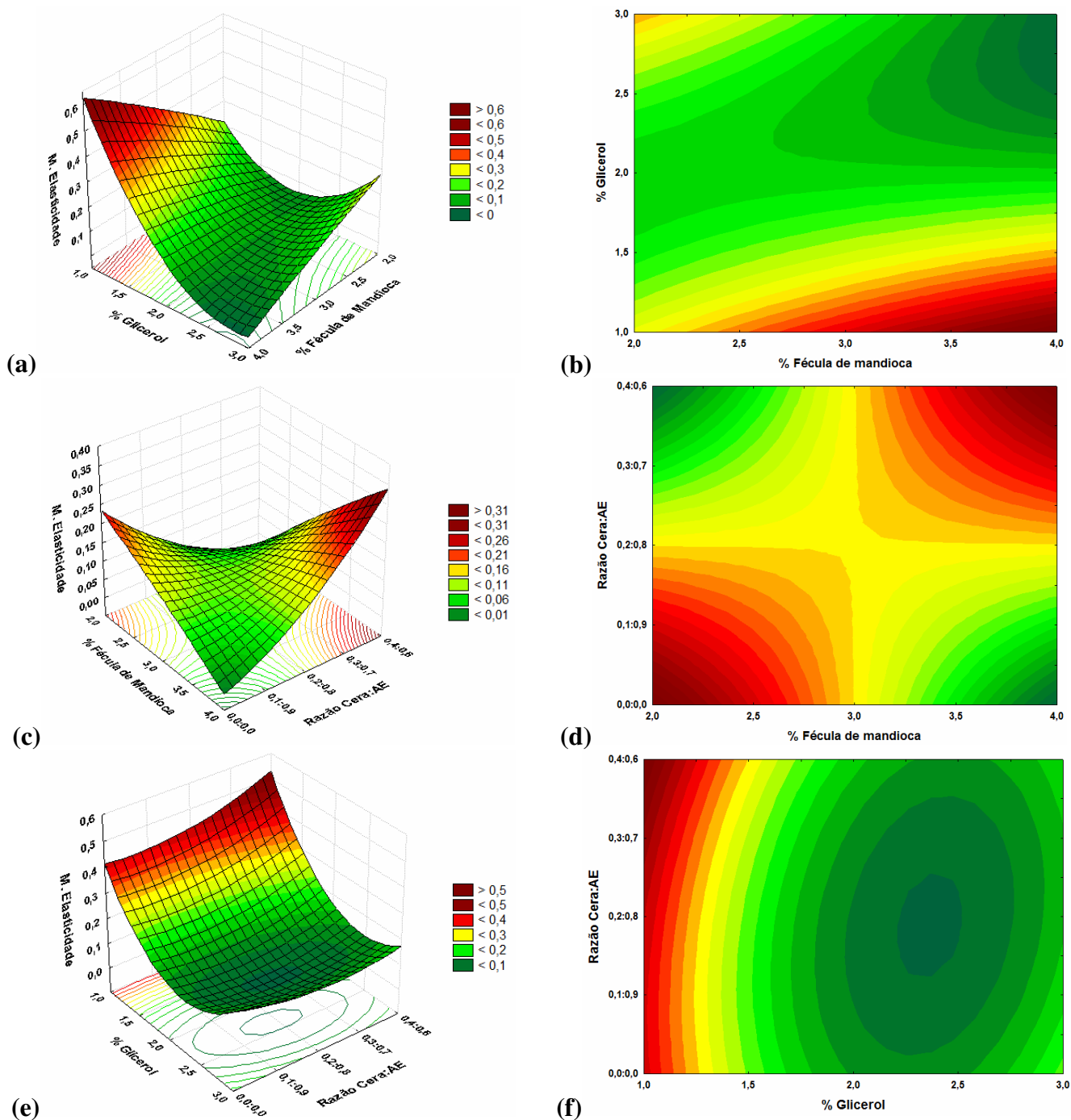


Figura 5.6. Superfícies de resposta e curvas de contorno para a resposta módulo de elasticidade de filmes contendo ácido esteárico, relacionando: (a) e (b) concentração de fécula de mandioca e glicerol, para razão cera de carnaúba: ácido esteárico de 0,20:0,80%; (c) e (d) concentração de fécula e razão cera de carnaúba: ácido esteárico, para 2% de glicerol; (e) e (f) concentração de glicerol e razão cera de carnaúba: ácido esteárico, para 3% de fécula.

A análise do módulo de elasticidade de filmes contendo ácido palmítico não pode ser realizada através de superfícies de resposta, uma vez que o modelo não foi considerado preditivo para esta resposta ($R^2 < 75\%$). Para estas formulações, o parâmetro de maior influência também foi a concentração de glicerol, que apresentou efeito negativo, já que maiores quantidades de plasticizantes resultaram em filmes mais flexíveis e, portanto, com menores módulos de Young.

A *força de cobertura* foi calculada para estimar o efeito protetor das coberturas através das propriedades mecânicas (tensão e módulo de elasticidade) dos filmes elaborados com as emulsões (Tabela 5.38). Segundo Alcantara, Rumsey e Krochta (1998) e Kayseriloglu et al. (2003), maiores valores da razão sugerem coberturas mais apropriadas para proteção mecânica do produto. Observou-se que as formulações com ácido esteárico apresentaram maiores valores de *força de cobertura* que as elaboradas com ácido palmítico, possivelmente devido à melhor estabilidade apresentada pelas primeiras, o que contribui para uma maior uniformidade da película. Filmes com altas concentrações de fécula de mandioca e glicerol, e baixo teor de cera de carnaúba resultaram em maiores valores desta razão, como observado para os ensaios 4, 10 e 13 para ambos os ácidos graxos.

Soluções filmogênicas contendo altas porcentagens de fécula de mandioca e glicerol e menores teores de cera de carnaúba se apresentaram mais viscosas. A alta viscosidade melhora a aderência da emulsão à superfície do produto, o que foi verificado pela densidade superficial de sólidos (item 5.4.2.1). Assim, essas películas tendem a ser mais íntegras e, portanto, apresentam melhores propriedades mecânicas.

Tabela 5.38. Força de cobertura das películas elaboradas a partir do delineamento composto central rotacional 2^3 , relacionando a tensão de ruptura (T) e o módulo de elasticidade (ME) obtidos nos ensaios de propriedades mecânicas.

Ensaio	FM ^a (%)	GLI ^b (%)	CAG ^c (%)	Força de cobertura (T/ME)	
				AE ^d	AP ^e
1	2,4 (-1)	1,4 (-1)	0,08: 0,92 (-1)	4,93 ± 0,31	3,10 ± 0,25
2	3,6 (+1)	1,4 (-1)	0,08: 0,92 (-1)	3,73 ± 0,32	3,34 ± 0,31
3	2,4 (-1)	2,6 (+1)	0,08: 0,92 (-1)	2,35 ± 0,21	2,03 ± 0,18
4	3,6 (+1)	2,6 (+1)	0,08: 0,92 (-1)	37,85 ± 1,44	8,03 ± 0,55
5	2,4 (-1)	1,4 (-1)	0,32:0,68 (+1)	4,49 ± 0,39	3,29 ± 0,27
6	3,6 (+1)	1,4 (-1)	0,32:0,68 (+1)	2,60 ± 0,23	1,67 ± 0,12
7	2,4 (-1)	2,6 (+1)	0,32:0,68 (+1)	4,62 ± 0,43	4,78 ± 0,45
8	3,6 (+1)	2,6 (+1)	0,32:0,68 (+1)	2,06 ± 0,17	3,10 ± 0,26
9	2,0 (-1,68)	2,0 (0)	0,20:0,80 (0)	2,17 ± 0,19	2,39 ± 0,22
10	4,0 (+1,68)	2,0 (0)	0,20:0,80 (0)	7,44 ± 0,64	5,90 ± 0,53
11	3,0 (0)	1,0 (-1,68)	0,20:0,80 (0)	2,41 ± 0,22	2,01 ± 0,15
12	3,0 (0)	3,0 (+1,68)	0,20:0,80 (0)	1,81 ± 0,15	4,20 ± 0,39
13	3,0 (0)	2,0 (0)	0,0:0,0 (-1,68)	12,88 ± 0,94	12,88 ± 0,94
14	3,0 (0)	2,0 (0)	0,40:0,60 (+1,68)	2,69 ± 0,25	2,35 ± 0,21
15 ©	3,0 (0)	2,0 (0)	0,20:0,80 (0)	6,30 ± 0,60	2,32 ± 0,19
16 ©	3,0 (0)	2,0 (0)	0,20:0,80 (0)	4,17 ± 0,39	1,96 ± 0,17
17 ©	3,0 (0)	2,0 (0)	0,20:0,80 (0)	4,85 ± 0,44	1,74 ± 0,11

© = Ponto central; ^a FM = fécula de mandioca; ^b GLI = glicerol; ^c CAG = razão cera de carnaúba: ácido graxo; ^d AE = formulações contendo ácido esteárico; ^e AP = formulações contendo ácido palmítico.

5.4.3.2. Cor

As propriedades ópticas de filmes comestíveis dependem da formulação e do processo de formação das películas. A cor de um filme pode ser avaliada tanto por transmitância como por reflectância, dependendo do tipo do material e da transparência da película. O ensaio de transmitância é realizado em filmes transparentes ou translúcidos, resultando em valores de luminosidade L^* , coordenadas de cromaticidade a^* ($+a^*$ =vermelho e $-a^*$ =verde) e b^* ($+b^*$ =amarelo e $-b^*$ =azul) e opacidade, expresso pelo *haze*. Um filme com *haze* elevado é considerado opaco, enquanto valores menores são característicos de filmes transparentes (SANTOS, 2004).

As Tabelas 5.39 e 5.40 apresentam as propriedades ópticas (luminosidade L^* , a^* , b^* e opacidade (*haze*)) de filmes elaborados a partir das formulações de coberturas segundo o delineamento composto central rotacional 2^3 descrito no item 4.2.3.

Tabela 5.39. Respostas opacidade (*haze*), luminosidade (L^*), coordenadas cromáticas a^* e b^* obtidas para os ensaios do DCCR 2³, cujas variáveis independentes foram: porcentagem de fécula de mandioca (FM), porcentagem de glicerol (GLI) e razão entre cera de carnaúba e ácido esteárico (CAE).

Ensaio	FM (%)	GLI (%)	CAE (%)	<i>haze</i>	L^*	a^*	b^*
1	2,4 (-1)	1,4 (-1)	0,08: 0,92 (-1)	98,33 ± 0,12	94,87 ± 0,94	1,07 ± 0,03	2,49 ± 0,25
2	3,6 (+1)	1,4 (-1)	0,08: 0,92 (-1)	95,93 ± 0,40	96,35 ± 1,03	0,98 ± 0,01	0,80 ± 0,08
3	2,4 (-1)	2,6 (+1)	0,08: 0,92 (-1)	98,73 ± 0,15	78,52 ± 1,24	0,19 ± 0,05	5,48 ± 0,35
4	3,6 (+1)	2,6 (+1)	0,08: 0,92 (-1)	98,07 ± 0,57	93,45 ± 0,77	1,16 ± 0,06	2,66 ± 0,32
5	2,4 (-1)	1,4 (-1)	0,32:0,68 (+1)	97,07 ± 0,93	93,68 ± 1,61	0,87 ± 0,10	3,15 ± 0,16
6	3,6 (+1)	1,4 (-1)	0,32:0,68 (+1)	95,13 ± 1,07	90,33 ± 1,21	-0,03 ± 0,01	3,39 ± 0,37
7	2,4 (-1)	2,6 (+1)	0,32:0,68 (+1)	97,30 ± 0,95	91,15 ± 1,43	0,97 ± 0,03	3,99 ± 0,42
8	3,6 (+1)	2,6 (+1)	0,32:0,68 (+1)	94,87 ± 1,06	89,63 ± 0,91	0,07 ± 0,01	3,48 ± 0,52
9	2,0 (-1,68)	2,0 (0)	0,20:0,80 (0)	98,27 ± 0,15	88,28 ± 1,00	0,05 ± 0,01	4,92 ± 0,42
10	4,0 (+1,68)	2,0 (0)	0,20:0,80 (0)	98,17 ± 0,25	91,37 ± 0,79	1,08 ± 0,02	3,83 ± 0,33
11	3,0 (0)	1,0 (-1,68)	0,20:0,80 (0)	97,47 ± 0,15	87,04 ± 0,67	0,10 ± 0,01	4,45 ± 0,25
12	3,0 (0)	3,0 (+1,68)	0,20:0,80 (0)	98,27 ± 0,32	87,74 ± 0,44	0,11 ± 0,01	5,09 ± 0,56
13	3,0 (0)	2,0 (0)	0,0:0,0 (-1,68)	71,13 ± 0,87	99,77 ± 0,28	0,90 ± 0,01	0,62 ± 0,11
14	3,0 (0)	2,0 (0)	0,40:0,60 (+1,68)	86,23 ± 1,14	90,64 ± 0,48	-0,07 ± 0,01	3,03 ± 0,31
15 ©	3,0 (0)	2,0 (0)	0,20:0,80 (0)	98,60 ± 0,17	93,02 ± 1,39	1,08 ± 0,04	3,90 ± 0,34
16 ©	3,0 (0)	2,0 (0)	0,20:0,80 (0)	97,40 ± 0,80	93,93 ± 0,72	1,01 ± 0,04	2,61 ± 0,32
17 ©	3,0 (0)	2,0 (0)	0,20:0,80 (0)	97,50 ± 0,61	88,98 ± 0,77	0,15 ± 0,04	4,21 ± 0,44

© = Ponto central

Tabela 5.40. Respostas opacidade (*haze*), luminosidade (L^*), coordenadas cromáticas a^* e b^* obtidas para os ensaios do DCCR 2³, cujas variáveis independentes foram: porcentagem de fécula de mandioca (FM), porcentagem de glicerol (GLI) e razão entre cera de carnaúba e ácido palmítico (CAP).

Ensaio	FM (%)	GLI (%)	CAP (%)	<i>haze</i>	L^*	a^*	b^*
1	2,4 (-1)	1,4 (-1)	0,08: 0,92 (-1)	98,20 ± 0,75	78,14 ± 3,25	0,99 ± 0,04	2,63 ± 0,24
2	3,6 (+1)	1,4 (-1)	0,08: 0,92 (-1)	96,70 ± 0,78	92,40 ± 1,40	1,01 ± 0,01	1,56 ± 0,19
3	2,4 (-1)	2,6 (+1)	0,08: 0,92 (-1)	98,07 ± 0,51	80,52 ± 1,44	0,13 ± 0,02	4,45 ± 0,41
4	3,6 (+1)	2,6 (+1)	0,08: 0,92 (-1)	98,17 ± 0,55	87,98 ± 3,14	1,08 ± 0,01	2,55 ± 0,26
5	2,4 (-1)	1,4 (-1)	0,32:0,68 (+1)	98,60 ± 0,10	85,32 ± 1,64	0,73 ± 0,02	7,31 ± 0,70
6	3,6 (+1)	1,4 (-1)	0,32:0,68 (+1)	95,47 ± 0,74	87,48 ± 0,58	0,01 ± 0,01	3,35 ± 0,31
7	2,4 (-1)	2,6 (+1)	0,32:0,68 (+1)	98,83 ± 0,15	79,10 ± 2,95	0,72 ± 0,06	6,27 ± 0,64
8	3,6 (+1)	2,6 (+1)	0,32:0,68 (+1)	94,97 ± 0,46	90,36 ± 2,14	0,05 ± 0,01	3,41 ± 0,32
9	2,0 (-1,68)	2,0 (0)	0,20:0,80 (0)	96,87 ± 1,32	82,73 ± 2,61	-0,05 ± 0,01	4,46 ± 0,41
10	4,0 (+1,68)	2,0 (0)	0,20:0,80 (0)	96,73 ± 1,00	93,11 ± 2,12	1,00 ± 0,03	2,31 ± 0,20
11	3,0 (0)	1,0 (-1,68)	0,20:0,80 (0)	95,97 ± 0,68	85,28 ± 0,74	-0,01 ± 0,01	2,94 ± 0,33
12	3,0 (0)	3,0 (+1,68)	0,20:0,80 (0)	98,73 ± 0,23	84,15 ± 2,88	0,07 ± 0,02	6,15 ± 0,51
13	3,0 (0)	2,0 (0)	0,0:0,0 (-1,68)	71,13 ± 0,87	99,77 ± 0,28	0,90 ± 0,01	0,62 ± 0,11
14	3,0 (0)	2,0 (0)	0,40:0,60 (+1,68)	82,17 ± 1,26	90,19 ± 0,79	-0,04 ± 0,01	2,86 ± 0,25
15 ©	3,0 (0)	2,0 (0)	0,20:0,80 (0)	98,70 ± 0,36	85,10 ± 0,94	1,14 ± 0,05	4,98 ± 0,46
16 ©	3,0 (0)	2,0 (0)	0,20:0,80 (0)	97,73 ± 1,17	92,26 ± 2,20	0,98 ± 0,02	2,94 ± 0,23
17 ©	3,0 (0)	2,0 (0)	0,20:0,80 (0)	98,17 ± 1,01	79,87 ± 2,92	0,00 ± 0,01	4,64 ± 0,39

© = Ponto central

Opacidade (*Haze*)

A opacidade (*haze*) dos filmes à base de fécula de mandioca e cera de carnaúba variou de 71,13 a 98,73% para as formulações contendo ácido esteárico, e de 71,13 a 98,83% para aquelas elaboradas com ácido palmítico (Tabelas 5.39 e 5.40). Observou-se que os menores valores de *haze*, para ambas as formulações, foram obtidos nos ensaios sem adição de componentes lipídicos (ensaio 13). A maioria das amostras apresentou *haze* acima de 95%, mostrando-se opacas. Porém, as amostras com maior concentração de cera de carnaúba (ensaio 14) de ambas as formulações apresentaram *haze* entre 82 e 87%, o que pode ser relacionado ao fato destes tratamentos mostrarem grande instabilidade, expressa pelos maiores índices de cremeação, o que resultou em filmes com distribuição irregular dos lipídios. Os coeficientes de regressão para a resposta opacidade (*haze*) dos filmes são apresentados na Tabela 5.41.

Para ambas as formulações, observou-se que os parâmetros média e razão cera de carnaúba: ácido graxo (quadrático) foram estatisticamente significativos sobre a opacidade ($p < 0,05$). Verificou-se que a razão cera: ácido graxo apresentou efeito negativo sobre esta resposta. Isto ocorre devido à maior instabilidade dos sistemas, fazendo com que haja regiões do filme com grande aglomeração do componente lipídico e outras áreas contendo apenas polissacarídeo e glicerol.

De acordo com García et al. (2009), materiais lipídicos podem migrar para a superfície do filme ou cobertura, dependendo de sua microestrutura, afetando assim as propriedades ópticas da película. Chana-Thaworn, Chanthachum e Wittaya (2011) observaram que filmes de hidroxipropil metilcelulose menos transparentes foram obtidos quando uma maior concentração de extrato de madeira *Kiam* foi incorporada à película. Bonilla et al. (2011) verificaram que a adição de óleo de manjerição em filmes à base de quitosana reduziu o brilho e a transparência das películas.

Ghanbarzadeh e Almasi (2011) reportaram que a incorporação de ácido oléico em filmes de carboximetil celulose aumentou a opacidade das películas. Segundo os autores, este efeito pode ser atribuído à coalescência das gotículas lipídicas e à cremeação durante a secagem do filme. Tapia-Blácido et al. (2007) observaram que filmes à base de amaranto com maior concentração de lipídios também se apresentaram opacos. Shih, Daigle e Champagne (2011) verificaram que filmes de pululana com cera de arroz, lipídio com

características parecidas às da cera de carnaúba, apresentaram grande opacidade, o que corrobora os valores obtidos para os filmes à base de cera de carnaúba e ácidos graxos do presente trabalho, que mostraram elevado *haze*.

Tabela 5.41. Coeficientes de regressão e significância das variáveis porcentagem de fécula de mandioca, porcentagem de glicerol, razão entre cera de carnaúba e ácido graxo e suas interações sobre a resposta opacidade (*haze*) dos filmes.

Variáveis ^a		Coeficientes de Regressão	Erro padrão	t(7)	p-valor
Formulações contendo ácido esteárico	Média	97,4647	3,0991	31,4490	0,0000
	Fécula de Mandioca(L)	-0,5566	1,4554	-0,3824	0,7135
	Fécula de Mandioca(Q)	1,4052	1,6019	0,8772	0,4095
	Glicerol (L)	0,2816	1,4554	0,1935	0,8521
	Glicerol (Q)	1,2814	1,6019	0,8000	0,4500
	Razão Cera:AE ^b (L)	1,3689	1,4554	0,9406	0,3782
	Razão Cera:AE (Q)	-5,5009	1,6019	-3,4341	0,0109
	Fécula (L) x Glicerol (L)	0,1542	1,9015	0,0811	0,9377
	Fécula (L) x Cera:AE (L)	-0,1625	1,9015	-0,0855	0,9343
	Glicerol (L) x Cera:AE (L)	-0,3208	1,9015	-0,1687	0,8708
Formulações contendo ácido palmítico	Média	97,7108	3,3372	29,2791	0,0000
	Fécula de Mandioca(L)	-0,6315	1,5672	-0,4029	0,6990
	Fécula de Mandioca(Q)	1,1899	1,7249	0,6899	0,5125
	Glicerol (L)	0,4188	1,5672	0,2672	0,7970
	Glicerol (Q)	1,3844	1,7249	0,8026	0,4486
	Razão Cera:AP ^c (L)	1,1195	1,5672	0,7144	0,4981
	Razão Cera:AP (Q)	-5,9342	1,7249	-3,4403	0,0108
	Fécula (L) x Glicerol (L)	0,1083	2,0476	0,0529	0,9593
	Fécula (L) x Cera:AP (L)	-0,7000	2,0476	-0,3419	0,7425
	Glicerol (L) x Cera:AP (L)	-0,2000	2,0476	-0,0977	0,9249

^a Variáveis em negrito = significativo para $p < 0,05$; ^b Cera:AE = razão cera de carnaúba e ácido esteárico; ^c Cera: AP = razão cera de carnaúba e ácido palmítico.

A análise de variância ANOVA ($p \leq 0,05$) para a resposta opacidade (*haze*), considerando somente os termos estatisticamente significativos, é apresentada na Tabela 5.42. Os coeficientes de determinação para esta resposta em ambas as formulações foram inferiores a 75%, não sendo possível descrever os resultados através de modelos e superfícies de resposta.

Tabela 5.42. Análise de variância para a resposta opacidade (*haze*) de filmes elaborados com fécula de mandioca, glicerol, cera de carnaúba e ácido graxo.

	Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F _{calculado}	F _{tabelado} *
Formulações contendo ácido esteárico	Regressão	486,9609	1	486,9609	27,44	4,54
	Resíduos	266,1500	15	17,7433		
	Falta de Ajuste	265,2633	13	20,4049	46,03	19,42
	Erro Puro	0,8867	2	0,4433		
	Total	753,1108	16			R ² = 64,66%
Formulações contendo ácido palmítico	Regressão	554,0685	1	554,0685	28,34	4,54
	Resíduos	293,2269	15	19,5485		
	Falta de Ajuste	292,7580	13	22,5198	96,06	19,42
	Erro Puro	0,4689	2	0,2344		
	Total	847,2954	16	52,9560		R ² = 65,39%

* Teste F tabelado a 5% de significância.

Luminosidade L*

A luminosidade L* (preto para L* = 0 e branco para L* = 100) dos filmes elaborados de acordo com o delineamento composto central rotacional 2³ (item 4.2.3) variou de 78 a 99 para ambas as formulações (Tabelas 5.39 e 5.40), resultando em filmes claros. Filmes com maiores valores de L*, para ambas as formulações, foram obtidos nos ensaios sem adição de cera de carnaúba e ácido graxo.

Os coeficientes de regressão para a resposta luminosidade L* foram calculados (Tabela 5.43). Para as formulações contendo ácido esteárico, observou-se que apenas a média global foi estatisticamente significativa sobre esta resposta ($p < 0,05$). Porém, a interação fécula de mandioca × razão cera de carnaúba: ácido graxo foi considerada significativa, uma vez que apresentou p-valor próximo a 0,05 e seu efeito foi significativo

quando as demais variáveis com $p \geq 0,15$ foram eliminadas do modelo. A interação fécula $\times$ razão cera: ácido graxo apresentou efeito negativo sobre a luminosidade.

Tabela 5.43. Coeficientes de regressão e significância das variáveis porcentagem de fécula de mandioca, porcentagem de glicerol, razão entre cera de carnaúba e ácido graxo e suas interações sobre a resposta luminosidade (L^*) dos filmes.

Variáveis ^a		Coeficientes de Regressão	Erro padrão	t(7)	p-valor
Média		91,9566	2,0691	44,4423	0,0000
Formulações contendo ácido esteárico	Fécula de Mandioca(L)	1,2242	0,9717	1,2599	0,2481
	Fécula de Mandioca(Q)	-0,7018	1,0695	-0,6562	0,5327
	Glicerol (L)	-1,5599	0,9717	-1,6053	0,1525
	Glicerol (Q)	-1,5615	1,0695	-1,4601	0,1876
	Razão Cera:AE ^b (L)	-1,0076	0,9717	-1,0370	0,3342
	Razão Cera:AE (Q)	1,1997	1,0695	1,1218	0,2989
	Fécula (L) x Glicerol (L)	1,9083	1,2696	1,5031	0,1765
	Fécula (L) x Cera:AE (L) **	-2,6600	1,2696	-2,0952	0,0744
	Glicerol (L) x Cera:AE (L)	2,0033	1,2696	1,5780	0,1586
Média		86,0151	3,1378	27,4125	0,0000
Formulações contendo ácido palmítico	Fécula de Mandioca(L)	3,8512	1,4735	2,6135	0,0347
	Fécula de Mandioca(Q)	-0,1728	1,6218	-0,1065	0,9181
	Glicerol (L)	-0,5333	1,4735	-0,3619	0,7281
	Glicerol (Q)	-1,3077	1,6218	-0,8063	0,4466
	Razão Cera:AP ^c (L)	-0,9446	1,4735	-0,6411	0,5419
	Razão Cera:AP (Q)	2,3221	1,6218	1,4318	0,1953
	Fécula (L) x Glicerol (L)	0,2887	1,9253	0,1500	0,8850
	Fécula (L) x Cera:AP (L)	-1,0379	1,9253	-0,5391	0,6065
	Glicerol (L) x Cera:AP (L)	-0,1621	1,9253	-0,0842	0,9353

^a Variáveis em negrito = significativo para $p < 0,05$; ^b Cera:AE = razão cera de carnaúba e ácido esteárico; ^c Cera: AP = razão cera de carnaúba e ácido palmítico. ** Variável considerada significativa.

Já para as formulações com ácido palmítico, os parâmetros média global e fécula de mandioca linear foram estatisticamente significativos sobre a luminosidade ($p < 0,05$). Observou-se que a concentração de fécula de mandioca apresentou efeito positivo sobre a resposta. Polissacarídeos e derivados da celulose são conhecidos por resultar em filmes com ótimas propriedades ópticas, transparentes e sem amarelecimento da superfície (GHANBARZADEH; ALMASI; ENTEZAMI, 2010).

Apesar de não significativo, o efeito da razão cera: ácido graxo foi negativo para ambas as formulações. Wang et al. (2010) verificaram que a adição de óleo essencial de orégano reduziu o valor de L^* de filmes à base de purê de cenoura. Filmes de hidroxipropil metilcelulose com extrato de madeira *Kiam* também apresentaram menores valores de luminosidade do que as películas elaboradas somente com o polissacarídeo (CHANA-THAWORN; CHANTHACHUM; WITTAYA, 2011).

A análise de variância ANOVA ($p \leq 0,05$) para a resposta luminosidade L^* foi realizada, como apresentada na Tabela 5.44. Para ambas as formulações, os coeficientes de determinação para esta resposta foram inferiores a 75%, não sendo possível descrever os resultados através de modelos e superfícies de resposta. Para as formulações com ácido esteárico, o modelo não foi significativo ao nível de 95% de confiança ($F_{\text{calculado}}$ foi inferior ao F_{tabelado}).

Tabela 5.44. Análise de variância para a resposta luminosidade (L^*) de filmes elaborados com fécula de mandioca, glicerol, cera de carnaúba e ácido graxo.

	Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	$F_{\text{calculado}}$	F_{tabelado}^*
Formulações contendo ácido esteárico	Regressão	56,6048	1	56,6048	2,97	4,54
	Resíduos	285,6237	15	19,0416		
	Falta de Ajuste	271,7396	13	20,9030	3,01	19,42
	Erro Puro	13,8841	2	6,9420		
	Total	342,2285	16			$R^2 = 16,54\%$
Formulações contendo ácido palmítico	Regressão	202,5508	1	202,5508	8,80	4,54
	Resíduos	345,1492	15	23,0099		
	Falta de Ajuste	267,8115	13	20,6009	0,53	19,42
	Erro Puro	77,3377	2	38,6689		
	Total	547,7000	16	34,2312		$R^2 = 36,98\%$

* Teste F tabelado a 5% de significância.

Coordenada de cromaticidade a^*

A coordenada de cromaticidade a^* ($+a^*$ =vermelho e $-a^*$ =verde) dos filmes à base de fécula de mandioca e cera de carnaúba variou de -0,07 a 1,16 para as formulações contendo ácido esteárico, e de -0,05 a 1,14 para aquelas elaboradas com ácido palmítico (Tabelas 5.39 e 5.40). Observou-se que a maioria dos filmes apresentou coloração levemente avermelhada, porém, não foi possível estabelecer uma relação entre a concentração dos componentes e a resposta obtida.

Os coeficientes de regressão para a resposta coordenada de cromaticidade a^* dos filmes são apresentados na Tabela 5.45. Para ambas as formulações, observou-se que não houve parâmetros estatisticamente significativos sobre a resposta ($p < 0,05$). Porém, verificou-se que a concentração de fécula de mandioca, em ambas as formulações, apresentou efeito positivo, isto é, o aumento da variável promoveu maiores valores de a^* . Já a razão cera: ácido graxo apresentou efeito negativo sobre esta resposta, fazendo com que maiores quantidades de cera resultassem em filmes com menores valores de a^* . A concentração de glicerol apresentou efeito positivo em ambas as formulações, indicando que maiores concentrações de plasticizante promoveram filmes com maiores valores da coordenada.

Chana-Thaworn, Chanthachum e Wittaya (2011) reportaram que filmes comestíveis de hidroxipropil metilcelulose com extrato de madeira *Kiam* apresentaram coloração levemente vermelho-amarelada, evidenciando o aumento das coordenadas cromáticas L^* , a^* , b^* . Segundo os autores, os valores dos parâmetros de coloração aumentou à medida que o conteúdo de extrato incorporado aumentou. Já Du et al. (2009) observaram que a adição de óleo essencial de pimenta, canela ou cravo em filmes elaborados com purê de maçã reduziu o valor da coordenada a^* . Os autores relataram que os lipídios tendem a formar emulsões levemente esverdeadas, o que reduz o valor de a^* , comportamento também verificado por Wang et al. (2010) em filmes de purê de cenoura com óleo essencial de orégano e no presente trabalho.

Como não houve parâmetros estatisticamente significativos sobre a resposta coordenada de cromaticidade a^* , a análise de variância ANOVA não foi realizada, uma vez que leva em consideração apenas os parâmetros significativos do modelo.

Tabela 5.45. Coeficientes de regressão e significância das variáveis porcentagem de fécula de mandioca, porcentagem de glicerol, razão entre cera de carnaúba e ácido graxo e suas interações sobre a resposta coordenada de cromaticidade a* dos filmes.

Variáveis ^a		Coefficientes de Regressão	Erro padrão	t(7)	p-valor
Formulações contendo ácido esteárico	Média	0,7272	0,2779	2,6167	0,0346
	Fécula de Mandioca(L)	0,0598	0,1305	0,4582	0,6607
	Fécula de Mandioca(Q)	0,0070	0,1436	0,0485	0,9627
	Glicerol (L)	-0,0360	0,1305	-0,2761	0,7904
	Glicerol (Q)	-0,1557	0,1436	-1,0838	0,3144
	Razão Cera:AE ^b (L)	-0,2315	0,1305	-1,7738	0,1194
	Razão Cera:AE (Q)	-0,0455	0,1436	-0,3166	0,7608
	Fécula (L) x Glicerol (L)	0,1329	0,1705	0,7795	0,4612
	Fécula (L) x Cera:AE (L)	-0,3338	0,1705	-1,9574	0,0912
	Glicerol (L) x Cera:AE (L)	0,1121	0,1705	0,6573	0,5320
Formulações contendo ácido palmítico	Média	0,6872	0,2799	2,4555	0,0438
	Fécula de Mandioca(L)	0,0978	0,1314	0,7443	0,4809
	Fécula de Mandioca(Q)	-0,0161	0,1447	-0,1114	0,9144
	Glicerol (L)	-0,0455	0,1314	-0,3460	0,7395
	Glicerol (Q)	-0,1729	0,1447	-1,1950	0,2710
	Razão Cera:AP ^c (L)	-0,2405	0,1314	-1,8297	0,1100
	Razão Cera:AP (Q)	-0,0297	0,1447	-0,2051	0,8433
	Fécula (L) x Glicerol (L)	0,1204	0,1717	0,7012	0,5058
	Fécula (L) x Cera:AP (L)	-0,2954	0,1717	-1,7203	0,1291
	Glicerol (L) x Cera:AP (L)	0,1029	0,1717	0,5993	0,5678

^a Variáveis em negrito = significativo para $p < 0,05$; ^b Cera:AE = razão cera de carnaúba e ácido esteárico; ^c Cera: AP = razão cera de carnaúba e ácido palmítico.

Coordenada de cromaticidade b*

A coordenada de cromaticidade b* (+b*= amarelo e -b*= azul) dos filmes à base de fécula de mandioca e cera de carnaúba variou de 0,62 a 5,48 para as formulações contendo ácido esteárico, e de 0,62 a 7,31 para aquelas elaboradas com ácido palmítico (Tabelas 5.39

e 5.40). Observou-se que a maioria dos filmes apresentou coloração levemente amarelada, com valores de b^* acima de 3.

Os coeficientes de regressão para a resposta coordenada de cromaticidade b^* dos filmes são apresentados na Tabela 5.46. Para ambas as formulações, observou-se que os parâmetros média, concentração de fécula de mandioca (linear) e razão cera de carnaúba: ácido graxo (linear) foram estatisticamente significativos sobre a resposta ($p < 0,05$). Para as formulações contendo ácido esteárico, os parâmetros porcentagem de glicerol (linear) e razão cera: ácido esteárico (quadrático) também foram estatisticamente significativos.

A variável razão cera de carnaúba: ácido graxo (quadrático) apresentou maior influência sobre a resposta b^* de filmes contendo ácido esteárico, seguida pela concentração de glicerol. O termo quadrático da razão cera: ácido esteárico apresentou efeito negativo sobre a resposta, enquanto o termo linear dessa variável e o glicerol apresentaram efeito positivo, indicando que filmes com maior concentração de plasticizante e maior quantidade de cera apresentaram maiores valores de b^* . Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de que os ensaios com menores quantidades de cera apresentaram menores tamanhos de partícula e, portanto, houve uma distribuição mais homogênea dos lipídios na película, resultando em uma coloração mais uniforme e amarelada. Assim como observado para a resposta opacidade (*haze*), filmes com maiores quantidades de cera apresentaram maior instabilidade, fazendo com que houvesse regiões da película com grande aglomeração do componente lipídico e outras áreas contendo apenas polissacarídeos e glicerol.

Nos filmes elaborados com ácido palmítico, a concentração de fécula de mandioca foi a variável que mais influenciou a resposta b^* , seguida pela razão cera: ácido graxo. O parâmetro fécula de mandioca (linear) apresentou efeito negativo e a razão cera: ácido palmítico apresentou efeito positivo. Assim, a redução da concentração de fécula e o aumento do componente lipídico resultaram em filmes mais amarelados.

Segundo Ghanbarzadeh e Almasi (2011), as alterações nos valores de b^* de filmes de carboximetilcelulose foram resultado da variação do teor de glicerol e ácido oléico, sendo que o aumento do componente lipídico intensificou os valores b^* da película. O mesmo comportamento foi observado por Wang et al. (2010) em filmes de purê de cenoura com óleo essencial de orégano, em maiores quantidades de óleo resultaram em valores mais

elevados de b*.

Tabela 5.46. Coeficientes de regressão e significância das variáveis porcentagem de fécula de mandioca, porcentagem de glicerol, razão entre cera de carnaúba e ácido graxo e suas interações sobre a resposta coordenada de cromaticidade b* dos filmes.

Variáveis ^a		Coeficientes de Regressão	Erro padrão	t(7)	p-valor
Formulações contendo ácido esteárico	Média	3,6055	0,4304	8,3770	0,0001
	Fécula de Mandioca(L)	-0,4846	0,2021	-2,3974	0,0477
	Fécula de Mandioca(Q)	0,1766	0,2225	0,7939	0,4533
	Glicerol (L)	0,5019	0,2021	2,4830	0,0420
	Glicerol (Q)	0,3151	0,2225	1,4163	0,1996
	Razão Cera:AE^b (L)	0,4868	0,2021	2,4083	0,0469
	Razão Cera:AE (Q)	-0,7255	0,2225	-3,2614	0,0138
	Fécula (L) x Glicerol (L)	-0,2338	0,2641	-0,8851	0,4055
	Fécula (L) x Cera:AE (L)	0,5296	0,2641	2,0054	0,0849
	Glicerol (L) x Cera:AE (L)	-0,4888	0,2641	-1,8507	0,1067
Formulações contendo ácido palmítico	Média	4,1355	0,6323	6,5402	0,0003
	Fécula de Mandioca(L)	-0,9821	0,2969	-3,3074	0,0130
	Fécula de Mandioca(Q)	-0,1106	0,3268	-0,3385	0,7449
	Glicerol (L)	0,5282	0,2969	1,7789	0,1185
	Glicerol (Q)	0,3001	0,3268	0,9181	0,3891
	Razão Cera:AP^c (L)	0,9472	0,2969	3,1897	0,0153
	Razão Cera:AP (Q)	-0,6922	0,3268	-2,1180	0,0719
	Fécula (L) x Glicerol (L)	0,0329	0,3880	0,0848	0,9348
	Fécula (L) x Cera:AP (L)	-0,4821	0,3880	-1,2426	0,2540
	Glicerol (L) x Cera:AP (L)	-0,4729	0,3880	-1,2189	0,2623

^a Variáveis em negrito = significativo para $p < 0,05$; ^b Cera:AE = razão cera de carnaúba e ácido esteárico; ^c Cera: AP = razão cera de carnaúba e ácido palmítico.

A análise de variância ANOVA ($p \leq 0,05$) para a resposta coordenada de cromaticidade b*, considerando somente os termos estatisticamente significativos, é

apresentada na Tabela 5.47. Os coeficientes de determinação para esta resposta foram inferiores a 75%, não sendo possível descrever os resultados através de modelos e superfícies de resposta.

Tabela 5.47. Análise de variância para a resposta coordenada de cromaticidade b^* ($+b^*$ = amarelo e $-b^*$ = azul) de filmes elaborados com fécula de mandioca, glicerol, cera de carnaúba e ácido graxo.

	Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F _{calculado}	F _{tabelado} *
Formulações contendo ácido esteárico	Regressão	19,0246	4	4,7561	5,88	3,26
	Resíduos	9,7026	12	0,8086		
	Falta de Ajuste	8,2690	10	0,8269	1,15	19,4
	Erro Puro	1,4337	2	0,7168		
	Total	28,7272	16	1,7955		R ² = 66,22%
Formulações contendo ácido palmítico	Regressão	25,4240	2	12,7120	7,28	3,74
	Resíduos	24,4498	14	1,7464		
	Falta de Ajuste	22,0547	12	1,8379	1,53	19,41
	Erro Puro	2,3951	2	1,1976		
	Total	49,8738	16	3,1171		R ² = 50,98%

* Teste F tabelado a 5% de significância.

A Tabela 5.48 apresenta a composição dos filmes, bem como sua classificação em relação à homogeneidade das películas formadas contendo ácido esteárico ou palmítico, mostradas na Figura 5.7. A maioria das formulações não produziu películas homogêneas e contínuas. Porém, ressalta-se que o objetivo do presente trabalho é a utilização de tais formulações como coberturas em maçãs minimamente processadas. Uma formulação pode não formar filmes bem estruturados, mas, quando aplicados em produtos minimamente processados, a umidade na superfície da fruta pode agir como um agente plasticizante e ajudar a manter a matriz polimérica contínua (VARGAS et al., 2008). Verificou-se que os ensaios com maiores quantidades de cera (acima de 0,32% p/p) resultaram em filmes descontínuos, com áreas com grande concentração do lipídio (ensaios 5AE, 7AE, 14AE, 6AP, 7AP e 14AP). Filmes com menores concentrações de fécula (abaixo de 3% p/p) também apresentaram esse comportamento, uma vez que as emulsões resultantes eram menos viscosas e mais instáveis (3AE, 1AP e 3AP). Apenas as formulações 4AE (3,6% de

fécua; 2,6% de glicerol e razão cera: ácido esteárico de 0,08:0,92%), 13 AE e 13 AP (3,0% de fécua; 2,0% de glicerol; sem adição de cera e ácidos graxos) formaram filmes homogêneos e contínuos, o que indica que as coberturas formadas sobre as fatias de maçã seriam mais íntegras, promovendo melhores propriedades de barreira e maior resistência mecânica.

Tabela 5.48. Composição dos filmes elaborados de acordo com o delineamento composto central rotacional 2^3 e classificação da homogeneidade das películas.

Ensaio	Fécua de Mandioca	Glicerol	Cera de Carnaúba : Ácido Graxo	Classificação das películas
1	2,4 (-1)	1,4 (-1)	0,08: 0,92 (-1)	Aglomeração de partículas lipídicas
2	3,6 (+1)	1,4 (-1)	0,08: 0,92 (-1)	Aglomeração de partículas lipídicas
3	2,4 (-1)	2,6 (+1)	0,08: 0,92 (-1)	Aglomeração de partículas lipídicas
4	3,6 (+1)	2,6 (+1)	0,08: 0,92 (-1)	Películas homogêneas apenas para formulação com ácido esteárico
5	2,4 (-1)	1,4 (-1)	0,32:0,68 (+1)	Aglomeração de partículas lipídicas
6	3,6 (+1)	1,4 (-1)	0,32:0,68 (+1)	Aglomeração de partículas lipídicas
7	2,4 (-1)	2,6 (+1)	0,32:0,68 (+1)	Aglomeração de partículas lipídicas
8	3,6 (+1)	2,6 (+1)	0,32:0,68 (+1)	Aglomeração de partículas lipídicas
9	2,0 (-1,68)	2,0 (0)	0,20:0,80 (0)	Aglomeração de partículas lipídicas
10	4,0 (+1,68)	2,0 (0)	0,20:0,80 (0)	Aglomeração de partículas lipídicas
11	3,0 (0)	1,0 (-1,68)	0,20:0,80 (0)	Aglomeração de partículas lipídicas
12	3,0 (0)	3,0 (+1,68)	0,20:0,80 (0)	Aglomeração de partículas lipídicas
13	3,0 (0)	2,0 (0)	0,0:0,0 (-1,68)	Películas homogêneas
14	3,0 (0)	2,0 (0)	0,40:0,60 (+1,68)	Aglomeração de partículas lipídicas
15 ©	3,0 (0)	2,0 (0)	0,20:0,80 (0)	Aglomeração de partículas lipídicas
16 ©	3,0 (0)	2,0 (0)	0,20:0,80 (0)	Aglomeração de partículas lipídicas
17 ©	3,0 (0)	2,0 (0)	0,20:0,80 (0)	Aglomeração de partículas lipídicas

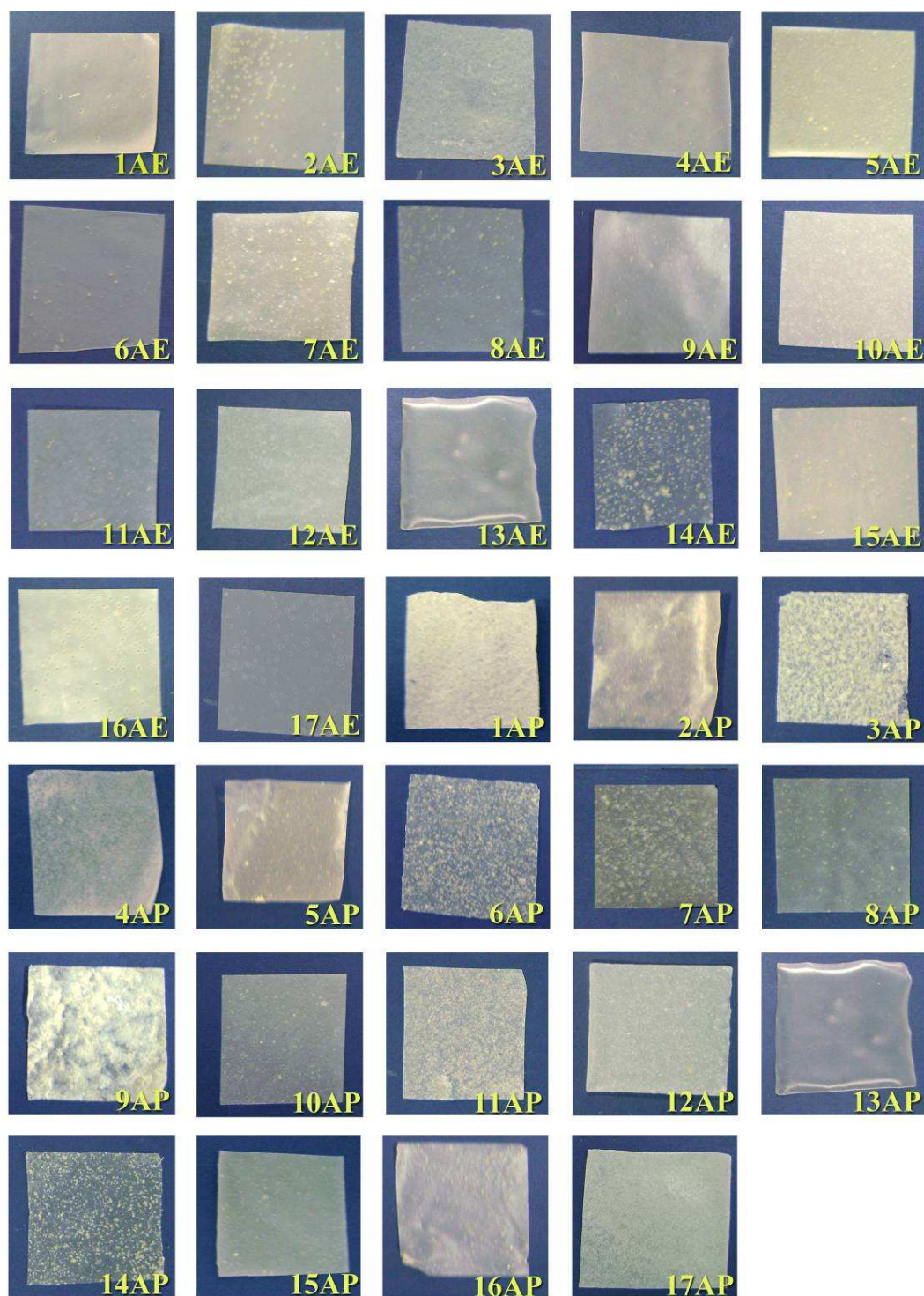


Figura 5.7. Aparência dos filmes elaborados de acordo com o delineamento composto central rotacional 2^3 , cujas variáveis independentes foram: porcentagem de fécula de mandioca, porcentagem de glicerol e razão cera de carnaúba: ácido graxo. AE indica as formulações contendo ácido esteárico e AP, as formulações com ácido palmítico.

5.4.3.3. Solubilidade em água e umidade dos filmes

A determinação da solubilidade em água de filmes comestíveis é de grande importância, pois a maioria destas películas são elaboradas com carboidratos e proteínas, que possuem grande afinidade com a água (SANTOS, 2004). A quantidade de água presente em filmes fornece uma indicação da hidrofiliabilidade das películas, sendo mais hidrofílica as que apresentam os maiores valores de umidade. A solubilidade é outro parâmetro que dá indicação da afinidade do filme à água (BOURBON et al., 2011).

A solubilidade e a umidade afetam as propriedades de barreira dos filmes. A solubilidade influencia a integridade da película, fazendo com que filmes muito solúveis sejam pouco eficientes para reduzir as trocas gasosas e a perda de água dos alimentos (PRATES, 2010). Segundo Cisneros-Zevallos e Krochta (2005), a permeabilidade de filmes elaborados com materiais hidrofílicos é maior quando estes apresentam umidades elevadas ou são estocados em ambientes úmidos.

A Tabela 5.49 apresenta as respostas obtidas para solubilidade e umidade de filmes, elaborados a partir das formulações de coberturas segundo o delineamento composto central rotacional 2^3 descrito no item 4.2.3.

Tabela 5.49. Respostas solubilidade (Sol) e umidade (U) obtidas para os ensaios do DCCR 2³, cujas variáveis independentes foram: porcentagem de fécula de mandioca (FM), porcentagem de glicerol (GLI) e razão entre cera de carnaúba e ácido graxo – esteárico ou palmítico (CAG).

Ensaio	FM (%)	GLI (%)	CAG (%)	Formulações com ácido esteárico		Formulações com ácido palmítico	
				Sol (%)	U (%)	Sol (%)	U (%)
1	2,4 (-1)	1,4 (-1)	0,08: 0,92 (-1)	37,71 ± 2,17	29,92 ± 2,85	40,68 ± 1,49	35,95 ± 0,66
2	3,6 (+1)	1,4 (-1)	0,08: 0,92 (-1)	33,43 ± 2,60	22,61 ± 1,11	34,26 ± 2,29	27,31 ± 0,39
3	2,4 (-1)	2,6 (+1)	0,08: 0,92 (-1)	48,43 ± 4,69	34,99 ± 2,10	39,85 ± 3,91	38,09 ± 3,68
4	3,6 (+1)	2,6 (+1)	0,08: 0,92 (-1)	51,09 ± 2,08	41,74 ± 1,62	46,90 ± 3,32	40,30 ± 3,73
5	2,4 (-1)	1,4 (-1)	0,32:0,68 (+1)	37,35 ± 1,64	32,27 ± 3,14	33,72 ± 2,87	25,59 ± 2,10
6	3,6 (+1)	1,4 (-1)	0,32:0,68 (+1)	27,86 ± 0,75	21,20 ± 1,35	35,64 ± 0,57	32,52 ± 1,77
7	2,4 (-1)	2,6 (+1)	0,32:0,68 (+1)	42,42 ± 3,25	32,54 ± 2,42	43,85 ± 1,82	36,97 ± 1,59
8	3,6 (+1)	2,6 (+1)	0,32:0,68 (+1)	47,81 ± 0,87	36,72 ± 3,58	49,32 ± 2,66	38,47 ± 1,31
9	2,0 (-1,68)	2,0 (0)	0,20:0,80 (0)	48,71 ± 2,34	46,13 ± 1,40	54,27 ± 1,20	47,73 ± 4,71
10	4,0 (+1,68)	2,0 (0)	0,20:0,80 (0)	45,59 ± 2,87	31,49 ± 1,76	36,88 ± 0,64	29,87 ± 2,23
11	3,0 (0)	1,0 (-1,68)	0,20:0,80 (0)	36,86 ± 4,69	26,43 ± 2,51	31,64 ± 1,41	25,73 ± 2,73
12	3,0 (0)	3,0 (+1,68)	0,20:0,80 (0)	49,95 ± 0,60	41,35 ± 3,08	45,54 ± 0,92	39,21 ± 3,89
13	3,0 (0)	2,0 (0)	0,0:0,0 (-1,68)	42,85 ± 0,40	32,33 ± 3,12	42,85 ± 0,40	32,33 ± 3,12
14	3,0 (0)	2,0 (0)	0,40:0,60 (+1,68)	40,35 ± 2,09	30,69 ± 1,54	39,33 ± 1,11	26,98 ± 1,72
15 ©	3,0 (0)	2,0 (0)	0,20:0,80 (0)	48,36 ± 1,00	40,51 ± 0,90	50,73 ± 1,37	42,78 ± 1,31
16 ©	3,0 (0)	2,0 (0)	0,20:0,80 (0)	47,38 ± 1,88	39,39 ± 1,19	44,01 ± 2,13	36,86 ± 2,28
17 ©	3,0 (0)	2,0 (0)	0,20:0,80 (0)	44,16 ± 0,74	34,21 ± 1,60	43,45 ± 1,30	37,96 ± 2,97

© = Ponto central

Solubilidade em água

Solubilidade em água é uma propriedade importante de filmes comestíveis. Aplicações potenciais podem exigir baixa solubilidade da película em água para aumentar a integridade do produto (MOURA et al., 2011). O uso de filmes e coberturas comestíveis como camadas protetoras em alimentos, especialmente em produtos de alta atividade de água, exige que esses materiais sejam resistentes à água (KOWALCZYK; BARANIAK, 2011). A solubilidade em água dos filmes à base de fécula de mandioca e cera de carnaúba variou de 27,86 a 51,09% para as formulações contendo ácido esteárico, e de 31,64 a 54,27% para aquelas elaboradas com ácido palmítico (Tabela 5.49). Apesar de apresentar maiores valores de solubilidade que outros biofilmes à base de proteínas e polissacarídeos (entre 15% e 25%), solubilidades abaixo de 40% foram consideradas satisfatórias, uma vez que foram utilizados componentes com grande afinidade com água, como a fécula e o glicerol.

Os coeficientes de regressão para a resposta solubilidade em água dos filmes são apresentados na Tabela 5.50. Para a formulação contendo ácido esteárico, observou-se que os parâmetros média global, glicerol linear e a razão cera: ácido graxo quadrático foram estatisticamente significativos sobre a solubilidade ($p < 0,05$). A interação fécula $\times$ glicerol foi considerada estatisticamente significativa, uma vez que apresentou p-valor muito próximo de 0,05 e seu efeito foi significativo quando as demais variáveis com $p \geq 0,10$ foram eliminadas do modelo. A concentração de glicerol foi a variável que mais influenciou esta resposta, seguida pela interação fécula $\times$ glicerol. A interação entre a fécula e o glicerol resultou em filmes mais solúveis em água, uma vez que estes componentes são hidrofílicos. Tongdeesoontorn et al. (2011) reportaram que filmes elaborados com 5% (p/v) de fécula de mandioca e 1,5% de glicerol (p/v) apresentaram solubilidade igual a 73%.

Para as formulações com ácido palmítico, apenas os parâmetros média e glicerol linear foram estatisticamente significativos. A concentração de glicerol apresentou efeito positivo sobre a resposta, confirmando o comportamento relatado por Muller, Yamashita e Laurindo (2008), que afirmaram que a solubilidade é uma propriedade dos filmes biodegradáveis influenciada pelo tipo e pela concentração de plastificante utilizado na sua elaboração. Segundo Matta Jr. et al. (2011), a adição de plastificante, em particular o

glicerol, tem uma grande influência sobre a solubilidade de filmes de amido, devido ao seu caráter hidrofílico. O glicerol interage com a matriz do filme aumentando o espaço livre entre as cadeias, facilitando a entrada da água no filme e, conseqüentemente, aumentando a solubilidade.

Tabela 5.50. Coeficientes de regressão e significância das variáveis porcentagem de fécula de mandioca, porcentagem de glicerol, razão entre cera de carnaúba e ácido graxo e suas interações sobre a resposta solubilidade em água dos filmes (Sol).

Variáveis ^a		Coeficientes de Regressão	Erro padrão	t(7)	p-valor
Formulações contendo ácido esteárico	Média	46,8385	1,9369	24,1823	0,0000
	Fécula de Mandioca(L)	-0,8036	0,9096	-0,8835	0,4063
	Fécula de Mandioca(Q)	-0,5145	1,0011	-0,5139	0,6231
	Glicerol (L)	5,5219	0,9096	6,0709	0,0005
	Glicerol (Q)	-1,8374	1,0011	-1,8354	0,1091
	Razão Cera:AE ^b (L)	-1,4233	0,9096	-1,5648	0,1616
	Razão Cera:AE (Q)	-2,4759	1,0011	-2,4731	0,0426
	Fécula (L) x Glicerol (L)**	2,7257	1,1884	2,2936	0,0555
	Fécula (L) x Cera:AE (L)	-0,3109	1,1884	-0,2617	0,8011
	Glicerol (L) x Cera:AE (L)	-0,4195	1,1884	-0,3530	0,7345
Formulações contendo ácido palmítico	Média	46,1269	2,9144	15,8272	0,0000
	Fécula de Mandioca(L)	-1,5545	1,3686	-1,1358	0,2934
	Fécula de Mandioca(Q)	-0,3867	1,5064	-0,2567	0,8048
	Glicerol (L)	4,3204	1,3686	3,1567	0,0160
	Glicerol (Q)	-2,8569	1,5064	-1,8965	0,0997
	Razão Cera:AP ^c (L)	-0,3719	1,3686	-0,2717	0,7937
	Razão Cera:AP (Q)	-1,9714	1,5064	-1,3087	0,2320
	Fécula (L) x Glicerol (L)	2,1283	1,7882	1,1902	0,2728
	Fécula (L) x Cera:AP (L)	0,8449	1,7882	0,4725	0,6510
	Glicerol (L) x Cera:AP (L)	1,5003	1,7882	0,8390	0,4292

^a Variáveis em negrito = significativo para $p < 0,05$; ^b Cera:AE = razão cera de carnaúba e ácido esteárico; ^c Cera: AP = razão cera de carnaúba e ácido palmítico. ** Variável considerada significativa.

A análise de variância ANOVA ($p \leq 0,05$) para a resposta solubilidade em água, considerando somente os termos estatisticamente significativos, é apresentada na Tabela 5.51. Para as formulações elaboradas com ácido palmítico, apesar de o modelo ser significativo ($F_{\text{calculado}}$ superior ao F_{tabelado}), o coeficiente de determinação foi inferior a 75%, explicando apenas 50,98% da variação dos dados do modelo, não sendo considerado preditivo. Já para as formulações contendo ácido esteárico, o coeficiente de determinação para esta resposta foi superior a 75% ($R^2 = 77,12\%$) e o modelo foi significativo ao nível de 95% de confiança, sendo possível descrever os resultados através de modelos e superfícies de resposta.

Tabela 5.51. Análise de variância para a resposta solubilidade em água de filmes elaborados com fécula de mandioca, glicerol, cera de carnaúba e ácido graxo.

	Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	$F_{\text{calculado}}$	F_{tabelado}^*
Formulações contendo ácido esteárico	Regressão	524,8778	3	174,9593	14,60	3,26
	Resíduos	155,8293	13	11,9869		
	Falta de Ajuste	146,1720	11	13,2884	2,75	19,4
	Erro Puro	9,6573	2	4,8287		
	Total	680,7071	16	42,5442		$R^2 = 77,12\%$
Formulações contendo ácido palmítico	Regressão	25,4240	1	12,7120	7,28	3,74
	Resíduos	24,4498	15	1,7464		
	Falta de Ajuste	22,0547	13	1,8379	1,53	19,41
	Erro Puro	2,3951	2	1,1976		
	Total	49,8738	16	3,1171		$R^2 = 50,98\%$

* Teste F tabelado a 5% de significância.

O modelo codificado proposto para descrever a solubilidade em água de filmes contendo ácido esteárico, dentro dos limites de concentração de fécula de mandioca, glicerol e razão cera de carnaúba: ácido graxo estudados, é descrito pela Equação 5.4. Através do modelo com bom ajuste, foi possível gerar superfícies de resposta para avaliar a interação entre dois componentes da cobertura sobre a solubilidade dos filmes, sendo o terceiro componente fixado no ponto central (Figura 5.8).

$$Sol = 44,52 + 5,52 \cdot G - 1,94 \cdot CAE^2 + 2,73 \cdot F \cdot G \quad [5.4]$$

Onde: Sol é a solubilidade em água de filmes elaborados com ácido esteárico; F é a concentração codificada de fécula de mandioca; G é a concentração codificada de glicerol;

CAE é a razão codificada de cera de carnaúba: ácido esteárico. Concentrações codificadas variam de -1,68 a +1,68.

As concentrações de fécula de mandioca e glicerol foram as variáveis que mais influenciaram a solubilidade em água de filmes elaborados com ácido esteárico. Nas Figuras 5.8 (a) e (b), observa-se que maiores concentrações de glicerol e fécula de mandioca (3,0% e 4,0%, respectivamente) implicaram filmes mais solúveis em água. Porém, a redução da quantidade de glicerol resultou em películas menos solúveis, mesmo quando a concentração de fécula utilizada se encontrava no limite superior do delineamento (4,0%). Araujo-Farro et al. (2010) também observaram o efeito positivo do glicerol sobre filmes à base de quinoa, onde maiores concentrações do plasticizante promoveram películas mais solúveis.

Verificou-se também que independente da concentração de fécula empregada, razões de cera de carnaúba: ácido esteárico entre 0,1:0,9% e 0,3:0,7% resultaram em filmes com maior solubilidade (Figura 5.8 (c) e (d)). Razões de cera: ácido graxo nesta mesma faixa associada a altas concentrações de glicerol também produziram filmes mais solúveis (Figuras 5.8 (e) e (f)).

A análise da solubilidade em água de filmes contendo ácido palmítico não pode ser realizada através de superfícies de resposta, uma vez que o modelo não foi considerado preditivo para esta resposta ($R^2 < 75\%$). Para estas formulações, o parâmetro de maior influência foi a concentração de glicerol, o qual apresentou efeito positivo, já que este plasticizante é hidrofílico.

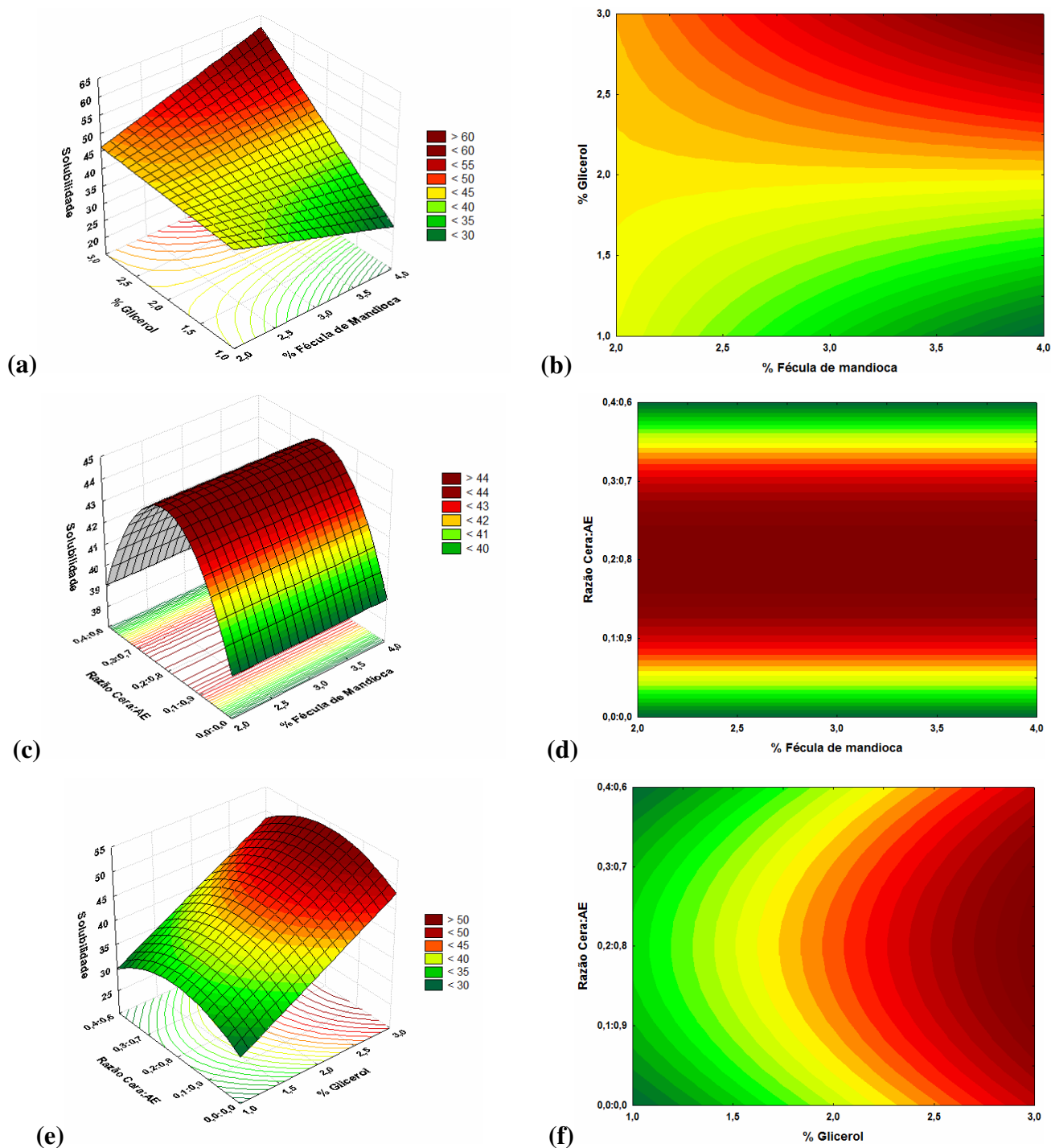


Figura 5.8. Superfícies de resposta e curvas de contorno para a resposta solubilidade em água de filmes contendo ácido esteárico, relacionando: (a) e (b) concentração de fécula de mandioca e glicerol, para razão cera de carnaúba: ácido esteárico de 0,20:0,80% ; (c) e (d) concentração de fécula e razão cera de carnaúba: ácido esteárico, para 2% de glicerol; (e) e (f) concentração de glicerol e razão cera de carnaúba: ácido esteárico, para 3% de fécula.

Umidade

A umidade dos filmes à base de fécula de mandioca e cera de carnaúba variou de 21,20 a 46,13% para as formulações contendo ácido esteárico, e de 25,59 a 47,73% para aquelas elaboradas com ácido palmítico (Tabela 5.49). Verificou-se que películas com maior concentração de fécula de mandioca apresentaram maiores valores de umidade, para ambas as formulações. Assim como observado para a resposta solubilidade, as películas do presente trabalho apresentaram maiores valores de umidade quando comparadas a outros biofilmes descritos na literatura (entre 10% e 20%), mas umidades abaixo de 30% foram consideradas satisfatórias, uma vez que foram utilizados componentes com grande afinidade à água, como a fécula e o glicerol.

Os parâmetros média global e glicerol (linear) foram estatisticamente significativos sobre a umidade de filmes tanto para a formulação com ácido esteárico, quanto para a elaborada com ácido palmítico (Tabela 5.52). Entretanto, para as formulações contendo ácido esteárico, o parâmetro fécula de mandioca (linear), razão cera de carnaúba: ácido graxo (quadrático) e a interação fécula de mandioca $\times$ glicerol também foram estatisticamente significativos. Na análise dos coeficientes de regressão das formulações contendo ácido palmítico, também foi considerado significativo o parâmetro razão cera de carnaúba: ácido graxo (quadrático), o qual apresentou p-valor próximo a 0,05 e seu efeito foi significativo quando as demais variáveis com $p \geq 0,15$ foram eliminadas do modelo.

A concentração de fécula de mandioca nas formulações contendo ácido esteárico apresentou efeito negativo sobre a umidade dos filmes. Já a concentração de glicerol apresentou efeito positivo tanto para as formulações com ácido esteárico quanto para aquelas com ácido palmítico. A razão cera: ácido graxo, em ambas as formulações, apresentou efeito negativo sobre a resposta, isto é, o aumento na quantidade de cera de carnaúba promove filmes com menor umidade, uma vez que a cera de carnaúba é muito hidrofóbica (RHIM; SHELLHAMMER, 2005).

A análise de variância ANOVA ($p \leq 0,05$) para a resposta umidade dos filmes, considerando somente os termos estatisticamente significativos, é apresentada na Tabela 5.53. Para as formulações elaboradas com ácido palmítico, o coeficiente de determinação foi inferior a 75%, explicando apenas 48,91% da variação dos dados do modelo, não sendo considerado preditivo. Já para as formulações contendo ácido esteárico, o coeficiente de

determinação para esta resposta foi superior a 75% ($R^2 = 77,52\%$) e o modelo foi significativo ao nível de 95% de confiança ($F_{\text{calculado}}$ superior ao F_{tabelado}), sendo possível descrever os resultados através de modelos e superfícies de resposta.

Tabela 5.52. Coeficientes de regressão e significância das variáveis porcentagem de fécula de mandioca, porcentagem de glicerol, razão entre cera de carnaúba e ácido graxo e suas interações sobre a resposta umidade dos filmes (U).

Variáveis ^a		Coeficientes de Regressão	Erro padrão	t(7)	p-valor
Formulações contendo ácido esteárico	Média	38,2313	2,0930	18,2665	0,0000
	Fécula de Mandioca(L)	-2,3481	0,9829	-2,3890	0,0482
	Fécula de Mandioca(Q)	-0,4011	1,0818	-0,3707	0,7218
	Glicerol (L)	4,7659	0,9829	4,8489	0,0019
	Glicerol (Q)	-2,1395	1,0818	-1,9778	0,0885
	Razão Cera:AE ^b (L)	-0,6809	0,9829	-0,6927	0,5108
	Razão Cera:AE (Q)	-2,9820	1,0818	-2,7565	0,0282
	Fécula (L) x Glicerol (L)	3,6642	1,2842	2,8533	0,0246
	Fécula (L) x Cera:AE (L)	-0,7895	1,2842	-0,6148	0,5582
	Glicerol (L) x Cera:AE (L)	-1,0512	1,2842	-0,8186	0,4400
Formulações contendo ácido palmítico	Média	39,1311	2,7574	14,1912	0,0000
	Fécula de Mandioca(L)	-2,0528	1,2949	-1,5853	0,1569
	Fécula de Mandioca(Q)	0,1010	1,4252	0,0709	0,9455
	Glicerol (L)	4,0360	1,2949	3,1168	0,0169
	Glicerol (Q)	-2,1363	1,4252	-1,4989	0,1776
	Razão Cera:AP ^c (L)	-1,2518	1,2949	-0,9667	0,3659
	Razão Cera:AP (Q)**	-3,1318	1,4252	-2,1974	0,0640
	Fécula (L) x Glicerol (L)	0,6766	1,6919	0,3999	0,7011
	Fécula (L) x Cera:AP (L)	1,8580	1,6919	1,0982	0,3085
	Glicerol (L) x Cera:AP (L)	0,2748	1,6919	0,1624	0,8756

^a Variáveis em negrito = significativo para $p < 0,05$; ^b Cera:AE = razão cera de carnaúba e ácido esteárico; ^c Cera: AP = razão cera de carnaúba e ácido palmítico. ** Variável considerada significativa.

Tabela 5.53. Análise de variância para a resposta umidade de filmes elaborados com fécula de mandioca, glicerol, cera de carnaúba e ácido graxo.

	Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F _{calculado}	F _{tabelado} *
Formulações contendo ácido esteárico	Regressão	568,1076	4	142,0269	10,34	3,26
	Resíduos	164,7759	12	13,7313		
	Falta de Ajuste	142,1719	10	14,2172	1,26	19,4
	Erro Puro	22,6041	2	11,3020		
	Total	732,8836	16			R ² = 77,52%
Formulações contendo ácido palmítico	Regressão	315,1785	2	157,5892	6,70	3,74
	Resíduos	329,1989	14	23,5142		
	Falta de Ajuste	309,3411	12	25,7784	2,60	19,41
	Erro Puro	19,8578	2	9,9289		
	Total	644,3774	16			R ² = 48,91%

* Teste F tabelado a 5% de significância.

O modelo codificado proposto para descrever a umidade de filmes contendo ácido esteárico, dentro dos limites de concentração de fécula de mandioca, glicerol e razão cera de carnaúba: ácido graxo estudados, é descrito pela Equação 5.5. Através do modelo com bom ajuste, foi possível gerar superfícies de resposta para avaliar a interação entre dois componentes da cobertura sobre a umidade, sendo o terceiro componente fixado no ponto central (Figura 5.9).

$$U = 35,72 - 2,35 \cdot F + 4,77 \cdot G - 2,40 \cdot CAE^2 + 3,66 \cdot F \cdot G \quad [5.5]$$

Onde: U é a umidade dos filmes; F é a concentração codificada de fécula de mandioca; G é a concentração codificada de glicerol; CAE é a razão codificada de cera de carnaúba: ácido esteárico. Concentrações codificadas variam de -1,68 a +1,68.

De modo geral, a umidade apresentou comportamento similar ao observado na resposta solubilidade em água. Altas concentrações de glicerol e fécula de mandioca (3,0% e 4,0%, respectivamente) produziram filmes com maior umidade, o que é indesejado (Figura 5.9 (a) e (b)). Entretanto, como também observado na Figura 5.8 (a) e (b) para a resposta solubilidade, a redução da quantidade de glicerol resultou em películas com menor

umidade, mesmo quando a concentração de fécula utilizada se encontrava no limite superior do delineamento (4,0%).

Segundo Kowalczyk e Baraniak (2011), o aumento da concentração de glicerol em filmes de proteína isolada de ervilha promoveu maiores valores de umidade nas películas, uma vez que as moléculas de glicerol possuem elevada hidrofilicidade, favorecendo a adsorção de moléculas de água.

Verificou-se também que menores concentrações de fécula de mandioca e razões de cera de carnaúba: ácido esteárico entre 0,1:0,9% e 0,3:0,7% resultaram em filmes com maior umidade (Figura 5.9 (c) e (d)). Umidades abaixo de 26% foram obtidas em filmes com alta concentração de fécula (4,0%) e razão de cera: ácido graxo nos limites superior (0,4:0,6%) e inferior (0,0:0,0%) do delineamento. Apesar da fécula de mandioca ser altamente hidrofílica, estes resultados mostram que a concentração de glicerol exerceu maior influência sobre a umidade dos filmes, uma vez que filmes com altas porcentagem de fécula apresentaram valores de umidade abaixo de 30%, o que é desejável.

Nas Figuras 5.9 (e) e (f), foi observado comportamento similar ao da resposta solubilidade. Concentrações de glicerol acima de 1,5% e razão cera de carnaúba: ácido esteárico próxima ao ponto central (0,2:0,8%) promoveram filmes com maior umidade.

A análise da umidade de filmes contendo ácido palmítico não pode ser realizada através de superfícies de resposta, uma vez que o modelo não foi considerado preditivo para esta resposta ($R^2 < 75\%$). Para estas formulações, o parâmetro de maior influência foi a concentração de glicerol (linear), que apresentou efeito positivo sobre a resposta devido a sua alta higroscopicidade.

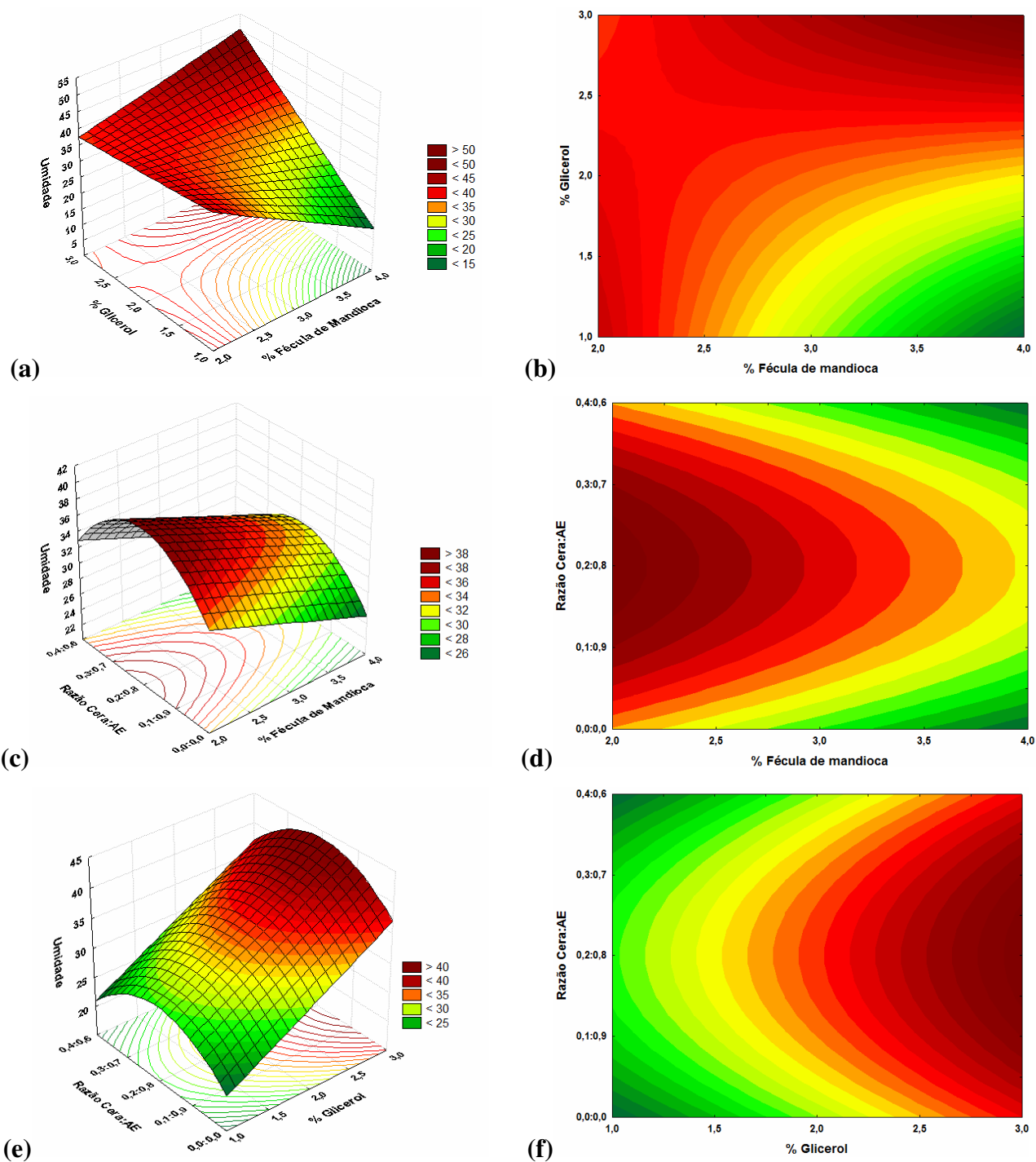


Figura 5.9. Superfícies de resposta e curvas de contorno para a resposta umidade de filmes contendo ácido esteárico, relacionando: (a) e (b) concentração de fécula de mandioca e glicerol, para razão cera de carnaúba: ácido esteárico de 0,20:0,80% ; (c) e (d) concentração de fécula e razão cera de carnaúba: ácido esteárico, para 2% de glicerol; (e) e (f) concentração de glicerol e razão cera de carnaúba: ácido esteárico, para 3% de fécula.

5.5. Escolha das formulações otimizadas de coberturas comestíveis

Através do delineamento composto central rotacional, foi possível selecionar quatro formulações com ácido esteárico na região otimizada (Tabela 5.54), levando-se em conta as respostas que apresentaram modelos estatisticamente significativos e R^2 superior a 75% (taxa respiratória, resistência ao vapor de água, módulo de elasticidade, solubilidade em água e umidade). As condições apresentadas na Tabela 5.54 foram selecionadas através da sobreposição de curvas das respostas significativas: formulações contidas em regiões com elevados valores de resistência ao vapor de água e baixos valores de taxa respiratória, módulo de elasticidade, solubilidade e umidade simultaneamente foram escolhidas.

Apenas formulações contendo ácido esteárico foram selecionadas, uma vez que não houve modelo preditivo para as formulações com ácido palmítico. Estas formulações também apresentaram algumas respostas, como estabilidade à cremeação, tamanho médio de gota, propriedades mecânicas e de barreira inferiores às das formulações com ácido esteárico.

Tabela 5.54. Concentrações de fécula de mandioca (FM), glicerol (GLI) e razão cera de carnaúba: ácido esteárico (CAE) selecionadas para validação dos modelos obtidos através do DCCR 2³.

Variáveis	Formulações			
	1	2	3	4
FM (g/100g de solução)	2,50	2,50	3,50	3,00
GLI (g/100g de solução)	2,82	2,61	1,00	1,50
GLI (g/100g de FM)	112,8	104,4	28,6	50,0
CAE (g/100g de solução)	0,10:0,90	0,38: 0,62	0,40:0,60	0,20:0,80

Concentrações de fécula de mandioca entre 2,50 e 3,50%, glicerol entre 1,00 e 2,82%, e razão cera de carnaúba: ácido esteárico entre 0,10:0,90 e 0,40:0,60% foram selecionadas para a etapa de validação dos modelos.

5.6. Validação dos modelos obtidos através do DCCR 2³ e caracterização das formulações otimizadas

Para a etapa de validação dos modelos, coberturas e filmes elaborados de acordo com as formulações apresentadas na Tabela 5.54, foram submetidos às mesmas análises realizadas no delineamento composto central rotacional 2³, além da realização da determinação de isothermas de sorção, propriedades térmicas e microscopia eletrônica de varredura. Entretanto, apenas os modelos preditivos das respostas taxa respiratória de fatias de maçã com coberturas, resistência ao vapor de água das coberturas e módulo de elasticidade, solubilidade e umidade dos filmes foram validados. Os resultados experimentais, bem como os valores preditos pelos modelos e o desvio relativo são apresentados na Tabela 5.55.

Observando as diferenças entre os valores experimentais e os preditos, concluiu-se que os modelos obtidos no planejamento experimental foram coerentes, apresentando, na maioria dos casos, desvios relativos inferiores a 15%. Entretanto, algumas respostas experimentais foram bem diferentes das preditas pelos modelos, como a umidade das formulações 1 e 2 e a resistência ao vapor de água da formulação 3. Estes desvios relativos elevados podem ser ocasionados por dois motivos: o primeiro, seria a utilização de formulações que estão fora da faixa otimizada para determinada resposta, o que pode ter ocorrido no caso da resistência ao vapor de água, uma vez que o valor predito era muito baixo. O segundo motivo leva em conta o teste F realizado. Segundo Rodrigues e Iemma (2005), um modelo é considerado preditivo quando apresenta, no mínimo, um valor de $F_{\text{calculado}}$ superior a 3 vezes o valor de F_{tabelado} . Assim, isto pode ter influenciado o desvio relativo da resposta umidade, pois o $F_{\text{calculado}}$ desta resposta foi apenas 3,17 vezes maior que o F_{tabelado} .

Tabela 5.55. Valores experimentais e preditos para as análises realizadas com as coberturas e filmes comestíveis nas condições selecionadas pelo planejamento experimental.

Formulação ^a	Análises	Valor experimental	Valor predito	% Desvio Relativo
1	Taxa respiratória (ml CO ₂ kg ⁻¹ h ⁻¹)	5,75 ± 0,22	5,29	-8,82
	Resistência ao vapor de água (s cm ⁻¹)	36,91 ± 2,26	36,06	2,29
	Módulo de elasticidade (MPa)	0,197 ± 0,019	0,226	13,06
	Solubilidade em água (%)	43,14 ± 0,70	47,61	9,38
	Umidade (%)	19,27 ± 1,10	38,33	49,72
2	Taxa respiratória (ml CO ₂ kg ⁻¹ h ⁻¹)	4,99 ± 0,27	4,63	-7,77
	Resistência ao vapor de água (s cm ⁻¹)	50,75 ± 5,29	54,18	6,76
	Módulo de elasticidade (MPa)	0,077 ± 0,007	0,078	-2,23
	Solubilidade em água (%)	42,96 ± 2,07	43,60	1,48
	Umidade (%)	14,35 ± 3,39	34,23	58,09
3	Taxa respiratória (ml CO ₂ kg ⁻¹ h ⁻¹)	9,13 ± 0,66	9,59	4,76
	Resistência ao vapor de água (s cm ⁻¹)	25,95 ± 2,04	17,02	-52,43
	Módulo de elasticidade (MPa)	0,504 ± 0,023	0,595	15,36
	Solubilidade em água (%)	27,50 ± 2,67	25,92	-6,08
	Umidade (%)	13,40 ± 1,07	13,79	2,87
4	Taxa respiratória (ml CO ₂ kg ⁻¹ h ⁻¹)	6,13 ± 0,12	6,71	8,57
	Resistência ao vapor de água (s cm ⁻¹)	44,51 ± 2,15	42,69	-4,27
	Módulo de elasticidade (MPa)	0,221 ± 0,029	0,225	1,63
	Solubilidade em água (%)	37,87 ± 1,74	39,88	5,05
	Umidade (%)	28,49 ± 3,15	31,72	10,18

^a Formulação 1 = 2,50% FM; 2,82% GLI; 0,10:0,90% CAE; Formulação 2 = 2,50% FM; 2,61% GLI; 0,38:0,62% CAE; Formulação 3 = 3,50% FM; 1,00% GLI; 0,40:0,60% CAE; Formulação 4 = 3,00% FM; 1,50% GLI; 0,20:0,80% CAE.

A formulação 3 promoveu a maior taxa de respiração das fatias de maçã entre os tratamentos selecionados, além de apresentar menor resistência ao vapor de água devido à descontinuidade da matriz polimérica resultante da grande quantidade de cera de carnaúba

utilizada na elaboração dessa cobertura. Já a formulação 2 apresentou maiores valores de resistência ao vapor de água e menores taxas respiratórias de fatias de maçã, comprovando que o glicerol, ao preencher os espaços vazios, torna a matriz mais coesa e melhora as propriedades de barreira de filmes e coberturas comestíveis. A concentração de glicerol também influenciou a flexibilidade e a solubilidade dos filmes elaborados com as emulsões, comportamento verificado na formulação 2, que apresentou elevado valor de solubilidade e baixo módulo de elasticidade. A formulação 1 também apresentou alto valor de solubilidade, mas módulo de elasticidade próximo ao da formulação 4. A formulação 3 apresentou o menor valor de solubilidade e o maior módulo de elasticidade devido à baixa concentração de glicerol e alto teor de cera de carnaúba, resultando em um filme mais rígido. A formulação 4 apresentou valores intermediários nas análises realizadas, exceto para a umidade, cujos filmes elaborados nestas condições resultaram em maiores valores de umidade, possivelmente devido à alta concentração de fécula e à baixa concentração de cera de carnaúba.

Os ensaios adicionais para caracterização das formulações selecionadas foram: estabilidade e tamanho médio das gotas das emulsões, densidade superficial de sólidos, propriedades mecânicas e térmicas, cor, isotermas e microscopia eletrônica de varredura dos filmes formados a partir das coberturas emulsionadas.

5.6.1. Avaliação da estabilidade física dos sistemas emulsionados selecionados e densidade superficial de sólidos

A estabilidade física das emulsões selecionadas foi analisada através do índice de cremeação e da distribuição do tamanho médio das gotas. Os histogramas de distribuição das partículas das formulações selecionadas descritas na Tabela 5.54 são apresentados na Figura 5.10.

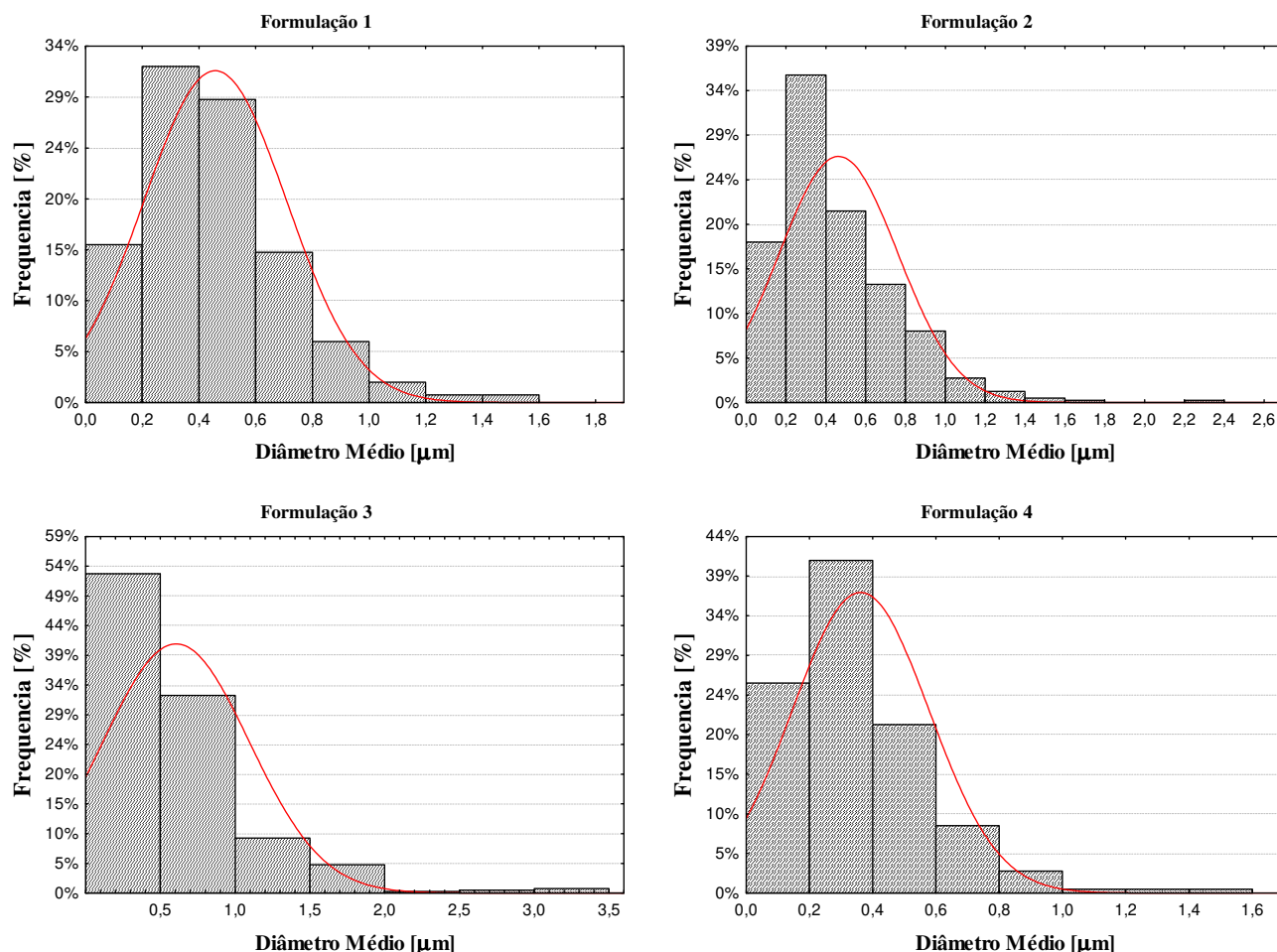


Figura 5.10. Histogramas de distribuição do tamanho de partículas lipídicas contidas em coberturas emulsionadas elaboradas com fécula de mandioca, glicerol, cera de carnaúba e ácido esteárico nas formulações 1, 2, 3 e 4 selecionadas pelo planejamento experimental. Formulação 1 = 2,50% FM; 2,82% GLI; 0,10:0,90% CAE; Formulação 2 = 2,50% FM; 2,61% GLI; 0,38:0,62% CAE; Formulação 3 = 3,50% FM; 1,00% GLI; 0,40:0,60% CAE; Formulação 4 = 3,00% FM; 1,50% GLI; 0,20:0,80% CAE.

O tamanho das gotas em uma emulsão afeta grandemente sua estabilidade, suas propriedades ópticas e seus atributos sensoriais (MCCLEMENTS, 2007). As partículas de cera de carnaúba e ácido esteárico apresentaram diâmetros variando de 0,04 a 3,31 μm e a distribuição das gotas lipídicas em todas as formulações foi monomodal. Na Figura 5.10, observa-se que a maioria das partículas nas formulações apresenta diâmetros de até 0,6 μm. As formulações 2 e 3, que contém maior quantidade de cera de carnaúba, apresentaram

maior porcentagem de partículas com diâmetros acima de 0,6 μm .

O diâmetro médio das partículas, expresso como D_{32} (diâmetro médio superficial), e o índice de cremeação após 7 dias de armazenagem a 25 °C (IC) são apresentados na Tabela 5.56. As formulações 1, 2 e 4 não apresentaram diferenças estatisticamente significativas em relação ao diâmetro médio das partículas lipídicas. Verificou-se que menores quantidades de cera de carnaúba nas formulações 1 (0,10%) e 4 (0,20%) resultaram em menores tamanhos de partículas ($p < 0,05$). Entretanto, estas formulações apresentaram maiores índices de cremeação. Este comportamento pode ser explicado pela interação entre as gotas lipídicas, que se aglomeram formando gotas maiores durante a armazenagem. As formulações selecionadas também apresentam concentrações diferentes de fécula de mandioca e glicerol, o que influencia a viscosidade das emulsões e, consequentemente, a estabilidade das mesmas.

Tabela 5.56. Diâmetro médio de partículas (D_{32}) e índice de cremeação (IC) e densidade superficial de sólidos (DSS) de coberturas emulsionadas elaboradas com fécula de mandioca, glicerol, cera de carnaúba e ácido esteárico nas condições selecionadas pelo planejamento experimental.

Formulação ^a	D_{32} (μm)	IC (%)	DSS ($\times 10^{-3}$ g cm^{-2})
1	$0,765 \pm 0,151^a$	$3,00 \pm 0,41^a$	$2,25 \pm 0,16^a$
2	$0,854 \pm 0,296^{ab}$	$1,00 \pm 0,44^b$	$2,39 \pm 0,33^a$
3	$1,451 \pm 0,288^b$	$1,02 \pm 0,44^b$	$3,42 \pm 0,21^b$
4	$0,666 \pm 0,215^a$	$2,00 \pm 0,82^{ab}$	$3,45 \pm 0,48^b$

Letras diferentes indicam diferença significativa entre as formulações selecionadas ($p \leq 0,05$).^a Formulação 1 = 2,50% FM; 2,82% GLI; 0,10:0,90% CAE; Formulação 2 = 2,50% FM; 2,61% GLI; 0,38:0,62% CAE; Formulação 3 = 3,50% FM; 1,00% GLI; 0,40:0,60% CAE; Formulação 4 = 3,00% FM; 1,50% GLI; 0,20:0,80% CAE.

Jiménez et al. (2010) observaram uma distribuição monomodal de gotas de ácido esteárico (0,60% p/p) em filmes à base de hidroxipropil metilcelulose (4% p/p), cujo diâmetro médio superficial foi de 1,91 μm , valor próximo ao obtido para a formulação 3 neste trabalho, que possui a mesma concentração do ácido graxo. Em filmes de hidroxipropil metilcelulose (5% p/p) com adição de 1% de óleo essencial de melaleuca,

Sánchez-González et al. (2009), também obtiveram uma distribuição monomodal das gotículas lipídicas e diâmetro médio superficial de 1,59 μm .

De modo geral, as formulações selecionadas através do planejamento experimental apresentaram boa estabilidade, evidenciada pelos pequenos valores do índice de cremeação e do diâmetro médio de partícula.

Em relação à densidade superficial de sólidos (Tabela 5.56), verificou-se que as formulações 3 e 4, com maior concentração de fécula de mandioca, apresentaram valores mais elevados desse parâmetro ($p < 0,05$). A densidade superficial de sólidos está relacionada à espessura das coberturas, portanto, maiores porcentagens de sólidos nas formulações resultam em elevação da densidade de sólidos superficiais e, conseqüentemente, aumentam a espessura da cobertura, o que pode ter contribuído para a maior resistência ao vapor de água e boa barreira aos gases promovida pela formulação 4 (VARGAS et al., 2006; VILLALOBOS-CARVAJAL et al., 2009).

5.6.2. Propriedades mecânicas e coloração dos filmes selecionados

A tensão e a elongação na ruptura dos filmes elaborados com as formulações selecionadas descritas na Tabela 5.54 são apresentadas na Tabela 5.57. As formulações 1 e 2 não diferiram estatisticamente em relação à tensão máxima de ruptura, apresentando os menores valores para esta resposta. No delineamento composto central rotacional 2³, verificou-se que menores porcentagens de fécula de mandioca associadas a maiores concentrações de glicerol resultaram em menores tensões de ruptura (item 5.4.3.1), comportamento também observado nesta etapa de caracterização das formulações selecionadas. Filmes elaborados com a formulação 3 apresentaram maiores valores de tensão, uma vez que este tratamento possui as maiores concentrações de fécula de mandioca (3,50%) e cera de carnaúba (0,40%), o que contribuiu para a formação de uma matriz polimérica mais rígida, fato evidenciado pelo maior módulo de elasticidade obtido entre as formulações selecionadas (Tabela 5.55). Já a formulação 4 apresentou valores intermediários, não resultando em filmes altamente flexíveis nem extremamente rígidos.

Al-Hassan e Norziah (2011) afirmam que filmes à base de proteínas e polissacarídeos adicionados de glicerol apresentam menores valores de tensão na ruptura, pois são mais flexíveis devido ao efeito de plasticização que aumenta a mobilidade das

cadeias poliméricas. Mali et al. (2004, 2005) relataram que filmes de fécula de mandioca com alta concentração de glicerol apresentaram baixas tensões de ruptura e reduzido módulo de elasticidade, como observado neste estudo (Tabelas 5.55 e 5.57). Segundo os autores, o aumento de flexibilidade com o conteúdo de plasticizante pode estar relacionado às modificações estruturais da rede de amido, pois a matriz se torna menos densa e, sob tração, os movimentos das cadeias poliméricas são facilitadas.

Tabela 5.57. Tensão (T), alongação na ruptura (Elo) e força de cobertura de filmes compostos elaborados com fécula de mandioca, glicerol, cera de carnaúba e ácido esteárico nas condições selecionadas pelo planejamento experimental.

Formulação ^a	T (MPa)	Elo (%)	Força de cobertura (T/ME) [*]
1	0,220 ± 0,015 ^a	17,673 ± 0,342 ^a	1,182 ± 0,058 ^a
2	0,211 ± 0,011 ^a	18,618 ± 1,012 ^a	1,446 ± 0,207 ^a
3	1,067 ± 0,099 ^b	24,217 ± 1,704 ^b	2,009 ± 0,120 ^b
4	0,729 ± 0,015 ^c	31,074 ± 2,278 ^c	4,047 ± 0,221 ^c

Letras diferentes indicam diferença significativa entre as formulações selecionadas ($p \leq 0,05$). ^{*}ME = módulo de elasticidade (Tabela 5.55). ^aFormulação 1 = 2,50% FM; 2,82% GLI; 0,10:0,90% CAE; Formulação 2 = 2,50% FM; 2,61% GLI; 0,38:0,62% CAE; Formulação 3 = 3,50% FM; 1,00% GLI; 0,40:0,60% CAE; Formulação 4 = 3,00% FM; 1,50% GLI; 0,20:0,80% CAE.

Em relação à alongação na ruptura, assim como verificado no delineamento 2³, menores concentrações de fécula (2,50%) resultaram em menores porcentagens de alongação (formulações 1 e 2), enquanto maiores quantidades de amido e glicerol proporcionaram maiores alongações. A formulação 4 apresentou maiores valores, uma vez que possui maior concentração de glicerol (1,50%) do que a formulação 3, apesar da concentração de fécula de mandioca ser inferior (3,00%). A alongação na ruptura dos filmes produzidos com a formulação 3 pode também ter sido menor que a da formulação 4 devido à maior concentração de cera de carnaúba (0,40%). Auras, Arroyo e Selke (2009) observaram que a adição de cera de abelha em filmes de fécula de mandioca aumentou a tensão na ruptura e reduziu a alongação, resultando em películas mais rígidas.

A *força de cobertura* foi significativamente ($p < 0,05$) maior na formulação 4 em comparação as demais formulações selecionadas, indicando que a película se apresentou

flexível, mas com resistência mecânica suficiente para proteger o alimento. Segundo Alcantara, Rumsey e Krochta (1998), maiores concentrações de glicerol em filmes de proteína do soro de leite promoveram maior flexibilidade, elevando o valor do indicador. Filmes com alta concentração de plasticizante apresentam redução da tensão na ruptura e do módulo de elasticidade. Porém, o efeito do plasticizante é maior sobre o módulo de elasticidade, como verificado neste trabalho.

A Tabela 5.58 apresenta os parâmetros de coloração e a opacidade dos filmes elaborados nas condições selecionadas pelo planejamento experimental. Maiores concentrações de fécula de mandioca promoveram maiores valores de luminosidade L^* , resultando em filmes mais claros (formulações 3 e 4). A formulação 2, devido à menor quantidade de fécula e alto teor de cera de carnaúba, apresentou o menor valor de L^* .

Tabela 5.58. Luminosidade (L^*), coordenadas de cromaticidade a^* e b^* e opacidade (*haze*) de filmes compostos elaborados com fécula de mandioca, glicerol, cera de carnaúba e ácido esteárico nas condições selecionadas pelo planejamento experimental.

Formulação ^a	L^*	a^*	b^*	<i>Haze</i>
1	$87,63 \pm 1,57^{ab}$	$0,15 \pm 0,03^a$	$4,22 \pm 0,74^a$	$98,17 \pm 0,51^a$
2	$84,69 \pm 1,45^a$	$-0,27 \pm 0,02^b$	$7,65 \pm 1,04^b$	$97,13 \pm 0,49^a$
3	$90,62 \pm 1,03^b$	$-0,13 \pm 0,02^c$	$4,65 \pm 0,51^a$	$96,37 \pm 0,64^a$
4	$91,29 \pm 2,94^b$	$-0,02 \pm 0,01^d$	$4,59 \pm 0,85^a$	$96,93 \pm 1,70^a$

Letras diferentes indicam diferença significativa entre as formulações selecionadas ($p \leq 0,05$).^a Formulação 1 = 2,50% FM; 2,82% GLI; 0,10:0,90% CAE; Formulação 2 = 2,50% FM; 2,61% GLI; 0,38:0,62% CAE; Formulação 3 = 3,50% FM; 1,00% GLI; 0,40:0,60% CAE; Formulação 4 = 3,00% FM; 1,50% GLI; 0,20:0,80% CAE.

A coordenada de cromaticidade a^* , cujos valores negativos correspondem a uma coloração verde e os positivos, a uma coloração vermelha, foi estatisticamente diferente para todas as formulações. Este comportamento indica que a coordenada a^* é fortemente afetada pelas concentrações de cera e ácido graxo, uma vez que as formulações apresentam valores diferentes para esta variável. Maiores concentrações de cera de carnaúba resultaram em menores valores de a^* (formulações 2 e 3), devido à própria cor do lipídio, que confere uma coloração amarelo-esverdeada à película.

Apenas a formulação 2 diferiu estatisticamente das demais em relação à coordenada de cromaticidade b^* ($-b^*$ = azul e $+b^*$ = amarelo). Menores porcentagens de fécula de mandioca (2,50%) e maiores concentrações de cera de carnaúba (0,38%) resultaram em filmes mais amarelados, comportamento também observado na etapa do delineamento experimental 2³ (item 5.4.3.2). Kim et al. (2003) verificaram que o aumento na concentração de cera de sorgo em filmes à base de proteína isolada de soja resultou em elevados valores de b^* , indicando que as películas eram mais amareladas. Du et al. (2009) relataram que a adição de óleos essenciais de pimenta, cravo ou canela (0,5, 1,0, 1,5 e 3,0% p/p) em filmes à base de purê de maçã resultou em películas amareladas, com maiores valores de b^* quando altas concentrações de lipídios foram utilizadas.

Em relação à opacidade das amostras (*haze*), não houve diferença significativa entre as formulações, as quais apresentaram altos valores de *haze*, indicando grande opacidade dos filmes. Esta opacidade dos filmes pode estar associada à boa estabilidade apresentada pelas formulações selecionadas (baixos índices de cremação e pequenos diâmetros médios de partícula), o que resulta em uma distribuição mais uniforme dos lipídios na matriz, reduzindo a transparência das películas.

Segundo Mali et al. (2004), filmes à base de fécula de mandioca possuem baixa opacidade, devido ao seu baixo teor de amilose. Porém, como observado na Tabela 5.58, a adição de lipídios torna os filmes opacos. Auras, Arroyo e Selke (2009) também observaram que filmes elaborados com fécula de mandioca, glicerol e cera de abelha apresentavam coloração amarelada e eram opacos.

5.6.3. Propriedades térmicas

As Figuras 5.11 e 5.12 apresentam os termogramas obtidos por calorimetria diferencial de varredura de amostras de cera de carnaúba, ácido esteárico e dos filmes produzidos com as formulações selecionadas no planejamento experimental, armazenados durante três semanas em umidade relativa de 58%.

A cera de carnaúba apresentou dois picos endotérmicos e o ácido esteárico apresentou apenas um (Figura 5.11). O primeiro pico endotérmico da cera ocorreu próximo à temperatura do pico do ácido esteárico, indicando que os ácidos graxos de menor cadeia carbônica sofreram fusão neste ponto.

Todas as formulações apresentaram termogramas semelhantes, com presença de dois picos endotérmicos, que podem ser associados à utilização de componente lipídico, em que o primeiro pico indica a fusão de ácidos graxos e o segundo pico representaria a fusão dos componentes de longa cadeia carbônica da cera de carnaúba. Nas formulações com maiores porcentagens de cera de carnaúba (Formulações 2 e 3), verificou-se que o primeiro pico endotérmico foi menor que os demais e o segundo pico apresentou-se mais proeminente.

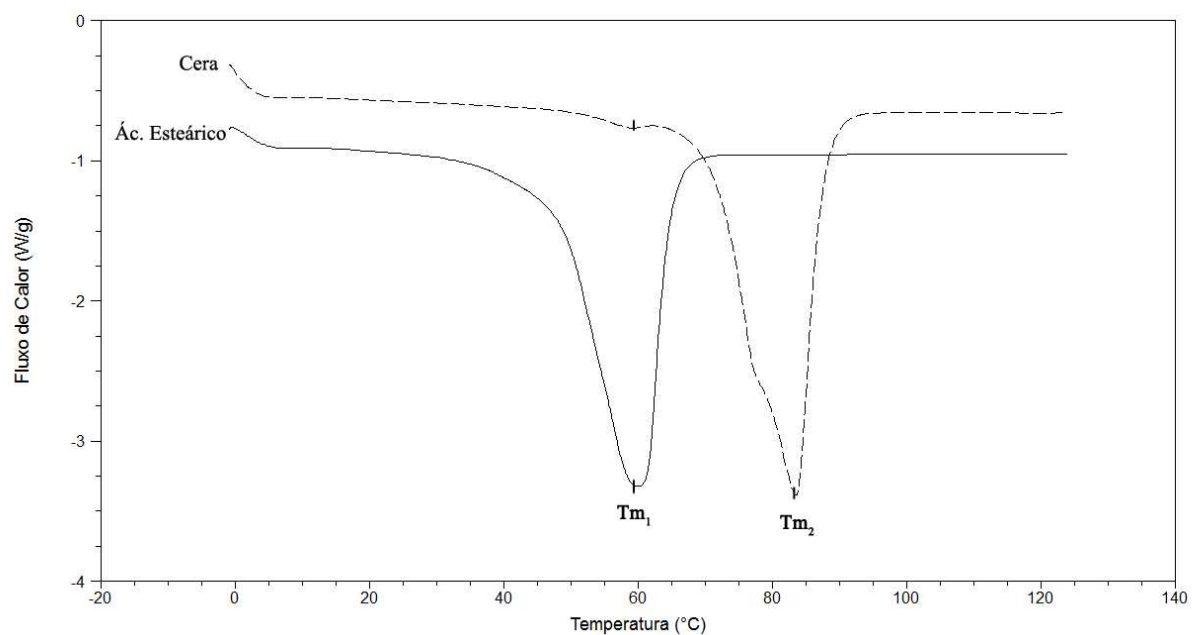


Figura 5.11. Termograma da cera de carnaúba e do ácido esteárico empregados na elaboração de filmes compostos à base de fécula de mandioca.

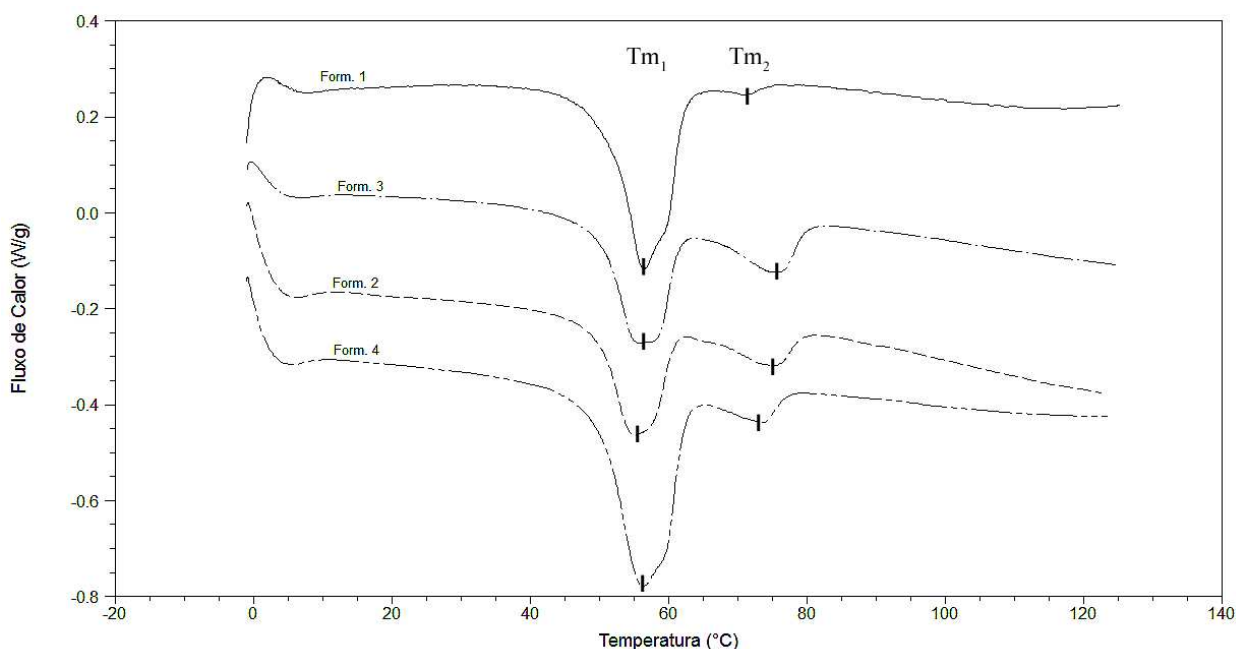


Figura 5.12. Termograma dos filmes compostos elaborados com fécula de mandioca, glicerol, cera de carnaúba e ácido esteárico nas condições selecionadas pelo planejamento experimental, acondicionados durante 3 semanas a 58% UR. Formulação 1 = 2,50% FM; 2,82% GLI; 0,10:0,90% CAE; Formulação 2 = 2,50% FM; 2,61% GLI; 0,38:0,62% CAE; Formulação 3 = 3,50% FM; 1,00% GLI; 0,40:0,60% CAE; Formulação 4 = 3,00% FM; 1,50% GLI; 0,20:0,80% CAE.

A determinação da transição vítrea em alimentos é importante, pois em temperaturas abaixo da transição, o alimento pode ser considerado estável, enquanto que acima, a diferença entre a temperatura de estocagem e a temperatura de transição vítrea é responsável pelo aumento ou redução da taxa das mudanças físicas, químicas e biológicas (ROOS, 2007). Pelos termogramas, não se observam transições vítreas. Segundo Ghanbarzadeh, Almasi e Entezami (2010) e Ghanbarzadeh e Almasi (2011), a transição vítrea de filmes de carboidratos com plasticizante é difícil de ser determinada pela análise de DSC, porque a alteração da capacidade calorífica é muito baixa na transição vítrea. Mali et al. (2006) verificaram que filmes de fécula de mandioca (3% p/p) e glicerol (1,2% p/p), cuja composição é próxima à da formulação 4 deste trabalho, estocados à 64% de umidade relativa apresentaram temperatura de transição vítrea (T_g) de $27,34 \pm 3,83$ °C. Bergo, Sobral e Prison (2010) identificaram temperaturas de transição vítrea ao redor de 42,1 °C para

filmes com 2% de fécula de mandioca e 0,9% de glicerol. Assim, supôs-se que os valores de T_g para os filmes elaborados com as formulações 3 e 4 estavam acima da temperatura ambiente de acondicionamento (20 °C) e da temperatura de armazenamento quando aplicados sobre as frutas minimamente processadas (5 °C), apresentando-se estáveis. Entretanto, as formulações 1 e 2 possuem alta concentração de glicerol, o que reduz a temperatura de transição vítrea dos filmes (MALI et al., 2006), podendo apresentar T_g inferior à temperatura ambiente ou à temperatura de aplicação em fatias de frutas, indicando que mudanças físicas, químicas e biológicas poderiam ocorrer nestas películas.

A temperatura de fusão (T_m) e a entalpia de transição sol-gel (ΔH) das amostras de cera de carnaúba, ácido esteárico e de filmes compostos elaborados com as formulações selecionadas do planejamento experimental estão apresentadas na Tabela 5.59.

Verificou-se um abaixamento da temperatura de fusão do primeiro pico em todas as formulações quando comparadas aos valores dos componentes lipídicos isoladamente, devido à adição de glicerol nas mesmas. As formulações 1 e 4 não diferiram estatisticamente em relação à temperatura de fusão do primeiro pico (T_{m1}), uma vez que possuíam alta concentração de ácido graxo e baixa quantidade de cera de carnaúba. A formulação 3 também não diferiu estatisticamente destas duas formulações, apesar de conter menor quantidade de ácido esteárico e maior porcentagem de cera. Al-Hassan e Norziah (2011) afirmaram que o aumento da concentração de glicerol reduziu a T_m e a ΔH de filmes de amido e gelatina de peixe, indicando que o plasticizante diminuiu as forças intermoleculares e aumentou a mobilidade da cadeia polimérica. Neste estudo, a formulação 3 apresenta a menor porcentagem de glicerol (1,00%), o que contribuiu para que a redução na temperatura de fusão do primeiro pico não fosse significativa. Já a formulação 2 apresentou o menor valor de T_{m1} devido tanto a menor porcentagem de ácido esteárico (0,62%) quanto a alta concentração de glicerol (2,61%).

Para a temperatura de fusão do segundo pico (T_{m2}), apenas as formulações 2 e 4 não diferiram estatisticamente. Este pico pode estar representando a fusão da mistura cera de carnaúba e ácido esteárico, o que pode explicar o fato de a formulação 3 apresentar o maior valor de T_{m2} , uma vez que este tratamento possui maior porcentagem de cera (0,40%), o que elevaria o ponto de fusão da mistura lipídica. A presença dos dois picos endotérmicos pode estar associada à fração rica em lipídio, pois há transformação polimórfica dos ácidos

graxos, passando da forma α (1° pico endotérmico) para a forma β (2° pico endotérmico). A temperatura de fusão da forma α do ácido esteárico é de 55 °C e da forma β , 73 °C (LUTTON; FEHL, 1970), valores muito próximos aos encontrados para T_{m1} e T_{m2} para todas as formulações selecionadas.

Tabela 5.59. Temperatura de fusão (T_m) e entalpia de transição sol-gel (ΔH) de amostras de cera de carnaúba, ácido esteárico e filmes compostos elaborados com fécula de mandioca, glicerol, cera de carnaúba e ácido esteárico nas condições selecionadas pelo planejamento experimental.

Amostra ^a	1° Pico		2° Pico	
	T_{m1} [°C]	ΔH_1 [J g ⁻¹]m.s. ^b	T_{m2} [°C]	ΔH_2 [J g ⁻¹]m.s.
Cera de carnaúba	58,13 ± 0,20	0,58 ± 0,11	83,38 ± 1,10	171,83 ± 4,74
Ácido Esteárico	60,48 ± 0,82	134,02 ± 10,42	-	-
Formulação 1	56,18 ± 0,39 ^a	19,83 ± 0,92 ^a	71,46 ± 0,25 ^a	0,36 ± 0,05 ^a
Formulação 2	54,59 ± 0,63 ^b	10,30 ± 0,81 ^b	74,73 ± 0,39 ^b	2,91 ± 0,54 ^b
Formulação 3	55,64 ± 0,80 ^{ab}	11,49 ± 0,48 ^b	75,80 ± 0,50 ^c	4,29 ± 0,20 ^c
Formulação 4	56,05 ± 0,42 ^a	20,19 ± 0,54 ^a	73,87 ± 0,14 ^b	1,84 ± 0,05 ^d

Letras diferentes indicam diferença significativa entre as formulações selecionadas ($p \leq 0,05$).^a Formulação 1 = 2,50% FM; 2,82% GLI; 0,10:0,90% CAE; Formulação 2 = 2,50% FM; 2,61% GLI; 0,38:0,62% CAE; Formulação 3 = 3,50% FM; 1,00% GLI; 0,40:0,60% CAE; Formulação 4 = 3,00% FM; 1,50% GLI; 0,20:0,80% CAE. ^b m.s. = massa seca de filme.

As temperaturas de fusão (T_{m1} e T_{m2}) podem ser relacionadas às propriedades mecânicas dos filmes, uma vez que são dependentes das concentrações de glicerol e lipídios. Filmes com maiores valores de T_{m1} e T_{m2} apresentaram elevados valores de tensão na ruptura e módulo de elasticidade, comportamento mostrado pela formulação 3. Já menores valores das temperaturas de fusão foram obtidas por filmes com baixos valores de tensão na ruptura e módulo de elasticidade, como a formulação 2. A formulação 4, que apresentou elevado T_{m1} e valor intermediário de T_{m2} , originou filmes com altos valores de alongação e força de cobertura.

A entalpia de transição sol-gel (ΔH) foi fortemente influenciada pela concentração de cera de carnaúba presente nos filmes selecionados. As formulações 2 e 3, com maiores

teores de cera, apresentaram menores entalpias no primeiro pico e maiores valores de ΔH_2 quando comparadas às formulações 1 e 4.

Associando as entalpias de transição e as temperaturas de fusão encontradas, pode-se concluir que realmente a fração lipídica e a concentração de glicerol influenciaram as propriedades térmicas e, conseqüentemente, as propriedades mecânicas dos filmes selecionados.

5.6.4. Isotermas de sorção

Os valores de umidade de equilíbrio a 25 °C obtidos no ensaio de isotermas de sorção após 3 semanas para filmes compostos elaborados com as formulações selecionadas pelo planejamento experimental, armazenados em 7 soluções salinas saturadas com diferentes atividades de água, estão apresentados na Tabela 5.60.

Os dados experimentais das isotermas de sorção para os filmes selecionados foram ajustados aos modelos de GAB, BET modificado, Halsey, Oswin e Henderson. Os parâmetros estimados para cada modelo, bem como o coeficiente de determinação (R^2) e o desvio relativo (DR) estão mostrados na Tabela 5.60.

Tabela 5.60. Umidade de equilíbrio (X_e) a 25 °C de filmes compostos elaborados com fécula de mandioca, glicerol, cera de carnaúba e ácido esteárico nas condições selecionadas pelo planejamento experimental.

a_w	Umidade de Equilíbrio, X_e (g/g matéria seca)			
	Formulação 1	Formulação 2	Formulação 3	Formulação 4
0,111	0,0084 $\pm$ 0,0003	0,0160 $\pm$ 0,0023	0,0031 $\pm$ 0,0001	0,0162 $\pm$ 0,0009
0,432	0,0141 $\pm$ 0,0010	0,0248 $\pm$ 0,0021	0,0056 $\pm$ 0,0007	0,0221 $\pm$ 0,0014
0,577	0,0207 $\pm$ 0,0030	0,0299 $\pm$ 0,0009	0,0091 $\pm$ 0,0023	0,0295 $\pm$ 0,0014
0,642	0,0269 $\pm$ 0,0010	0,0342 $\pm$ 0,0060	0,0106 $\pm$ 0,0020	0,0335 $\pm$ 0,0016
0,757	0,0376 $\pm$ 0,0098	0,0420 $\pm$ 0,0057	0,0134 $\pm$ 0,0008	0,0399 $\pm$ 0,0030
0,843	0,0518 $\pm$ 0,0079	0,0520 $\pm$ 0,0058	0,0195 $\pm$ 0,0013	0,0494 $\pm$ 0,0068
0,904	0,0589 $\pm$ 0,0094	0,0705 $\pm$ 0,0062	0,0268 $\pm$ 0,0020	0,0609 $\pm$ 0,0071

Formulação 1 = 2,50% FM; 2,82% GLI; 0,10:0,90% CAE; Formulação 2 = 2,50% FM; 2,61% GLI; 0,38:0,62% CAE; Formulação 3 = 3,50% FM; 1,00% GLI; 0,40:0,60% CAE; Formulação 4 = 3,00% FM; 1,50% GLI; 0,20:0,80% CAE.

De acordo com a Tabela 5.61, verificou-se que a maioria dos modelos apresentou bom ajuste aos dados experimentais de umidade de equilíbrio, com valores de R^2 superiores a 0,96 e valores de desvio relativo médio em geral inferiores a 10%. Apesar de ser um dos mais utilizados na literatura, o modelo de BET modificado não apresentou bom ajuste, bem como o modelo de Henderson, que tiveram coeficientes de determinação inferiores a 0,95 e desvios relativos superiores a 10%. O modelo de BET se ajusta melhor em intervalos de atividade de água abaixo de 0,5, justificando os baixos coeficientes de determinação obtidos no presente trabalho. O modelo de GAB apresentou bom ajuste para as formulações 1, 3 e 4, enquanto o modelo de Halsey se ajustou bem às formulações 2, 3 e 4.

O modelo de Oswin foi o que melhor se ajustou a todas as formulações. Assim, como os valores de R^2 calculados por este modelo foram superiores a 0,97 e o desvio relativo médio foi menor que 10%, este modelo foi utilizado para representar as isotermas de sorção dos filmes selecionados (Figura 5.13). Este resultado corrobora a afirmação feita por Al-Muhtaseb, McMinn e Magee (2002), os quais consideram o modelo de Oswin o melhor para descrever isotermas de alimentos ricos em amido.

Tabela 5.61. Parâmetros de ajuste de isotermas de sorção de filmes compostos elaborados com fécula de mandioca, glicerol, cera de carnaúba e ácido esteárico nas condições selecionadas pelo planejamento experimental.

Modelos	Parâmetros	Formulações ^a			
		1	2	3	4
GAB	X_m	0,164	0,132	0,117	0,105
	C_{GAB}	0,208	0,571	0,227	0,359
	K_{GAB}	0,565	0,455	0,938	0,831
	R^2	0,986	0,921	0,972	0,987
	DR (%)	12,982	18,096	8,797	9,363
BET	X_m	0,161	0,171	0,050	0,170
	C_{BET}	0,635	0,770	0,492	0,706
	N	1,510	1,068	1,785	1,516
	R^2	0,786	0,711	0,776	0,798
	DR (%)	24,917	26,587	24,231	22,189
Halsey	A	0,0028	0,0004	0,0009	0,0004
	B	1,364	2,078	1,332	2,071
	R^2	0,948	0,997	0,992	0,993
	DR (%)	9,160	1,661	7,136	4,857
Oswin	C	0,020	0,027	0,007	0,027
	D	0,507	0,405	0,574	0,358
	R^2	0,973	0,985	0,995	0,988
	DR (%)	10,576	6,274	7,779	5,344
Henderson	k_H	68,331	551,291	236,565	598,403
	n_H	1,169	1,881	1,203	1,884
	R^2	0,972	0,907	0,955	0,938
	DR (%)	14,788	10,662	14,239	10,377

Onde: X_m é a umidade na monocamada molecular (g água/g sólidos secos), N é o número de camadas moleculares, C_{GAB} , K_{GAB} , C_{BET} , A, B, C, D, k_H , n_H são constantes. Formulação 1 = 2,50% FM; 2,82% GLI; 0,10:0,90% CAE; Formulação 2 = 2,50% FM; 2,61% GLI; 0,38:0,62% CAE; Formulação 3 = 3,50% FM; 1,00% GLI; 0,40:0,60% CAE; Formulação 4 = 3,00% FM; 1,50% GLI; 0,20:0,80% CAE.

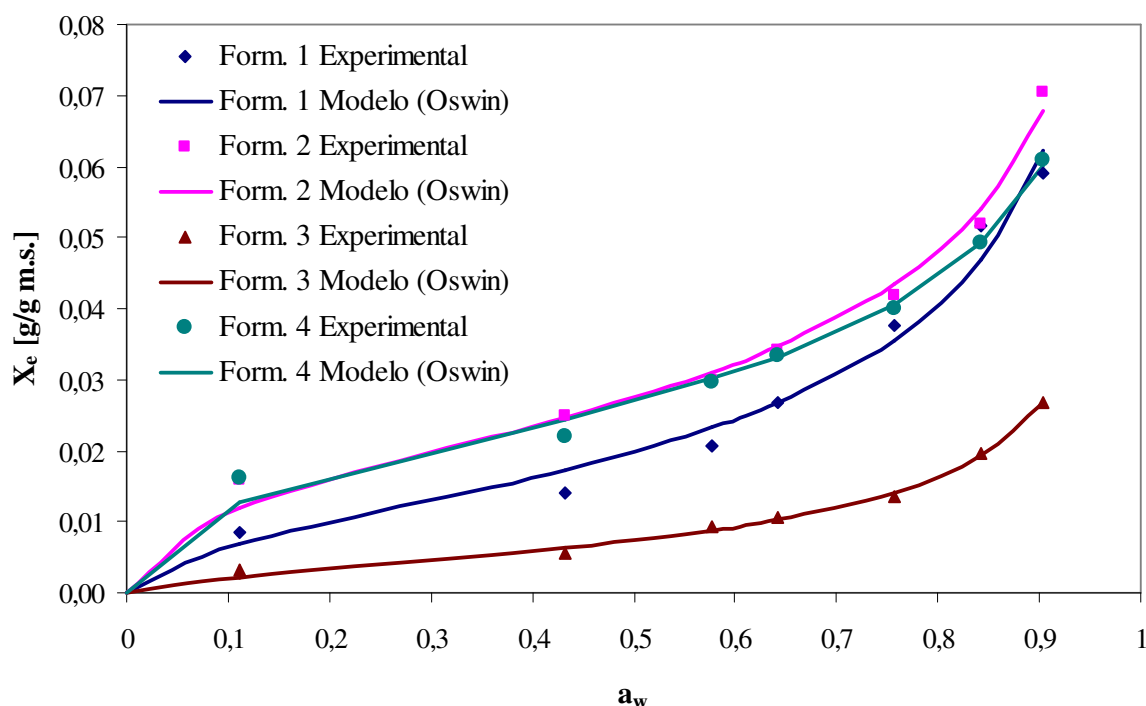


Figura 5.13. Isotermas de sorção a 25 °C dos filmes compostos elaborados com fécula de mandioca, glicerol, cera de carnaúba e ácido esteárico nas condições selecionadas pelo planejamento experimental, ajustadas pelo modelo de Oswin. Formulação 1 = 2,50% FM; 2,82% GLI; 0,10:0,90% CAE; Formulação 2 = 2,50% FM; 2,61% GLI; 0,38:0,62% CAE; Formulação 3 = 3,50% FM; 1,00% GLI; 0,40:0,60% CAE; Formulação 4 = 3,00% FM; 1,50% GLI; 0,20:0,80% CAE.

As curvas obtidas apresentaram formato tipo II de acordo com a classificação de Brunauer (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938), exceto para a formulação 3, cuja curva é do tipo III. Verificou-se também que, em valores de atividade de água inferiores a 0,6, o aumento da umidade de equilíbrio dos filmes ocorreu lentamente. Valores de atividade de água acima de 0,6 promoveram um aumento da umidade de equilíbrio mais acentuado, como pode ser observado na Figura 5.13. Comportamento semelhante foi relatado por Hernández-Muñoz et al. (2003) em filmes à base de glúten de trigo, Mali et al. (2005) e Phan et al. (2005) em películas de fécula de mandioca e Tápia-Blácido (2006) em filmes de amaranto. Segundo Al-Hassan e Norziah (2011), este tipo de curva é típico de

biopolímeros hidrofílicos e a não-linearidade das isotermas se deve ao inchaço da matriz hidrofílica.

Foi observado que os filmes elaborados com a formulação 3 apresentaram a menor higroscopicidade, seguida pelos filmes da formulação 1 (Figura 5.13). A formulação 3 contém maior porcentagem de cera de carnaúba, o que contribui para a menor higroscopicidade da amostra. Os filmes elaborados com as formulações 2 e 4 apresentaram higroscopicidades semelhantes entre si e superiores às demais. Além da hidrofiliabilidade dos biopolímeros, a concentração de glicerol também afeta as isotermas de sorção. Al-Hassan e Norziah (2011) verificaram que a quantidade de glicerol em filmes de amido e gelatina de peixe aumentou a umidade de equilíbrio da películas, pois este plasticizante apresenta grande afinidade com a água. Segundo Mali et al. (2005), a adição de plasticizante fornece mais sítios ativos, expondo os grupos hidroxila hidrofílicos em que as moléculas de água podem ser adsorvidas.

Um aspecto pegajoso foi observado em algumas amostras armazenadas sob umidades relativas acima de 57,7% (NaBr), conforme mostrado na Figura 5.14. Os filmes produzidos com a formulação 3 não apresentaram aspecto pegajoso em quaisquer umidades relativas utilizadas, mas se mostraram mais opacos quando armazenadas em umidades superiores a 84%. Para as demais formulações, em umidade relativa de 64,2% (NaNO₂), os filmes começaram a apresentar uma superfície mais rugosa e opaca. Estas mesmas amostras, em umidades relativas superiores a 75,7% (NaCl), ficaram muito opacas e pegajosas, não se soltando mais do fundo do recipiente. À 90,4 % de umidade relativa (BaCl₂), os filmes elaborados com as formulações 1, 2 e 4 apresentaram-se inchados, como se estivessem imersos em água.

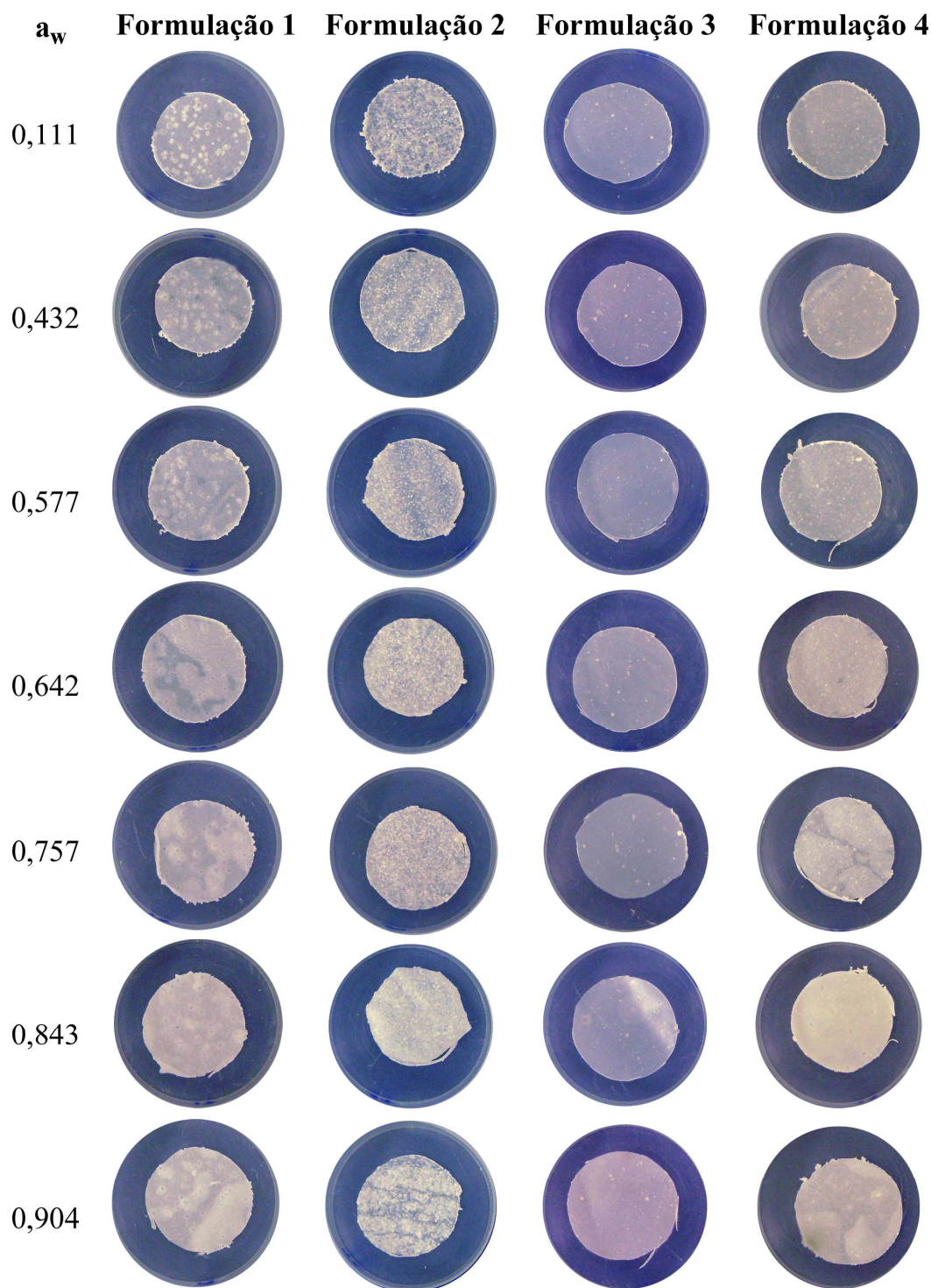


Figura 5.14. Filmes compostos elaborados com fécula de mandioca, glicerol, cera de carnaúba e ácido esteárico nas condições selecionadas pelo planejamento experimental, acondicionados em diferentes umidades relativas a 25 °C.

5.6.5. Microscopia eletrônica de varredura

A microestrutura dos filmes compostos produzidos com as formulações selecionadas através do planejamento experimental 2³ foi analisada, utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As Figuras 5.15 e 5.16 apresentam as microscopias da superfície e da seção transversal dos filmes selecionados, respectivamente. A microestrutura foi analisada qualitativamente, visando verificar as características promovidas pelas diferentes concentrações de fécula de mandioca, glicerol, ácido esteárico e cera de carnaúba. Segundo Jiménez et al. (2010), a evaporação do solvente provoca alterações nas concentrações dos componentes e na viscosidade da fase líquida da emulsão, o que leva a agregação de lipídios e a cremação, afetando assim a estrutura interna e a superfície do filme e, conseqüentemente, suas propriedades de barreira, mecânica e ópticas, o que torna interessante a análise da microestrutura das películas.

O filme da formulação 1 apresentou descontinuidade da matriz, com superfície bastante irregular, presença de poros e aglomeração de componente lipídico, indicada pelas setas nas micrografias (Figura 5.15 (a)). Entretanto, a seção transversal do filme mostrou uma estrutura mais coesa, com redes poliméricas fechadas e sem poros, mas com presença de aglomerados lipídicos (Figura 5.16 (a)). A microestrutura da seção transversal desta formulação corrobora os resultados obtidos na determinação das propriedades mecânicas e de barreira dos filmes: a rede polimérica coesa promoveu uma barreira eficiente a gases e a umidade (Tabela 5.55), mas a presença de lipídios aglomerados reduziu a resistência mecânica e flexibilidade das películas (Tabela 5.57).

A formulação 2 também originou filmes com superfície irregular, com poros e grande incrustação de lipídios (Figura 5.15 (b)). A seção transversal do filme, porém, apresentou uma rede polimérica ainda mais densa e fechada que a observada na seção transversal da formulação 1 (Figura 5.16 (b)). Esta microestrutura contribuiu para a elevada resistência ao vapor de água e redução da taxa respiratória das fatias de maçã apresentadas pela formulação 2 (Tabela 5.55). Mas a aglomeração lipídica prejudicou as propriedades mecânicas desses filmes, que apresentaram baixos valores de *elongação* e *força de cobertura* (Tabela 5.57).

A superfície dos filmes elaborados com a formulação 3 apresentaram grande irregularidade, poros e acúmulo de lipídios em algumas áreas (Figura 5.15 (c)). Esta

irregularidade da superfície somada à presença de poros observada na seção transversal desses filmes (Figura 5.16 (c)), resultou nos piores valores de propriedades de barreira entre as formulações selecionadas (Tabela 5.55). A estrutura polimérica observada foi menos coesa que a das demais formulações, possivelmente devido à pequena concentração de glicerol e grande porcentagem de cera de carnaúba utilizadas, promovendo filmes mais rígidos (Tabela 5.57).

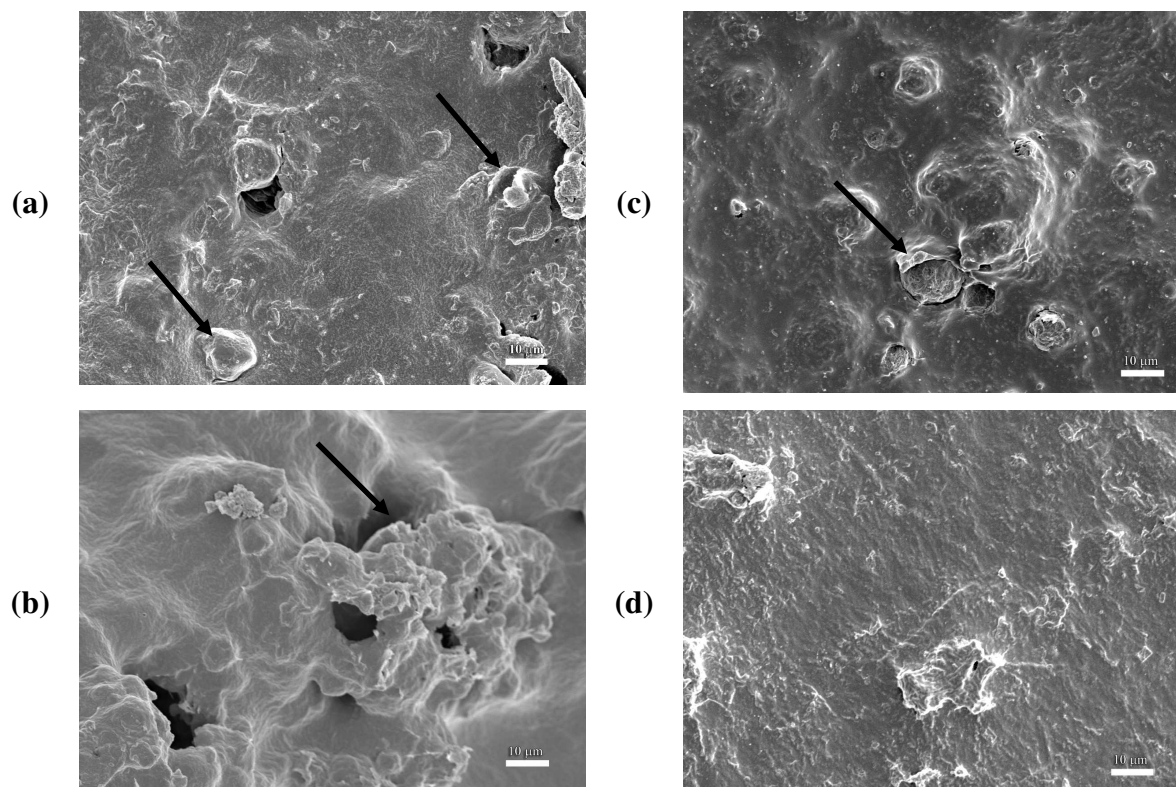


Figura 5.15. Micrografias da superfície dos filmes compostos produzidos com as formulações 1 (a), 2 (b), 3 (c) e 4 (d) selecionadas pelo planejamento experimental. Barra da escala = 10 µm. Setas indicam componente lipídico aglomerado.

Formulação 1 = 2,50% FM; 2,82% GLI; 0,10:0,90% CAE; Formulação 2 = 2,50% FM; 2,61% GLI; 0,38:0,62% CAE; Formulação 3 = 3,50% FM; 1,00% GLI; 0,40:0,60% CAE; Formulação 4 = 3,00% FM; 1,50% GLI; 0,20:0,80% CAE.

A formulação 4 promoveu filmes com superfície mais densa e regular, com lipídios bem distribuídos, sem rachaduras e poros (Figura 5.15 (d)), o que contribuiu para que as propriedades de barreira desta película fossem satisfatórias (Tabela 5.55). A seção

transversal também apresentou estrutura densa e coesa, com boa distribuição de lipídios (Tabela 5.16 (d)). Segundo Tápia-Blácido (2006), características como as observadas nos filmes da formulação 4 também resultam em filmes com maior elongação, o que foi verificado neste estudo (Tabela 5.57).

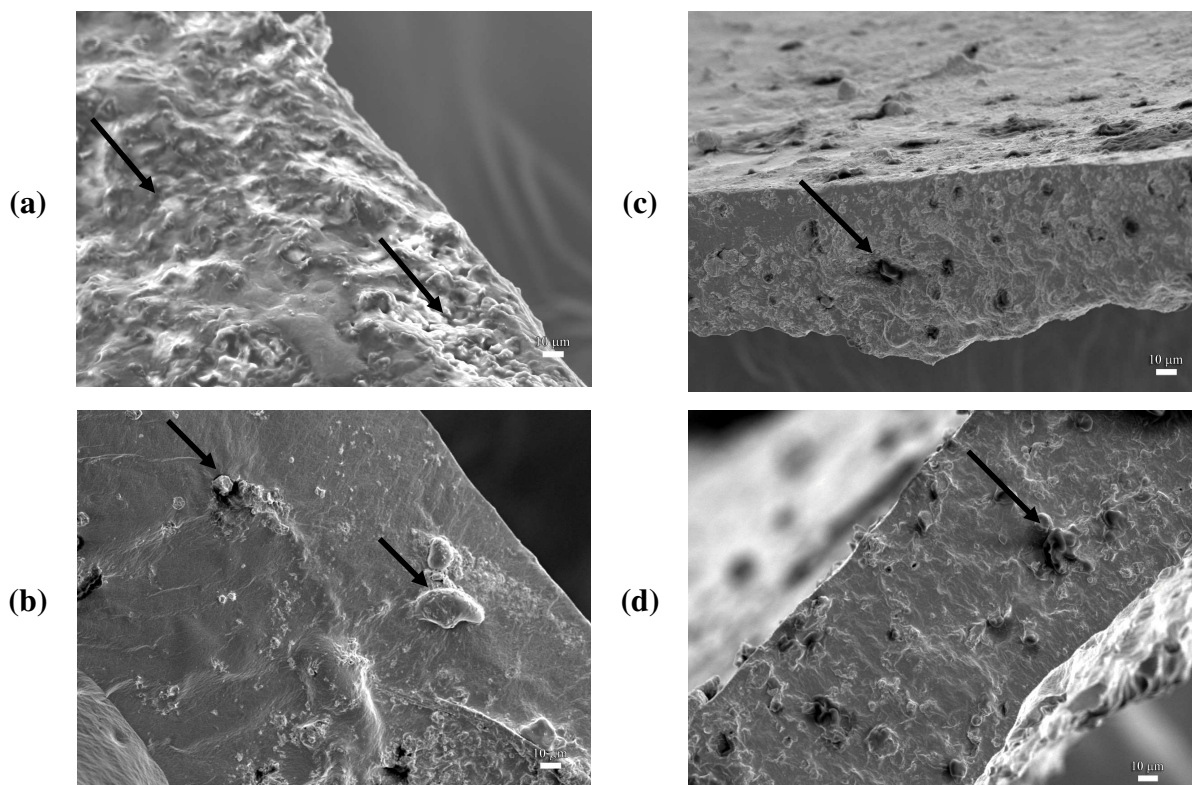


Figura 5.16. Micrografias da seção transversal dos filmes compostos produzidos com as formulações 1 (a), 2 (b), 3 (c) e 4 (d) selecionadas pelo planejamento experimental. Barra da escala = 10 µm. Setas indicam componente lipídico aglomerado.

Formulação 1 = 2,50% FM; 2,82% GLI; 0,10:0,90% CAE; Formulação 2 = 2,50% FM; 2,61% GLI; 0,38:0,62% CAE; Formulação 3 = 3,50% FM; 1,00% GLI; 0,40:0,60% CAE; Formulação 4 = 3,00% FM; 1,50% GLI; 0,20:0,80% CAE.

Auras, Arroyo e Selke (2009) relataram que a microestrutura de filmes de fécula de mandioca, glicerol e cera de abelha apresentou gotas de material lipídico na superfície da película, sendo menos homogênea que os filmes sem adição de cera. Os autores também observaram que a adição de glicerol promoveu uma rede polimérica mais compacta sem poros ou rachaduras. Bonilla et al. (2011) verificaram que filmes de quitosana com óleo

essencial de manjerição apresentaram interrupções na matriz polimérica devido às gotículas lipídicas, uma vez que o maior contato molecular entre o polissacarídeo e os compostos lipídicos pode enfraquecer as forças de agregação da cadeia polimérica, tornando a matriz menos densa.

Jiménez et al. (2010) observaram que a adição de ácido esteárico ou oléico em filmes de hidroxipropil metilcelulose não promoveu estrutura em camadas como verificado para películas com ácido láurico, mirístico e palmítico. Segundo os autores, os filmes com ácido esteárico ou oléico apresentaram lipídios bem distribuídos na matriz polimérica e superfície homogênea. Kokoszka et al. (2010) verificaram que os filmes de proteínas do soro de leite preparados com óleo de canola mostraram descontinuidades estruturais, devido à imiscibilidade dos componentes. O fato de não usarem emulsificante causa uma maior desestabilização da emulsão durante a secagem, favorecendo a migração do óleo para a superfície, o que tende a formar uma película tipo bicamada.

5.6.6. Formulação escolhida para o estudo de vida útil de maçã minimamente processada

Com os resultados obtidos nos ensaios de validação e caracterização das formulações otimizadas no planejamento experimental 2³, a formulação 4, composta por 3% (p/p) de fécula de mandioca, 1,5% (p/p) de glicerol, 0,2% (p/p) de cera de carnaúba e 0,8% (p/p) de ácido esteárico foi a escolhida. Esta formulação apresentou coberturas com boas propriedades de barreira, boa estabilidade e distribuição de lipídios na emulsão, filmes com propriedades ópticas, mecânicas, térmicas, físicas e estruturais satisfatórias, adequadas para o uso como coberturas.

5.7. Estudo de vida útil de fatias de maçã com cobertura

Após a seleção da formulação de cobertura à base de fécula de mandioca, glicerol, cera de carnaúba e ácido esteárico, foi realizado o estudo de vida útil de fatias de maçã tratadas com agentes antioxidantes e coberturas comestíveis. Os tratamentos utilizados em fatias de maçã ‘Gala’ foram: Controle (amostras apenas sanitizadas); ACAA (amostras tratadas com 1% de ácido cítrico e 1,5% de ácido ascórbico); FM (amostras tratadas com agentes antioxidantes e cobertura à base de fécula de mandioca e glicerol) e FMC (amostras tratadas com agentes antioxidantes e cobertura de fécula elaborada com a formulação 4).

Nesta etapa foram realizadas análises periódicas de taxa respiratória, perda de peso, propriedades mecânicas, cor, sólidos solúveis totais, pH, acidez total titulável, vitamina C, atividade de água, umidade, estrutura celular, crescimento microbiano, aceitação sensorial e composição gasosa da embalagem. O tempo de armazenagem e as concentrações dos ácidos cítrico e ascórbico foram definidos com base no estudo desenvolvido por Santos, Chiumarelli e Hubinger (2010) em maçãs minimamente processadas. A vida útil das fatias de maçã foi definida através da avaliação sensorial e do crescimento microbiano nas amostras.

5.7.1. Composição gasosa da embalagem

A Figura 5.17 mostra a composição gasosa das embalagens com fatias de maçã, submetidas à tratamentos com agentes antioxidantes e coberturas à base de fécula de mandioca com e sem adição de cera de carnaúba e ácido esteárico, durante 12 dias de estocagem a 5 °C.

A análise da composição gasosa foi realizada para verificar se o sistema de embalagem, utilizado somente para a apresentação das amostras, modificaria a atmosfera ao redor do produto.

Houve pequenas mudanças na concentração de oxigênio (O₂) e dióxido de carbono (CO₂), mas estas alterações não promoveram uma atmosfera modificada passiva. A composição da atmosfera interna das embalagens foi próxima à do ar, com a concentração de CO₂ entre 0,2 e 0,7% e a concentração de O₂ entre 20 e 21% em todas as bandejas ao longo do armazenamento. Estes resultados indicam que o sistema de embalagem utilizado (bandejas de poliestireno expandido envolvidas com filme PVC esticável perfurado) não interagiu com o produto para a formação de uma atmosfera com baixos níveis de O₂ e altos níveis de CO₂. Segundo Floros e Matsos (2005), a composição gasosa de uma embalagem com atmosfera modificada apropriada para fatias de maçã deve ser de 10-12% O₂ e 8-11% CO₂.

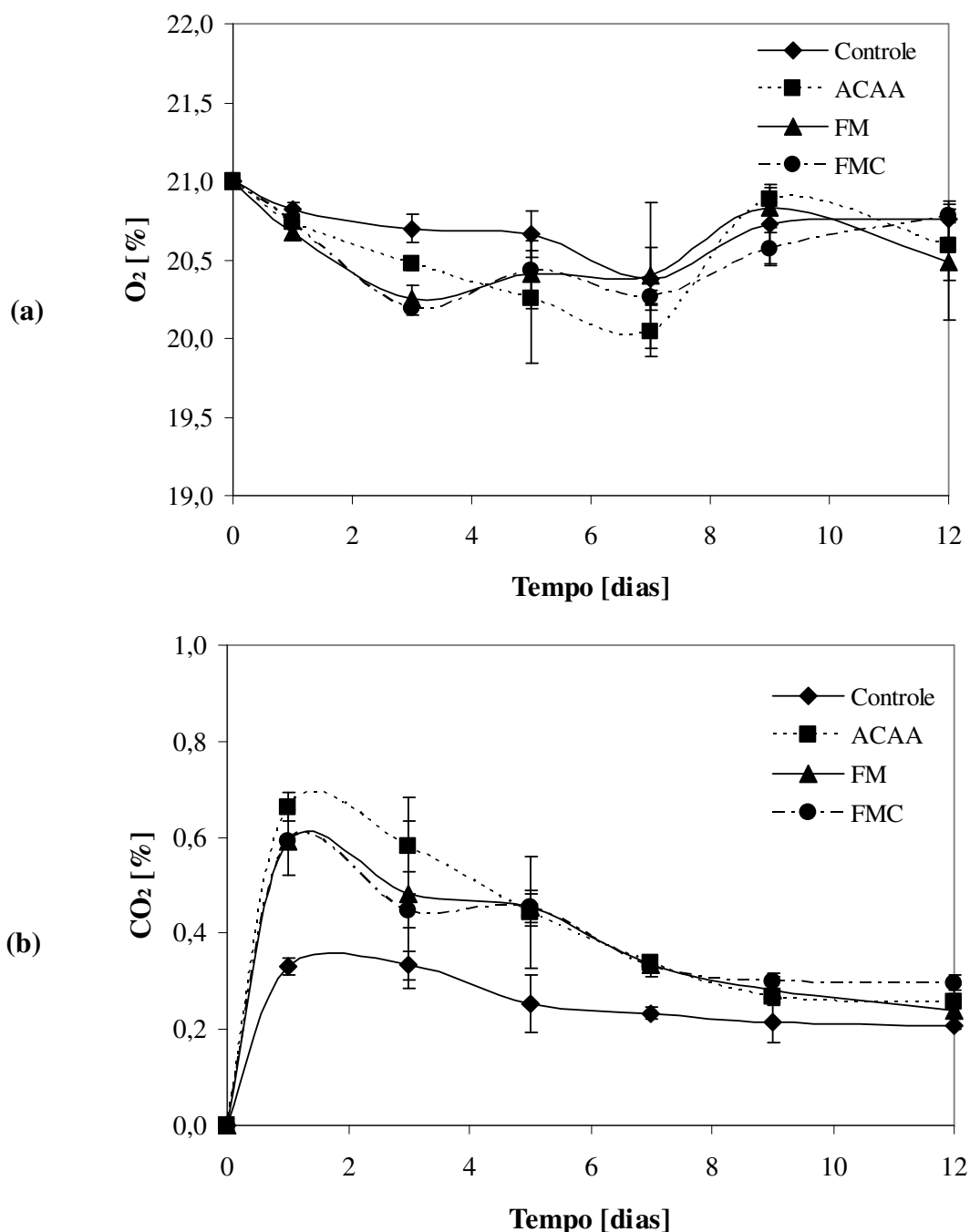


Figura 5.17. Concentração de O₂ (a) e CO₂ (b) em embalagens contendo fatias de maçã submetidas a diferentes tratamentos durante 12 dias de estocagem a 5 °C. Controle: amostras apenas sanitizadas; ACAA: tratamento com agentes antioxidantes; FM: tratamento com agentes antioxidantes e cobertura de fécula de mandioca; FMC: tratamento com agentes antioxidantes e cobertura de fécula contendo lipídios. Barras representam o desvio padrão das amostras.

Na Figura 5.17 (b), pode-se observar um pico máximo no teor de CO₂ no 1º dia de estocagem, sendo mais pronunciado para as amostras com tratamentos antioxidantes e coberturas. Este pico pode ser atribuído ao estresse causado pelo processamento mínimo nas operações de descascamento e corte, além do maior manuseio para aplicação dos tratamentos para preservação das amostras. Este pico também foi observado em maçãs minimamente processadas recobertas com películas de alginato de sódio e fécula de mandioca (FONTES, 2005) e fatias de manga tratadas com ácido cítrico e coberturas de fécula de mandioca e alginato de sódio (CHIUMARELLI et al., 2011).

Em muitos casos, a modificação da atmosfera interna de embalagens de produtos minimamente processados pode ter efeito benéfico, reduzindo a atividade metabólica e estendendo sua vida útil (FLOROS; MATSOS, 2005). Entretanto, neste trabalho, o objetivo foi o estudo do efeito das coberturas utilizadas sobre os parâmetros de qualidade de fatias de maçãs ‘Gala’, e a modificação de atmosfera poderia mascarar a real eficiência das películas.

5.7.2. Taxa de respiração

A respiração dos tecidos vegetais continua após a colheita e causa indesejáveis mudanças fisiológicas, químicas/bioquímicas e físicas em frutas e hortaliças. O uso de coberturas comestíveis pode reduzir a taxa de respiração, o que proporciona uma diminuição na atividade metabólica, retardando a deterioração do produto e aumentando sua vida útil (ROJAS-GRAU; TAPIA; MARTÍN-BELLOSO, 2008; QI et al., 2011).

A Figura 5.18 mostra as taxas de respiração de fatias de maçã submetidas à tratamentos com agentes antioxidantes e coberturas à base de fécula de mandioca com e sem adição de cera de carnaúba e ácido esteárico, durante 12 dias de estocagem a 5 °C. Maior produção de CO₂ foi verificada para todas as amostras logo após o processamento mínimo, o que pode estar relacionado ao estresse causado pelo descascamento e corte dos tecidos. Comportamento semelhante também foi observado por Ribeiro et al. (2007), Fontes et al. (2008), Chiumarelli et al. (2011) e Ferrari et al. (2011) em trabalhos com morangos, fatias de maçã e de manga, e cubos de melão, respectivamente.

Coberturas à base de polissacarídeos são boas barreiras às trocas gasosas. Porém, sua natureza hidrofílica reduz a eficiência desta barreira. A taxa respiratória das fatias de

maçã do tratamento controle foi a mais elevada do início da estocagem até o 5º dia. Amostras com cobertura de fécula de mandioca sem componentes lipídicos (FM) apresentaram reduzida atividade respiratória até o 5º dia de estocagem, quando não foram mais encontradas diferenças estatisticamente significativas do tratamento controle. Amostras tratadas com ácido cítrico e ascórbico (ACAA) não apresentaram diferenças estatisticamente significativas das fatias com o tratamento FM em relação à taxa respiratória durante toda a estocagem.

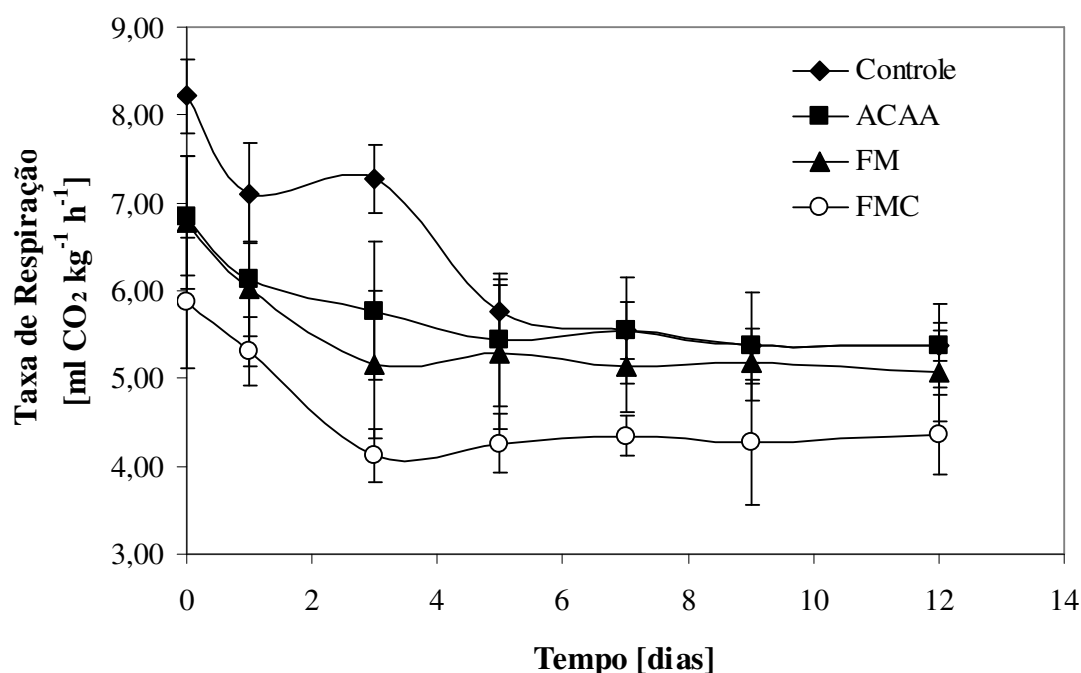


Figura 5.18. Taxa de respiração de fatias de maçã ($\text{ml CO}_2 \text{ kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$) submetidas a diferentes tratamentos durante 12 dias de estocagem a 5 °C. Controle: amostras apenas sanitizadas; ACAA: tratamento com agentes antioxidantes; FM: tratamento com agentes antioxidantes e cobertura de fécula de mandioca; FMC: tratamento com agentes antioxidantes e cobertura de fécula contendo lipídios. Barras representam o desvio padrão das amostras.

Fatias de maçã com cobertura de fécula de mandioca, glicerol, cera de carnaúba e ácido graxo (FMC) apresentaram menores valores de taxa respiratória ao longo da estocagem. A cera de carnaúba e o ácido esteárico tornam a cobertura mais hidrofóbica, reduzindo a difusão de água na película e, conseqüentemente, a difusão de O_2 , o que diminui a quantidade do gás disponível para a respiração. Chauhan et al. (2011) observaram

comportamento semelhante em fatias de maçã com cobertura de gel de aloe vera e resina laca. Segundo os autores, o aumento da insolubilidade em água da cobertura promovida pela resina e as boas propriedades de barreira ao oxigênio do gel de aloe vera promoveram uma atmosfera modificada dentro dos tecidos, o que reduziu as atividades metabólicas. Fatias de maçã com cobertura à base de alginato e óleos essenciais de canela, capim-limão e cravo apresentaram taxas respiratórias inferiores às amostras sem cobertura (RAYBAUDI-MASSILIA et al., 2008).

Sánchez-González et al. (2011) estudou o efeito de coberturas à base de quitosana e hidroxipropil metilcelulose, com e sem adição de óleo de bergamota em uvas de mesa. Coberturas de quitosana contendo óleo de bergamota inibiram o consumo de O_2 e a liberação de CO_2 durante o armazenamento de 22 dias. Porém, as películas de HPMC reduziram as taxas de respiração apenas durante os primeiros oito dias de armazenamento, comportamento que foi atribuído à hidratação progressiva do filme com a subsequente perda do efeito da barreira de gás. Vargas et al. (2006) também verificaram que morangos com coberturas à base de quitosana (%) e ácido oléico (1%) obtiveram menores taxas respiratórias que as amostras com cobertura e sem adição de lipídios durante estocagem de 9 dias a 5 °C.

5.7.3. Perda de peso

A perda de peso em frutas e hortaliças reflete a perda de água e a degradação do produto durante a estocagem. A perda de água é um fator que afeta a qualidade de produtos minimamente processados, pois está relacionada à perda de firmeza e aparência, o que pode levar à rejeição dos consumidores.

A perda de peso de fatias de maçã submetidas a diferentes tratamentos em função do tempo de armazenagem de 12 dias a 5 °C é apresentada na Figura 5.19. A perda de peso de todas as amostras aumentou ao longo do tempo de armazenamento ($p < 0,05$). As fatias apenas sanitizadas (controle) apresentaram a maior perda de peso ao longo da estocagem em relação ao demais tratamentos ($p < 0,05$), alcançando valores próximos a 2,5% no 12º dia.

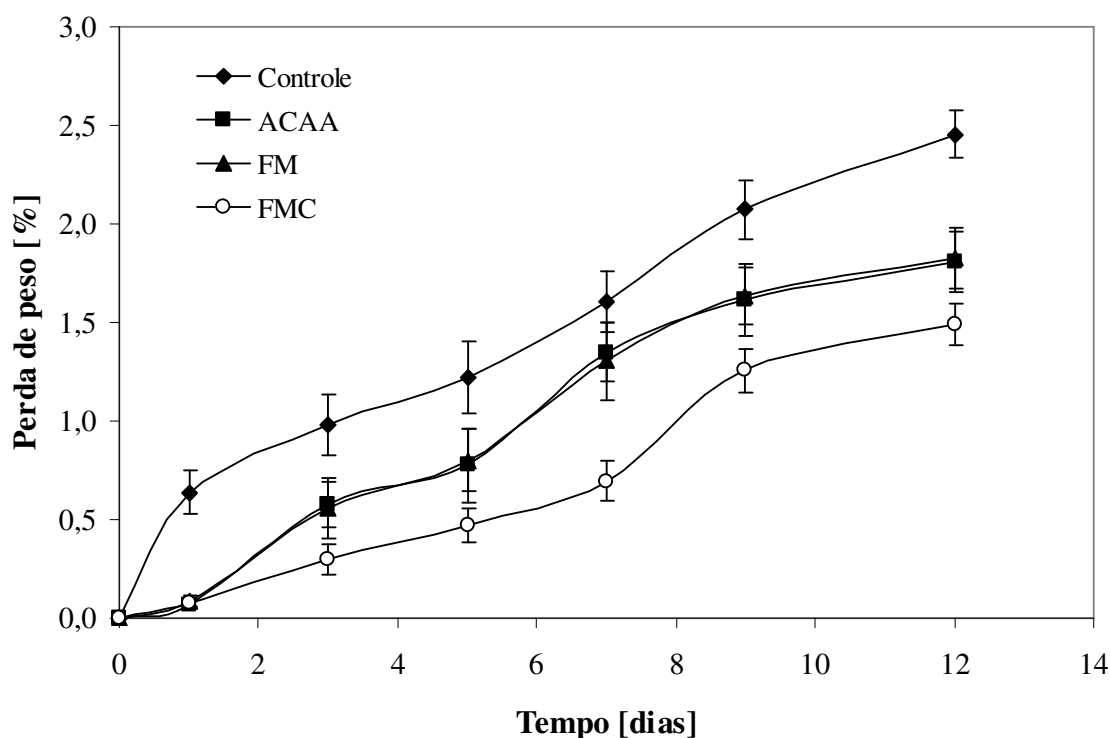


Figura 5.19. Perda de peso de fatias de maçã submetidas a diferentes tratamentos durante 12 dias de estocagem a 5 °C. Controle: amostras apenas sanitizadas; ACAA: tratamento com agentes antioxidantes; FM: tratamento com agentes antioxidantes e cobertura de fécula de mandioca; FMC: tratamento com agentes antioxidantes e cobertura de fécula contendo lipídios. Barras representam o desvio padrão das amostras.

O tratamento com agentes antioxidantes e a aplicação de coberturas comestíveis promoveram redução da perda de peso das fatias de maçã. Amostras tratadas apenas com ácidos cítrico e ascórbico (ACAA) e fatias com agentes antioxidantes e cobertura de fécula de mandioca sem lipídios (FM) não apresentaram diferenças estatisticamente significativas em relação à perda de peso ao longo da armazenagem. Porém, as porcentagens de perda de peso destes tratamentos foram inferiores à da amostra controle, exceto no 7º dia. Fatias de maçã com agentes antioxidantes e cobertura contendo cera de carnaúba e ácido esteárico (FMC) apresentaram a menor perda de peso ao longo da estocagem ($p < 0,05$), alcançando valores inferiores a 1,5% no 12º dia.

O tratamento controle, que apresentou maiores valores de taxa de respiração ao longo da estocagem (Figura 5.18), também apresentou maior perda de peso que os demais tratamentos. Os tratamentos aplicados às fatias de maçã (ACAA, FM e FMC) reduziram a taxa respiratória no início da armazenagem, o que refletiu em menores atividades metabólicas e transpiração, diminuindo também a perda de peso. O tratamento FMC se mostrou eficaz como barreira aos gases e ao vapor de água, já que suas amostras apresentaram as menores taxas respiratórias e perdas de peso.

Ribeiro et al. (2007) e Vargas et al. (2008) afirmaram que as coberturas à base de polissacarídeos possuem alta permeabilidade ao vapor de água, não evitando apropriadamente a perda de peso das amostras, apesar da redução da taxa de respiração das mesmas. Contudo, o efeito benéfico deste tipo de cobertura sobre a perda de peso de produtos minimamente processados foi observado em diversas pesquisas. Bierhals, Chiumarelli e Hubinger (2011) verificaram que rodela de abacaxi com cobertura de fécula de mandioca, com e sem lactato de cálcio, apresentaram menores perdas de peso em relação à amostra controle no fim da vida útil do produto. Chien, Sheu e Yang (2007) observaram que a perda de peso foi reduzida em fatias de manga com coberturas de quitosana durante sete dias de armazenamento a 6 °C. Bico et al. (2009) verificaram a eficácia da cobertura de carragena contra a perda de peso de bananas minimamente processadas durante 5 dias de armazenamento a 5 °C e 55% RH. Este comportamento também foi relatado por Maftoonazad, Ramaswamy e Marcotte (2008) em pêssegos com coberturas à base de alginato de sódio ou de metilcelulose ao longo de 24 dias a 15 °C.

A adição de componentes hidrofóbicos, como óleos essenciais, ácidos graxos e ceras naturais e sintéticas, visam aumentar a resistência da cobertura ao vapor de água. Como observado neste trabalho, Navarro-Tarazaga, Massa e Pérez-Gago (2011) também verificaram que a perda de peso de ameixas com cobertura de hidroxipropil metilcelulose contendo cera de abelha foi inferior a das amostras com cobertura sem lipídio. Segundo Sánchez-González et al. (2011), a adição de óleo essencial de bergamota em coberturas à base de quitosana melhorou as propriedades de barreira ao vapor de água da película, reduzindo significativamente a perda de peso de uvas de mesa. Pérez-Gago, Rojas e Del Rio (2002) e Valencia-Chamorro et al. (2010) reportaram que coberturas de hidroxipropil metilcelulose com diferentes tipos de lipídios (cera de abelha, cera de carnaúba ou resina

laca) reduziram a perda de peso de tangerinas inteiras. Wong et al. (1994) observaram que coberturas bicamada à base de polissacarídeos (pectina, celulose e alginato) e lipídios reduziu a perda de água de fatias de maçã entre 12 a 14 vezes durante o armazenamento quando comparado à perda de água sofrida por fatias de maçã sem cobertura em condições de armazenamento similar.

5.7.4. Propriedades mecânicas

A textura é um dos atributos de qualidade mais importantes em frutos e tem grande influência na aceitação por parte do consumidor (OLIVAS; BARBOSA-CÁNOVAS, 2005). Vários testes podem ser usados para determinar as mudanças de textura em alimentos, tais como a análise de perfil de textura (TPA), e ensaios de compressão e punção. As propriedades mecânicas dos frutos são determinadas pela composição da parede celular, turgor e anatomia das células, pelo conteúdo de água, nível de maturação, variedade e, também, condições de processo.

Qi et al. (2011) afirmaram que uma consequência indesejável do processamento mínimo é o amolecimento do produto. O estresse sofrido pelo tecido vegetal resulta em uma perda de firmeza, principalmente devido à hidrólise enzimática de substâncias pécticas da parede celular e a ação de enzimas pectinolíticas, a diminuição da cristalinidade da celulose e do afinamento das paredes celulares.

5.7.4.1. Compressão

A Figura 5.20 mostra a tensão e a deformação na ruptura de fatias de maçã durante o armazenamento de 12 dias a 5 °C. A heterogeneidade da matéria-prima e uma falta de uniformidade na estrutura interna de materiais biológicos provavelmente resultaram em desvios relativamente grandes nas medidas das propriedades mecânicas.

O uso de ácido cítrico, ácido ascórbico e coberturas de fécula de mandioca, com e sem cera de carnaúba e ácido esteárico, não alterou as propriedades mecânicas das fatias de maçã no início da estocagem. Tensões na ruptura semelhantes entre amostras tratadas e não tratadas foram observados no início do armazenamento (Figura 5.20 (a)). Os valores de tensão na ruptura diminuíram durante o armazenamento para todos os tratamentos (Figura 5.20 (a)), possivelmente devido à perda de água, ao processo de senescência e à ação de

poligalacturonase na solubilização e despolimerização de substratos pécticos (TOIVONEN; BRUMMELL, 2008). Já os valores de deformação na ruptura aumentaram durante a estocagem para todos os tratamentos, indicando o amolecimento do produto (Figura 5.20 (b)).

As fatias de maçã submetidas a diferentes tratamentos não apresentaram diferenças estatisticamente significativas em relação à tensão na ruptura até o 5º dia de armazenamento. Após este período, as amostras controle, com agentes antioxidantes (ACAA) e cobertura de fécula de mandioca sem lipídios (FM) mostraram grande perda de firmeza e não apresentaram diferenças significativas entre si. Amostras com cobertura de fécula de mandioca e lipídios (FMC) apresentaram uma manutenção da tensão e da deformação na ruptura a partir do dia 5, provavelmente devido à menor perda de água das fatias de maçã (Figura 5.19) e menor taxa de respiração (Figura 5.18), o que pode ter retardado o processo de senescência do produto.

Segundo Maftoonazad, Ramaswamy e Marcotte (2008), as atividades da pectinesterase e poligalacturonase causam a degradação dos componentes responsáveis pela rigidez estrutural do tecido vegetal. A atividade destas enzimas é reduzida quando o produto é armazenado em ambientes com menor concentração de O_2 , o que implica na manutenção das propriedades mecânicas de frutas e vegetais. Esse comportamento foi observado no tratamento FMC, que apresentou menores taxas respiratórias durante a estocagem, indicando que houve menor quantidade de oxigênio disponível para as atividades metabólicas das fatias de maçã, resultando na manutenção da tensão e da deformação na ruptura.

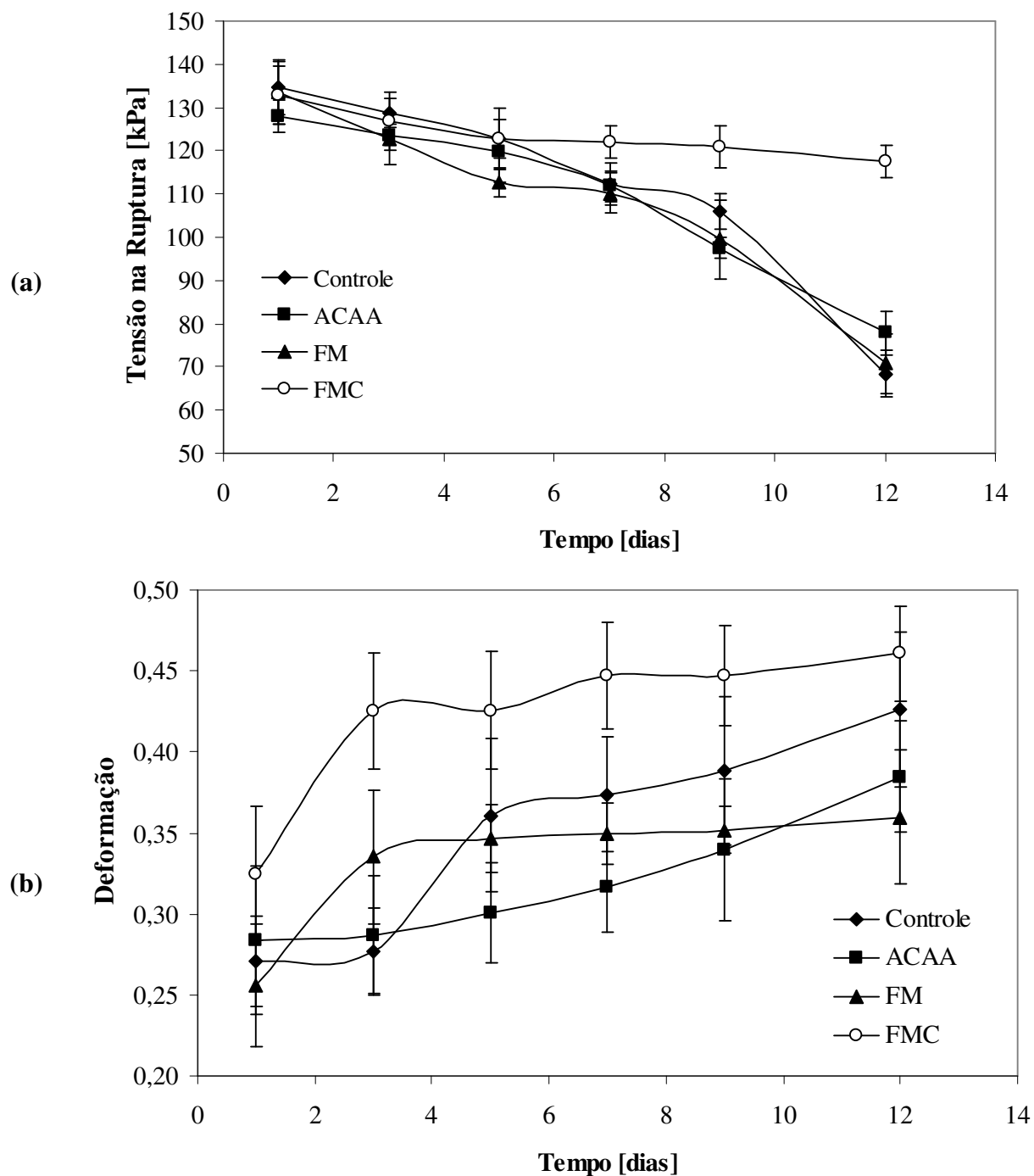


Figura 5.20. Tensão (a) e deformação (b) na ruptura de fatias de maçã submetidas a diferentes tratamentos durante 12 dias de estocagem a 5 °C. Controle: amostras apenas sanitizadas; ACAA: tratamento com agentes antioxidantes; FM: tratamento com agentes antioxidantes e cobertura de fécula de mandioca; FMC: tratamento com agentes antioxidantes e cobertura de fécula contendo lipídios. Barras representam o desvio padrão das amostras.

Bierhals, Chiumarelli e Hubinger (2011) relataram que rodela de abacaxi com cobertura de fécula de mandioca, com e sem adição de lactato de cálcio, apresentaram maiores valores de tensão na ruptura ao final da vida útil em comparação às amostras controle. Chiumarelli et al. (2010) também observaram que fatias de manga com ácido cítrico e coberturas de fécula de mandioca apresentaram maiores tensões ao final da estocagem. Entretanto, Sothornvit e Rodsamran (2008) observaram que fatias de manga com cobertura à base de purê de manga apresentaram maior perda de textura em relação ao tratamento sem película, fato atribuído à difusão de água do filme hidrofílico para a fruta, o que aceleraria as reações de deterioração do produto. Garcia (2009) e Ribeiro et al. (2007) verificaram que coberturas de fécula de mandioca e amido de milho, respectivamente, aplicadas em morangos minimamente processados não promoveram manutenção das propriedades mecânicas, resultando em baixos valores de tensão na ruptura ao longo da estocagem, semelhantes às da amostra controle.

Para melhorar a barreira à umidade de filmes e coberturas à base de polissacarídeos, evitando a redução das propriedades mecânicas, Sothornvit e Rodsamran (2008) recomendaram o uso de lipídios, tornando as películas mais hidrofóbicas. Rojas-Grau, Tapia e Martín-Belloso (2008) observaram que coberturas à base de polissacarídeos com adição de óleo de girassol mantiveram as propriedades de fatias de maçã, uma vez que a deterioração da textura está associada à perda de água e estas coberturas se mostraram eficientes no controle da perda de umidade, comportamento também verificado neste estudo.

5.7.4.2. Punção

Os valores de força máxima de penetração, ou firmeza, diminuíram durante o armazenamento para todos os tratamentos (Figura 5.21), comportamento também verificado para a tensão na ruptura. A perda de água, que reduz o turgor das células, e a ação das enzimas sobre substratos pécnicos promovem o amolecimento dos tecidos vegetais, refletindo na redução da força máxima de penetração ao longo do tempo de estocagem.

Devido aos grandes desvios, não houve diferenças estatisticamente significativas entre os tratamentos até o 7º dia de armazenamento em relação à força máxima de

penetração. A partir do 9º dia de armazenamento, as amostras com coberturas (FM e FMC) apresentaram maiores valores de força de penetração em comparação às amostras controle. O tratamento FMC promoveu uma maior manutenção da textura, resultando em maiores valores de força máxima de penetração ao final da estocagem ($p < 0,05$). Assim como observado para a tensão na ruptura, a força máxima de penetração foi maior para o tratamento que apresentou menor perda de peso e menor taxa de respiração ao longo do tempo de estocagem. Qi et al. (2011) observaram comportamento semelhante de fatias de maçã sem coberturas aos obtidos neste estudo. Coberturas à base de quitosana retardaram o amolecimento das fatias de maçã durante o armazenamento.

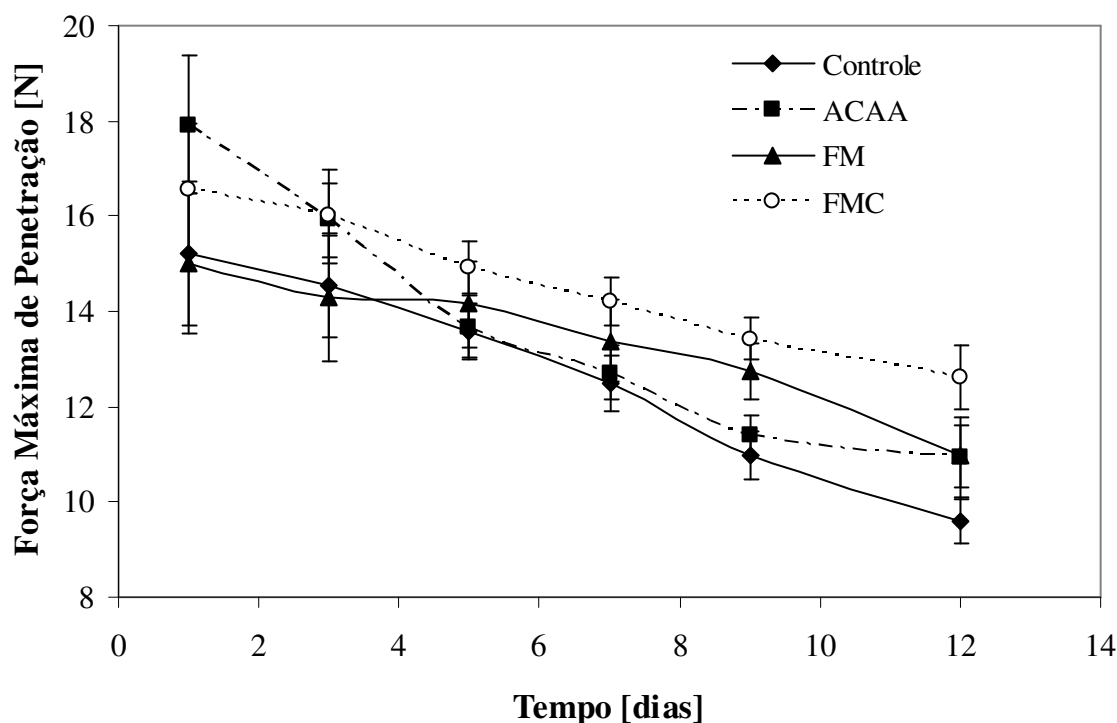


Figura 5.21. Força máxima de penetração de fatias de maçã submetidas a diferentes tratamentos durante 12 dias de estocagem a 5 °C. Controle: amostras apenas sanitizadas; ACAA: tratamento com agentes antioxidantes; FM: tratamento com agentes antioxidantes e cobertura de fécula de mandioca; FMC: tratamento com agentes antioxidantes e cobertura de fécula contendo lipídios. Barras representam o desvio padrão das amostras.

Vários autores observaram efeitos benéficos do uso de coberturas na firmeza de produtos minimamente processados. Segundo Garcia (2009), a manutenção dos valores de

força máxima de penetração, observada em morangos com cobertura de fécula de mandioca (3% p/v), é resultado da redução da atividade metabólica, reflexo das menores taxas de respiração, e da menor perda de água das amostras. Lee et al. (2003) verificaram maiores valores de força máxima de penetração e maior manutenção da firmeza de fatias de maçã com coberturas à base de concentrado protéico de soro (5% p/v) e agentes antioxidantes (ácidos cítrico, ascórbico e oxálico) durante a estocagem de 14 dias à 3 °C. Oms-Oliu, Soliva-Fortuny e Martín-Belloso (2008a) relataram que a firmeza de melão ‘Piel de Sapo’ minimamente processado foi mantida com o uso de coberturas de gelana (0,5% p/v), alginato (2% p/v) e pectina (2% p/v) durante a estocagem de 15 dias a 4 °C. De acordo com Rößle et al. (2011), coberturas de alginato de sódio (1% p/v) contendo oligofrutose e inulina foram eficientes na manutenção da firmeza de fatias de maçã durante 14 dias a 4 °C.

Tapia et al. (2008) observaram que cilindros de mamão com cobertura de alginato (2% p/v) ou gelana (0,5% p/v) contendo óleo de girassol (0,025% v/v) apresentaram maior manutenção da firmeza durante 8 dias de estocagem a 4 °C, provavelmente devido à redução da perda de água do produto. Este efeito também foi verificado por Vargas et al. (2006) em morangos com cobertura de quitosana (1% p/v) e ácido oléico (1% v/v), os quais apresentaram menores perdas de firmeza ao longo da estocagem de 10 dias a 4 °C.

5.7.5. Cor

Segundo Olivas e Barbosa-Cánovas (2005), o efeito das coberturas comestíveis sobre a cor de produtos minimamente processados é um parâmetro importante, pois a cor se relaciona diretamente com a percepção de qualidade pelo consumidor. Os parâmetros de cor foram determinados em escala CIELab* e expressos em termos de luminosidade (L^*), coordenadas de cromaticidade a^* e b^* , croma (C^*) e tom ou ângulo de hue (H^*).

A luminosidade indica o quão clara ou escura é uma amostra, sendo que valores de luminosidade próximos a zero representam amostras escuras ($L^* = 0$, preto) e valores próximos a cem, amostras claras ($L^* = 100$, branco). Assim, este parâmetro é um indicador do escurecimento enzimático do produto. A luminosidade L^* de fatias de maçãs submetidas a diferentes tratamentos durante a estocagem é apresentada na Figura 5.22.

O parâmetro L^* diminuiu para todos os tratamentos durante o armazenamento. Porém, esta redução foi estatisticamente significativa apenas para os tratamentos controle e

FM (agentes antioxidantes e cobertura de fécula sem lipídios). Os tratamentos ACAA e FMC foram eficientes para prevenir o escurecimento enzimático das fatias de maçã, mantendo os valores de L^* próximos aos obtidos no início da estocagem. Amostras com o tratamento FM, apesar da redução dos valores de luminosidade ao final da armazenagem em comparação com os valores iniciais, apresentaram valores superiores aos da amostra controle a partir do 7º dia de estocagem.

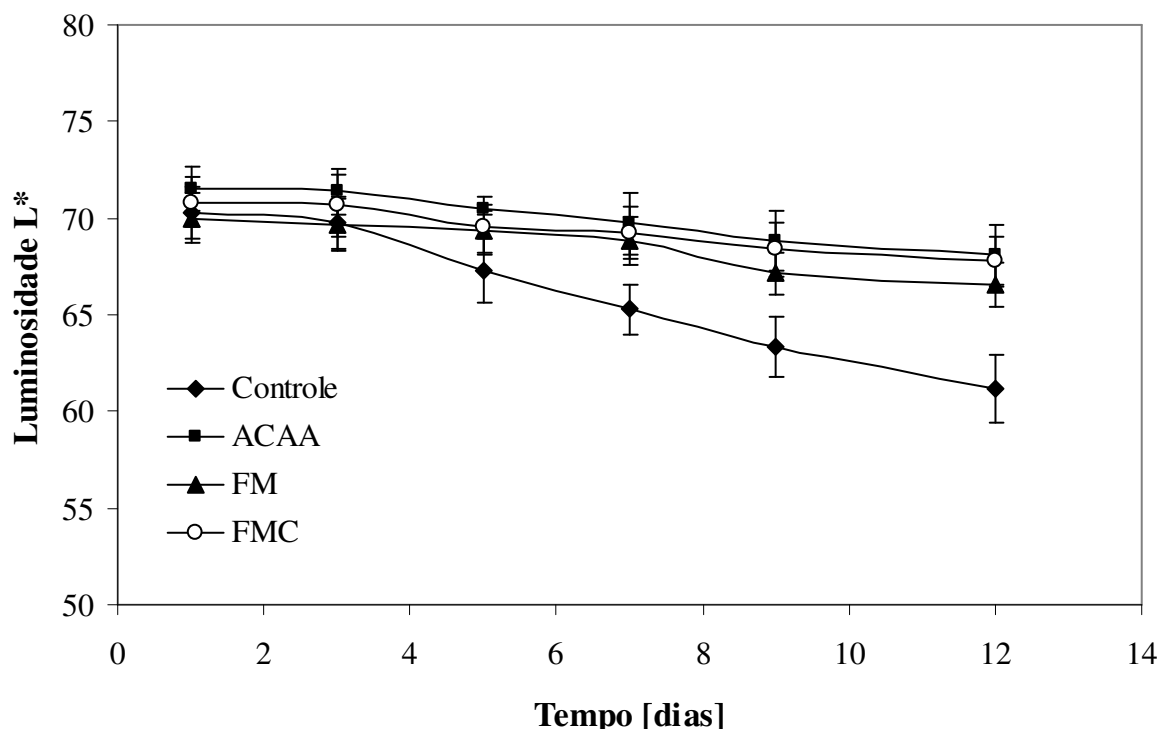


Figura 5.22. Luminosidade L^* de fatias de maçã submetidas a diferentes tratamentos durante 12 dias de estocagem a 5 °C. Controle: amostras apenas sanitizadas; ACAA: tratamento com agentes antioxidantes; FM: tratamento com agentes antioxidantes e cobertura de fécula de mandioca; FMC: tratamento com agentes antioxidantes e cobertura de fécula contendo lipídios. Barras representam o desvio padrão das amostras.

As fatias de maçã que receberam adição de ácido cítrico e ascórbico (ACAA, FM e FMC) apresentaram valores de L^* sem diferenças estatisticamente significativas do controle até o 5º dia de armazenamento. A partir deste dia, as amostras com agentes antioxidantes, com e sem coberturas, não apresentaram diferenças significativas entre si, mas valores de L^* superiores aos do controle. As amostras controle apresentaram os

menores valores de L^* no final do armazenamento, indicando que houve grande escurecimento enzimático.

Relacionando os resultados de luminosidade L^* e taxa de respiração obtidos, verificou-se que as fatias de maçã com os tratamentos ACAA, FM e FMC, que apresentaram menores taxas respiratórias durante a estocagem, apresentaram menor escurecimento. A ação dos ácidos cítrico e ascórbico foi eficiente na manutenção da luminosidade. Qi et al. (2011) também observaram comportamento semelhante em maçãs minimamente processadas com coberturas de quitosana. Segundo os autores, a cobertura de quitosana manteve a luminosidade das amostras durante 8 dias e o uso de ácidos cítrico e ascórbico aumentou o efeito inibitório ao escurecimento enzimático da cobertura.

Coberturas à base de polissacarídeos são boas barreiras a gases, diminuindo a taxa de respiração e, conseqüentemente, as atividades metabólicas. A associação de recobrimentos comestíveis e agentes antioxidantes é eficiente na redução do escurecimento em produtos minimamente processados. De acordo com Lee et al. (2003), o uso de coberturas de polissacarídeos e antioxidantes retardou o escurecimento e as mudanças de coloração em fatias de maçãs. Fontes et al. (2008) verificaram que coberturas de fécula de mandioca e solução conservadora (ácido ascórbico (1%), ácido cítrico (0,5%), cloreto de cálcio (0,25%) e cloreto de sódio (0,7%)) foram eficientes na preservação da luminosidade de fatias de maçãs durante todo o armazenamento. A utilização de ácido cítrico e cobertura de fécula de mandioca também foi eficiente na preservação da luminosidade de fatias de manga (CHIUMARELLI et al., 2011).

Pérez-Gago et al. (2003) relataram que a utilização de coberturas de proteína do soro com cera de abelha retardaram o escurecimento de fatias de maçã, fato não observado em amostras com cobertura protéica sem lipídios. No presente trabalho, também verificou-se que as amostras com o tratamento FM apresentaram valores de L^* ligeiramente inferiores às fatias com o tratamento FMC, porém, sem diferenças significativas.

As coordenadas de cromaticidade a^* e b^* , o croma C^* e o ângulo hue H^* são apresentados na Figura 5.23. Em relação às coordenadas de cromaticidade, $+a^*$ representa a coloração vermelha, $-a^*$, a verde, $+b^*$ representa a coloração amarela e $-b^*$, azul. O centro destas coordenadas é acromática e com o aumento dos valores de a^* e b^* , a saturação da

cor aumenta. Com as coordenadas de cromaticidade, pode-se calcular o croma C^* e o ângulo hue H^* , os quais representam a intensidade e a tonalidade da cor, respectivamente.

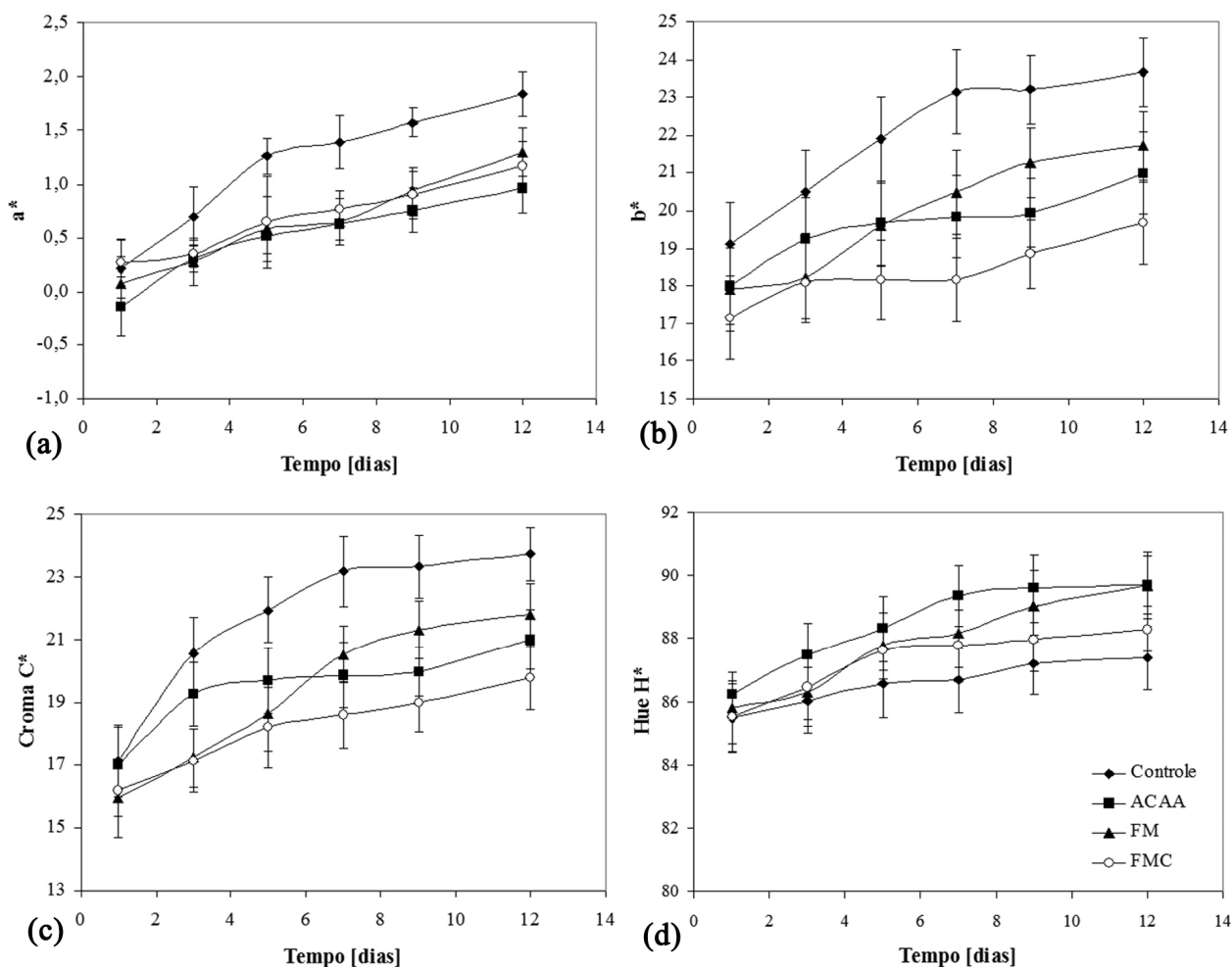


Figura 5.23. Coordenadas de cromaticidade a^* (a), b^* (b), croma C^* (c) e ângulo hue H^* (d) de fatias de maçã submetidas a diferentes tratamentos durante 12 dias de estocagem a 5 °C. Controle: amostras apenas sanitizadas; ACAA: tratamento com agentes antioxidantes; FM: tratamento com agentes antioxidantes e cobertura de fécula de mandioca; FMC: tratamento com agentes antioxidantes e cobertura de fécula contendo lipídios. Barras representam o desvio padrão das amostras.

A coordenada a^* aumentou significativamente ($p < 0,05$) para todos os tratamentos durante a estocagem, passando de uma coloração praticamente branca (a^* próximo de zero) para uma levemente rósea (Figura 5.23 (a)). Entretanto, este aumento foi mais acentuado

nas fatias do tratamento controle, cujo valor de a^* no final do armazenamento foi 85% maior que o inicial. Os demais tratamentos não diferiram estatisticamente entre si e apresentaram menores valores de a^* que o controle a partir do 7º dia de armazenamento. Segundo Rocha, Brochado e Morais (1998), o uso de ácido ascórbico em maçãs minimamente processadas assegura a manutenção da cor do produto.

Segundo Qi et al. (2011), o escurecimento enzimático de pedaços de maçã durante o armazenamento foi acompanhado por uma diminuição na luminosidade L^* e um aumento na coordenada a^* , comportamento também observado neste estudo. Os autores relataram que as amostras contendo ácido ascórbico, cloreto de cálcio e cobertura de quitosana mantiveram os valores de L^* e a^* durante 8 dias. Shon e Haque (2007) também verificaram que fatias de maçã com cobertura à base de soro de leite apresentaram menores valores de a^* durante a estocagem, reduzindo o escurecimento das amostras. Rojas-Grau et al. (2007) observaram que cilindros de maçãs com coberturas de alginato e purê de maçã com óleos essenciais de orégano, capim-limão e baunilha apresentaram menores valores de a^* durante estocagem de 21 dias em comparação com as amostras com cobertura sem lipídios.

O mesmo comportamento obtido para a coordenada a^* foi verificado para a coordenada b^* (Figura 5.23 (b)). Houve aumento do valor da coordenada durante a estocagem para todos os tratamentos, mas o aumento do tratamento controle foi estatisticamente superior ao dos demais a partir do dia 7. As amostras apresentaram, inicialmente, coloração amarelada que foi intensificada com o tempo de armazenamento, provavelmente também relacionada ao escurecimento enzimático sofrido pelas frutas.

A coloração original da polpa da maioria das variedades de maçã é creme ou amarelo claro. Assim, a variação da coordenada b^* é menor que a de L^* e a^* . Shon e Haque (2007) observaram que a variação da coordenada b^* em fatias de maçã com coberturas à base de soro de leite foi muito pequena e não significativa. Rojas-Grau et al. (2007) também verificaram este comportamento em maçãs minimamente processadas com coberturas de alginato e purê de maçã com óleos essenciais de orégano, capim-limão e baunilha.

O croma C^* seguiu a tendência apresentada pelas coordenadas a^* e b^* , aumentando durante a estocagem para todos os tratamentos, indicando que a coloração das fatias de maçã se intensificou ao longo do tempo (Figura 5.23 (c)). As amostras controle

apresentaram o maior aumento de C^* durante o armazenamento, enquanto as amostras com o tratamento FMC mostraram os menores valores.

O ângulo hue H^* também aumentou durante a estocagem para todos os tratamentos (Figura 5.23 (d)). Devido aos grandes desvios, não houve diferenças estatisticamente significativas entre os tratamentos ($p > 0,05$). A diferença entre os valores de H^* inicial e final não só representa uma diferença de cor absoluta, mas também mostra se a mudança resulta em coloração mais clara, pálida ou escura (OLIVAS; BARBOSA-CÁNOVAS, 2005). Assim, o aumento de H^* durante o tempo de armazenamento indica que as fatias de maçã apresentaram uma coloração final de tonalidade mais escura que a inicial.

A Figura 5.24 apresenta as fatias de maçãs submetidas a diferentes tratamentos durante a estocagem de 12 dias. Através da avaliação visual das amostras, foi possível verificar que a utilização de agentes antioxidantes reduziu eficientemente o escurecimento enzimático do produto. Esta ação dos antioxidantes, aliada às coberturas que promoveram diminuição da taxa respiratória e da perda de água resultou em manutenção dos parâmetros de cor das fatias de maçã.

O efeito de coberturas comestíveis na preservação dos parâmetros de cor de frutas e hortaliças minimamente processadas também foi observada por outros pesquisadores. De acordo com Chien, Sheu e Yang (2007), o uso de coberturas de quitosana em fatias de manga não alterou a cor original do fruto e também retardou o escurecimento. Villalobos-Carvajal et al. (2009) observaram que a aplicação de coberturas de hidroxipropil metilcelulose com surfactantes manteve a luminosidade, o croma e o ângulo hue de cenouras minimamente processadas. Vargas et al. (2009b) verificaram que coberturas de quitosana com ácido oléico reduziram as mudanças de cor em rodela de cenoura.

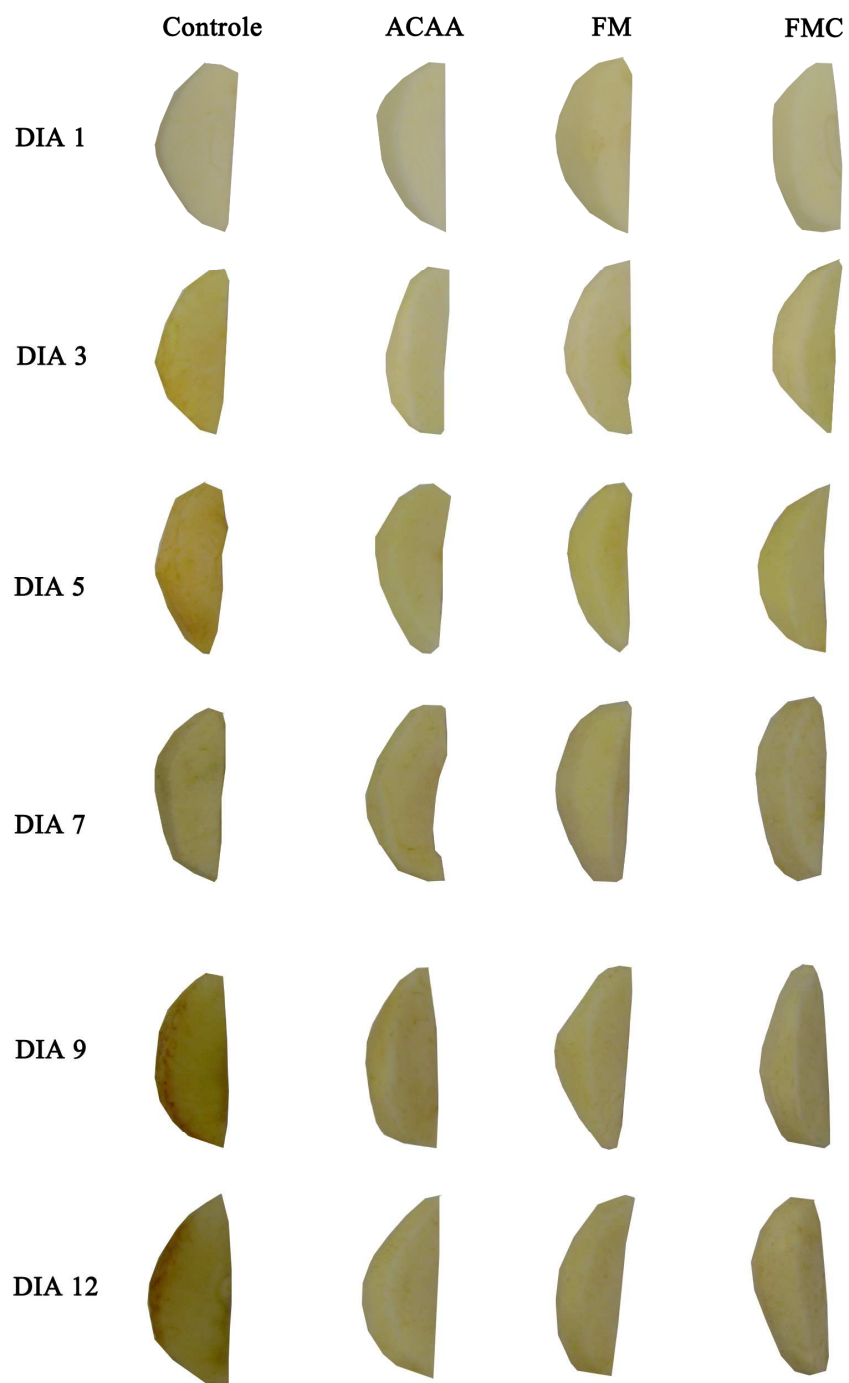


Figura 5.24. Fatias de maçã submetidas a diferentes tratamentos durante 12 dias de estocagem a 5 °C. Controle: amostras apenas sanitizadas; ACAA: tratamento com agentes antioxidantes; FM: tratamento com agentes antioxidantes e cobertura de fécula de mandioca; FMC: tratamento com agentes antioxidantes e cobertura de fécula contendo lipídios. Barras representam o desvio padrão das amostras.

5.7.6. pH, sólidos solúveis totais e acidez total titulável

O teor de ácido em frutas tende a diminuir com a maturação, assim como o conteúdo de açúcar (sólidos solúveis) aumenta. Essa relação implica também no aumento do pH do produto. A acidez em frutas pode ser medida por titulação direta do suco de frutas com hidróxido de sódio, enquanto o teor de sólidos solúveis pode ser determinado por refratometria. A perda de água nas frutas durante o armazenamento deve sempre ser considerada para a interpretação dos valores de acidez titulável e sólidos solúveis, pois a desidratação da amostra causa um aumento aparente na concentração de ambos os parâmetros mencionados que podem ser incorretamente interpretados como uma verdadeira mudança na quantidade de ácidos ou de açúcares presentes em frutas minimamente processadas (OLIVAS; BARBOSA-CÁNOVAS, 2005).

A Tabela 5.62 apresenta os valores de pH das fatias de maçã submetidas a diferentes tratamentos durante 12 dias de estocagem a 5 °C. O tratamento com agente antioxidantes reduziu o pH inicial das amostras ($p < 0,05$). Porém, apenas as amostras com ácido cítrico e ascórbico (ACAA) apresentaram valores menores de pH no 3º dia de estocagem. Villas Boas (2003) e Chiumarelli (2008) também observaram que a utilização de ácido cítrico em mangas minimamente processadas reduziu o pH inicial do produto. A partir do 5º dia, não houve diferenças estatisticamente significativas entre as amostras tratadas e a amostra controle. Porém, o tratamento FMC promoveu menores valores do parâmetro ao final da estocagem ($p < 0,05$), já que estas amostras apresentaram menor taxa respiratória, o que contribui para uma maturação mais lenta, mantendo os valores de pH baixos.

O pH de todas as amostras aumentou durante o armazenamento, apresentando uma variação média de 15% entre os valores no início e no final da estocagem. Durante o armazenamento, a atividade respiratória do produto continuou ocorrendo, consumindo ácidos orgânicos, o que eleva o pH da fruta. Este comportamento também foi observado em maçãs minimamente processadas tratadas com diferentes concentrações de cloreto de cálcio e de ácidos cítrico e ascórbico (ROCHA; BROCHADO; MORAIS, 1998), com cobertura de hidroxipropil metilcelulose e vitamina E (PARK et al., 2005) e com cobertura de cera de candelila e antioxidantes naturais (SAUCEDO-POMPA et al., 2007).

Tabela 5.62. pH (média e desvio padrão) de fatias de maçã submetidas a diferentes tratamentos durante 12 dias de estocagem a 5 °C.

Tempo [dias]	Tratamentos			
	Controle	ACAA	FM	FMC
1	3,73 ± 0,01 ^{aA}	3,64 ± 0,03 ^{bA}	3,65 ± 0,08 ^{abA}	3,63 ± 0,03 ^{bA}
3	3,78 ± 0,04 ^{aA}	3,66 ± 0,02 ^{bA}	3,76 ± 0,05 ^{aA}	3,80 ± 0,06 ^{aB}
5	3,95 ± 0,10 ^{aB}	3,98 ± 0,10 ^{aB}	4,00 ± 0,10 ^{aB}	4,03 ± 0,06 ^{aC}
7	4,20 ± 0,10 ^{aC}	4,19 ± 0,09 ^{aC}	4,20 ± 0,09 ^{aC}	4,13 ± 0,10 ^{aC}
9	4,27 ± 0,09 ^{aC}	4,21 ± 0,08 ^{aC}	4,29 ± 0,07 ^{aC}	4,16 ± 0,03 ^{bC}
12	4,36 ± 0,06 ^{aC}	4,33 ± 0,07 ^{aC}	4,34 ± 0,05 ^{aC}	4,26 ± 0,04 ^{bD}

Valores seguidos da mesma letra minúscula na linha não diferem entre si, pelo teste de Tukey a 5%. Valores seguidos da mesma letra maiúscula na coluna não diferem entre si, pelo teste de Tukey a 5%. Controle: amostras apenas sanitizadas; ACAA: tratamento com agentes antioxidantes; FM: tratamento com agentes antioxidantes e cobertura de fécula de mandioca; FMC: tratamento com agentes antioxidantes e cobertura de fécula contendo lipídios.

A Tabela 5.63 apresenta os valores de sólidos solúveis totais de fatias de maçã submetidas a diferentes tratamentos. Assim como observado nos valores de pH, os sólidos solúveis das amostras com agentes antioxidantes foram um pouco menores que os da amostra controle no início da estocagem, mas sem diferenças estatisticamente significativas. A partir do 7º dia de armazenamento, a amostra FM apresentou menores valores de sólidos solúveis em comparação aos demais tratamentos ($p < 0,05$). Ao final da estocagem, ambos os tratamentos com coberturas (FM e FMC) apresentam valores inferiores aos das amostras controle e ACAA. Este comportamento pode ser reflexo da maior perda de água apresentada pelas amostras sem cobertura, fazendo com que os açúcares se concentrem nas fatias. Há também a redução da taxa respiratória promovida pelas coberturas, que pode ter contribuído para desacelerar o processo de senescência da maçã, fazendo com que a conversão de amido em açúcar fosse mais lenta. Rößle et al. (2011) também observaram que fatias de maçã com cobertura de alginato contendo oligofrutosse e/ou inulina apresentaram menores valores de sólidos solúveis que as amostras sem cobertura.

Tabela 5.63. Sólidos solúveis totais (°Brix) de fatias de maçã submetidas a diferentes tratamentos durante 12 dias de estocagem a 5 °C.

Tempo [dias]	Tratamentos			
	Controle	ACAA	FM	FMC
1	11,60 ± 0,53 ^{aA}	11,13 ± 0,51 ^{aA}	11,07 ± 0,42 ^{aA}	11,37 ± 0,21 ^{aA}
3	12,07 ± 0,21 ^{aA}	11,73 ± 0,55 ^{aA}	11,60 ± 0,20 ^{aA}	11,93 ± 0,23 ^{aB}
5	12,17 ± 0,15 ^{aA}	12,20 ± 0,10 ^{aA}	11,73 ± 0,31 ^{aA}	12,07 ± 0,15 ^{aB}
7	12,43 ± 0,15 ^{aAB}	12,37 ± 0,21 ^{aA}	11,80 ± 0,20 ^{bAB}	12,17 ± 0,12 ^{aB}
9	12,53 ± 0,15 ^{aB}	12,67 ± 0,25 ^{aAB}	12,00 ± 0,20 ^{bB}	12,43 ± 0,15 ^{aC}
12	12,97 ± 0,12 ^{aC}	13,07 ± 0,21 ^{aB}	12,37 ± 0,15 ^{bC}	12,47 ± 0,12 ^{bC}

Valores seguidos da mesma letra minúscula na linha não diferem entre si, pelo teste de Tukey a 5%. Valores seguidos da mesma letra maiúscula na coluna não diferem entre si, pelo teste de Tukey a 5%. Controle: amostras apenas sanitizadas; ACAA: tratamento com agentes antioxidantes; FM: tratamento com agentes antioxidantes e cobertura de fécula de mandioca; FMC: tratamento com agentes antioxidantes e cobertura de fécula contendo lipídios.

As concentrações de sólidos solúveis aumentaram em função do tempo de estocagem para todos os tratamentos ($p < 0,05$), devido à perda de água das amostras durante o armazenamento. Comportamento semelhante foi verificado por Park et al. (2005) em cilindros de maçã com vitamina E e cobertura à base de hidroxipropil metilcelulose. Entretanto, muitos autores relataram que a quantidade de sólidos solúveis em maçãs minimamente processadas com coberturas comestíveis ou acondicionadas em atmosfera modificada não sofreu alteração significativa ao longo da estocagem (BETT et al., 2001; OLIVAS; MATTINSON; BARBOSA-CÁNOVAS, 2007; SOLIVA-FORTUNY; ELEZ-MARTÍNEZ; MARTÍN-BELLOSO, 2004).

A acidez total titulável das fatias de maçã submetidas a diferentes tratamentos e armazenadas durante 12 dias a 5 °C é apresentada na Tabela 5.64. Não houve diferenças estatisticamente significativas entre os tratamentos ao longo da estocagem. Porém, verificou-se que o teor de acidez reduziu durante os 12 dias de estocagem, exceto para o tratamento ACAA, provavelmente devido aos ácidos utilizados. Apesar dos tratamentos FM e FMC também conterem os agentes antioxidantes, a imersão na cobertura pode ter

lixiviado parte desses ácidos. Park et al. (2005), Olivas, Mattinson e Barbosa-Cánovas (2007) e Rößle et al. (2011) observaram que maçãs minimamente processadas com diferentes tipos de coberturas e aditivos também apresentaram uma redução do teor de ácido málico ao longo de sua vida útil. Segundo Rocha, Brochado e Moraes (1998), os ácidos orgânicos estão mais prontamente disponíveis para obtenção de energia através da atividade respiratória e, por isso, há redução do teor de acidez durante o armazenamento.

Tabela 5.64. Acidez total titulável (g ácido málico 100 g⁻¹ fruta fresca) de fatias de maçã submetidas a diferentes tratamentos durante 12 dias de estocagem a 5 °C.

Tempo [dias]	Tratamentos			
	Controle	ACAA	FM	FMC
1	0,25 ± 0,01 ^{aA}	0,28 ± 0,02 ^{aA}	0,27 ± 0,01 ^{aA}	0,26 ± 0,01 ^{aA}
3	0,25 ± 0,01 ^{aA}	0,27 ± 0,01 ^{aA}	0,25 ± 0,01 ^{aA}	0,26 ± 0,01 ^{aA}
5	0,25 ± 0,01 ^{aA}	0,27 ± 0,01 ^{aA}	0,25 ± 0,01 ^{aA}	0,25 ± 0,01 ^{aA}
7	0,25 ± 0,01 ^{aA}	0,26 ± 0,01 ^{aA}	0,24 ± 0,01 ^{aB}	0,24 ± 0,01 ^{aA}
9	0,24 ± 0,01 ^{aA}	0,26 ± 0,02 ^{aA}	0,23 ± 0,01 ^{aB}	0,23 ± 0,01 ^{aB}
12	0,21 ± 0,01 ^{aB}	0,24 ± 0,02 ^{aA}	0,22 ± 0,01 ^{aB}	0,22 ± 0,01 ^{aB}

Valores seguidos da mesma letra minúscula na linha não diferem entre si, pelo teste de Tukey a 5%. Valores seguidos da mesma letra maiúscula na coluna não diferem entre si, pelo teste de Tukey a 5%. Controle: amostras apenas sanitizadas; ACAA: tratamento com agentes antioxidantes; FM: tratamento com agentes antioxidantes e cobertura de fécula de mandioca; FMC: tratamento com agentes antioxidantes e cobertura de fécula contendo lipídios.

5.7.7. Vitamina C

A vitamina C, ou ácido ascórbico, é um antioxidante solúvel em água, sendo associado à inibição de reações oxidativas e podendo ser utilizado para determinação do grau de oxidação em frutas e hortaliças minimamente processadas (BRECHT et al., 2007).

Segundo Jacomino et al. (2004), a vitamina C pode sofrer catabolismo através de uma série de mecanismos químicos e bioquímicos, responsáveis não só pela perda de sua atividade vitamínica como também pela formação de pigmentos escuros. As operações de descascamento e corte em produtos minimamente processados aumentam a atividade

enzimática, resultando em rápida perda de vitamina C. Além dos corte dos tecidos, Brecht et al. (2007) afirmam que o nível de degradação do ácido ascórbico também depende da composição gasosa da embalagem, da perda de água do produto, da temperatura e tempo de armazenamento.

A Figura 5.25 mostra o teor de vitamina C em fatias de maçã submetidas a diferentes tratamentos durante 12 dias a 5 °C.

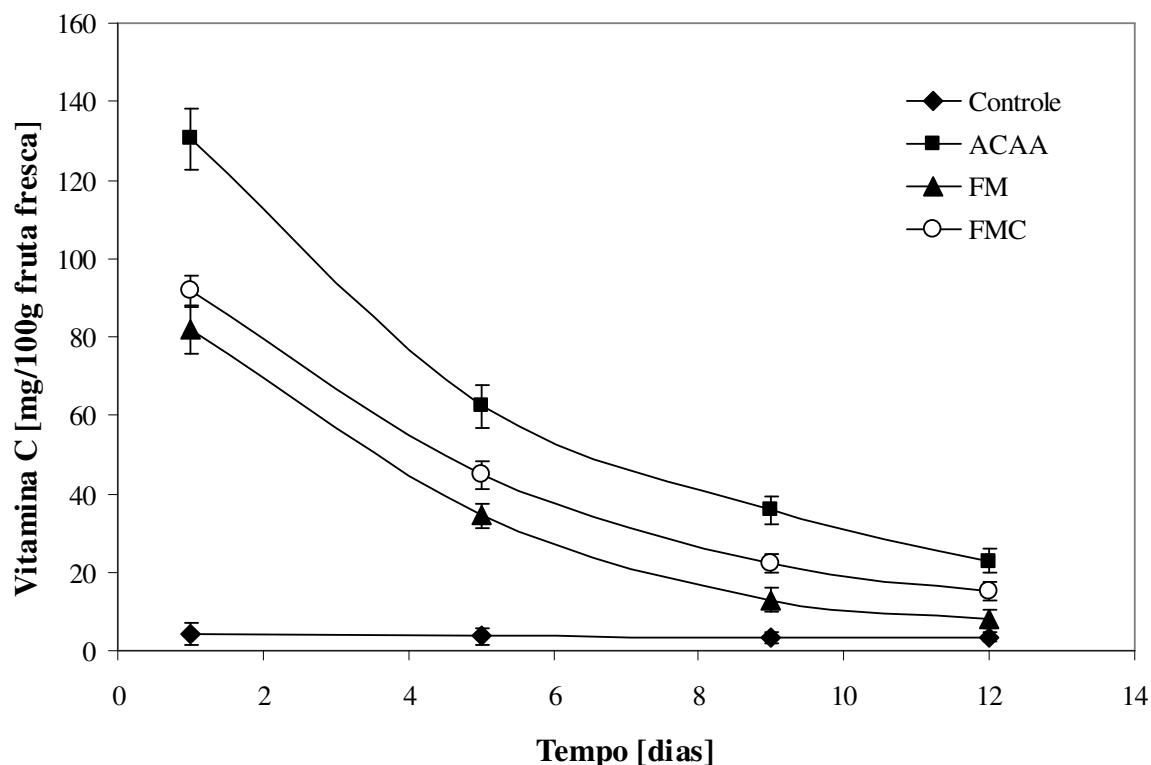


Figura 5.25. Vitamina C ($\text{mg } 100\text{g}^{-1}$ fruta fresca) de fatias de maçã submetidas a diferentes tratamentos durante 12 dias de estocagem a 5 °C. Controle: amostras apenas sanitizadas; ACAA: tratamento com agentes antioxidantes; FM: tratamento com agentes antioxidantes e cobertura de fécula de mandioca; FMC: tratamento com agentes antioxidantes e cobertura de fécula contendo lipídios. Barras representam o desvio padrão das amostras.

A imersão das amostras em solução de ácidos cítrico e ascórbico aumentou drasticamente a quantidade de vitamina C no início do armazenamento. As fatias do tratamento controle apresentaram $4,19 \text{ mg } 100 \text{ g}^{-1}$ fruta fresca, enquanto os tratamentos ACAA, FM e FMC promoveram amostras com valores de 130,49, 81,94 e $91,67 \text{ mg } 100 \text{ g}^{-1}$ fruta fresca, respectivamente. A aplicação de coberturas

reduziu significativamente o teor inicial de ácido ascórbico das fatias em comparação à amostra ACAA. Bierhals, Chiumarelli e Hubinger (2011) também observaram comportamento semelhante em rodela de abacaxi com coberturas e agentes antioxidantes e atribuíram isto à imersão nas soluções filmogênicas, o que pode ter lixiviado a vitamina C, a qual é solúvel em água.

Durante a estocagem, houve redução da quantidade de vitamina C em todos os tratamentos ($p < 0,05$), pois o ácido ascórbico é muito instável e se degrada na presença de oxigênio e luz, além de participar de reações químicas, como a inativação da polifenol oxidase. Contudo, as amostras dos tratamentos ACAA e FMC apresentaram valores 6,7 e 5,5 vezes maiores, respectivamente, de ácido ascórbico que o controle no final do armazenamento. No 12º dia, o tratamento FM não diferiu estatisticamente do controle em relação à quantidade de vitamina C presente na amostra.

Soliva-Fortuny, Elez-Martínez e Martín-Belloso (2004) também observaram que a vitamina C de cubos de maçã acondicionadas em atmosfera modificada reduziu ao longo do tempo. Oms-Oliu, Soliva-Fortuny e Martín-Belloso (2008b) relataram que o uso de coberturas à base de polissacarídeos (alginato, pectina ou gelana) associadas a agentes antioxidantes (N-acetilcisteína e glutatona) retardou a perda de vitamina C em peras minimamente processadas. Ayranci e Tunc (2003) verificaram que coberturas elaboradas com metilcelulose, ácido esteárico, ácido cítrico ou ascórbico foram eficientes na preservação de vitamina C de cogumelos e couve-flor.

A vitamina C pode ser um marcador-chave na determinação do grau de oxidação de produtos minimamente processados (BRECHT et al., 2007). Assim, os parâmetros de cor luminosidade L^* e a^* foram correlacionados ao conteúdo de vitamina C das amostras, como apresentado na Figura 5.26. As amostras com maiores teores de ácido ascórbico apresentaram maiores valores de luminosidade (Figura 5.26 (a)), indicando que o tratamento com agentes antioxidantes evitou o escurecimento enzimático das fatias. No decorrer da estocagem, os valores de vitamina C diminuem, refletindo em menores valores de luminosidade, porém, muito superiores ao da amostra controle. Para a coordenada de cromaticidade a^* verificou-se que maiores teores de vitamina C implicaram menores valores do parâmetro (Figura 5.26 (b)), o que também indica que o escurecimento enzimático foi reduzido.

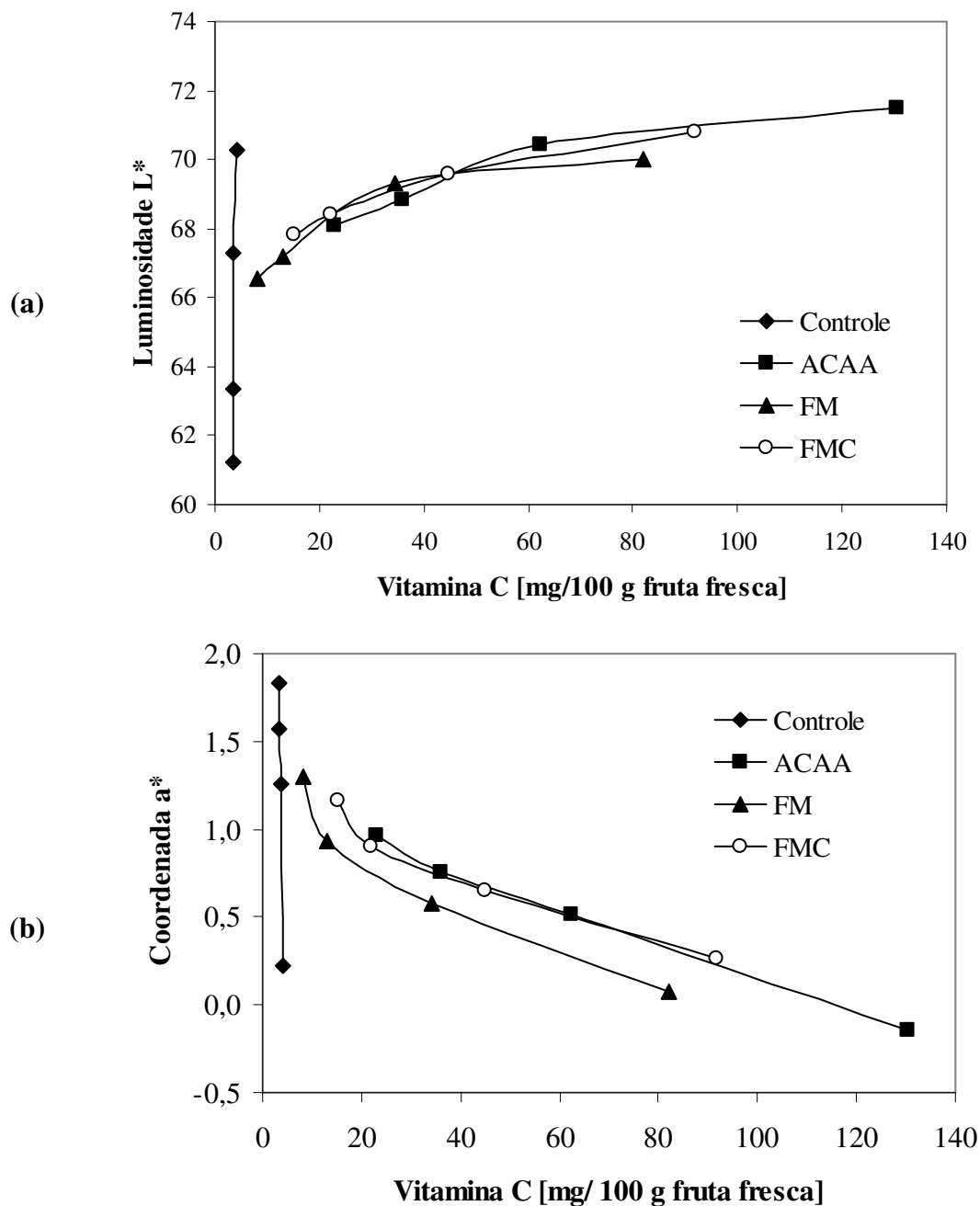


Figura 5.26. Correlação entre teores de vitamina C e parâmetros de cor luminosidade L* (a) e a* (b) de fatias de maçã submetidas a diferentes tratamentos durante 12 dias de estocagem a 5 °C. Controle: amostras apenas sanitizadas; ACAA: tratamento com agentes antioxidantes; FM: tratamento com agentes antioxidantes e cobertura de fécula de mandioca; FMC: tratamento com agentes antioxidantes e cobertura de fécula contendo lipídios. Barras representam o desvio padrão das amostras.

5.7.8. Atividade de água e umidade

Segundo Sahin e Sumnu (2006), a atividade de água é uma importante propriedade dos alimentos. A maioria das reações químicas e a atividade microbiológica são controladas diretamente pela atividade de água. Na ciência dos alimentos, este parâmetro é muito útil como medida da reatividade potencial de moléculas de água com solutos.

A atividade de água a 25 °C de fatias de maçã submetidas a diferentes tratamentos durante a estocagem é apresentada na Tabela 5.65. As amostras não apresentaram diferenças estatisticamente significativas entre si no 1º dia de estocagem ($p > 0,05$). Nos dias 3, 5 e 7, as amostras com agentes antioxidantes e cobertura com lipídios (FMC) obtiveram valores mais elevados de atividade de água ($p < 0,05$) que as demais, comportamento que pode ser relacionado à menor perda de água apresentada por essas amostras (Figura 5.19). Entre os dias 9 e 12, as fatias com os tratamentos FM e FMC apresentaram valores de atividade de água superiores ao das amostras controle e ACAA.

Tabela 5.65. Atividade de água a 25 °C de fatias de maçã submetidas a diferentes tratamentos durante 12 dias de estocagem a 5 °C.

Tempo [dias]	Tratamentos			
	Controle	ACAA	FM	FMC
1	0,985 ± 0,004 ^{aA}	0,985 ± 0,003 ^{aA}	0,987 ± 0,003 ^{aA}	0,987 ± 0,001 ^{aA}
3	0,980 ± 0,003 ^{aAB}	0,982 ± 0,002 ^{aA}	0,983 ± 0,002 ^{aA}	0,987 ± 0,001 ^{bA}
5	0,979 ± 0,003 ^{aB}	0,980 ± 0,003 ^{aA}	0,982 ± 0,002 ^{aAB}	0,986 ± 0,001 ^{bA}
7	0,977 ± 0,003 ^{aB}	0,979 ± 0,003 ^{aAB}	0,981 ± 0,001 ^{aB}	0,984 ± 0,001 ^{bB}
9	0,975 ± 0,001 ^{aBC}	0,976 ± 0,002 ^{aB}	0,980 ± 0,001 ^{bB}	0,981 ± 0,004 ^{bB}
12	0,973 ± 0,003 ^{aC}	0,973 ± 0,002 ^{aB}	0,978 ± 0,003 ^{bB}	0,978 ± 0,002 ^{bB}

Valores seguidos da mesma letra minúscula na linha não diferem entre si, pelo teste de Tukey a 5%.

Valores seguidos da mesma letra maiúscula na coluna não diferem entre si, pelo teste de Tukey a 5%. Controle: amostras apenas sanitizadas; ACAA: tratamento com agentes antioxidantes; FM: tratamento com agentes antioxidantes e cobertura de fécula de mandioca; FMC: tratamento com agentes antioxidantes e cobertura de fécula contendo lipídios.

O tempo de estocagem apresentou efeito estatisticamente significativo sobre a atividade de água das amostras ($p < 0,05$). Em todos os tratamentos, houve redução da

atividade de água ao longo da estocagem. Porém, esta redução foi menor nas amostras com coberturas (FM e FMC), comprovando que estes tratamentos foram eficientes na redução da perda de água das amostras, corroborando os dados observados na Figura 5.19.

Saucedo-Pompa et al. (2007) relataram que a atividade de água de fatias de maçã com cobertura de cera de candelila e antioxidantes naturais não apresentou diferenças significativas ao longo do tempo de estudo, comportamento também observado por Chiumarelli (2008), Garcia (2009) e Bierhals (2010) em manga, morango e abacaxi minimamente processado com coberturas à base de fécula de mandioca, respectivamente.

A umidade de frutas e hortaliças compreende a quantidade de água presente nestes vegetais na sua totalidade, considerando as formas livre e ligada. A umidade das fatias de maçã submetidas a diferentes tratamentos durante estocagem refrigerada é mostrada na Tabela 5.66. As amostras não apresentaram diferenças estatisticamente significativas entre si ao longo dos 12 dias de estocagem, exceto no dia 7, quando as amostras ACAA e FM apresentaram maiores valores de umidade que a amostra controle ($p < 0,05$).

Tabela 5.66. Umidade (%) de fatias de maçã submetidas a diferentes tratamentos durante 12 dias de estocagem a 5 °C.

Tempo [dias]	Tratamentos			
	Controle	ACAA	FM	FMC
1	88,78 ± 0,78 ^{aA}	88,82 ± 0,39 ^{aA}	88,49 ± 0,41 ^{aA}	88,88 ± 0,59 ^{aA}
3	87,87 ± 0,92 ^{aA}	88,58 ± 0,31 ^{aA}	88,26 ± 0,26 ^{aA}	88,59 ± 0,77 ^{aA}
5	87,73 ± 0,84 ^{aA}	88,18 ± 0,09 ^{aB}	88,22 ± 0,69 ^{aA}	88,07 ± 0,93 ^{aA}
7	87,66 ± 0,31 ^{aAB}	88,14 ± 0,27 ^{bB}	88,17 ± 0,46 ^{bA}	88,00 ± 0,84 ^{abA}
9	87,65 ± 0,47 ^{aAB}	87,93 ± 0,56 ^{aBC}	87,94 ± 0,61 ^{aA}	87,85 ± 0,92 ^{aA}
12	86,77 ± 0,66 ^{aB}	87,07 ± 0,76 ^{aC}	87,65 ± 0,45 ^{aA}	87,65 ± 0,66 ^{aA}

Valores seguidos da mesma letra minúscula na linha não diferem entre si, pelo teste de Tukey a 5%. Valores seguidos da mesma letra maiúscula na coluna não diferem entre si, pelo teste de Tukey a 5%. Controle: amostras apenas sanitizadas; ACAA: tratamento com agentes antioxidantes; FM: tratamento com agentes antioxidantes e cobertura de fécula de mandioca; FMC: tratamento com agentes antioxidantes e cobertura de fécula contendo lipídios.

O tempo de estocagem foi significativo apenas para as amostras controle e ACAA, indicando que as coberturas mantiveram a umidade das fatias de maçã durante 12 dias. A perda de umidade decorrente da desidratação da própria película durante a estocagem também deve ser considerada, o que poderia explicar porque não houve diferenças significativas entre os tratamentos com e sem coberturas.

Röbke et al. (2011) também observaram que coberturas de alginato com oligofrutose e/ou inulina mantiveram a umidade de fatias de maçã. Fontes (2005) relatou que maçãs minimamente processadas com película de fécula de mandioca apresentaram teores de umidade mais elevados que o controle no início do armazenamento, porém, no final da estocagem, os tratamentos não diferiram significativamente.

5.7.9. Estrutura celular

Alterações nos parâmetros de qualidade de frutas e hortaliças, como perda de aparência e textura, podem ser resultados da perda de turgor, da degradação de amido e, principalmente, da degradação da parede celular e do enfraquecimento das forças de coesão entre as células (JACKSON, 2003). Assim, é interessante o estudo da estrutura celular para verificar se os tratamentos empregados para extensão da vida útil estão, de fato, preservando a estrutura celular dos produtos minimamente processados e, conseqüentemente, retardando a deterioração do produto.

A Figura 5.27 mostra a estrutura celular da maçã *in natura*, na qual observa-se células túrgidas, arredondadas e com parede celular bem definida. Algumas células apresentam plasmólise (setas cheias) provavelmente devido ao processo de infiltração e desidratação das amostras em série alcoólica. Verificou-se também algumas células colapsadas (setas tracejadas), provavelmente, consequência do corte dos tecidos.

As Figuras 5.28 e 5.29 apresentam a estrutura celular de maçãs minimamente processadas submetidas a diferentes tratamentos durante 12 dias de estocagem a 5 °C. Observou-se que houve degradação da parede celular ao longo do tempo de estocagem para todas as amostras. No início do armazenamento, todos os tratamentos apresentaram estrutura celular semelhante (Figura 5.28 (a), (c), (e) e (g)), com células com o aspecto da maçã *in natura*. Entretanto, apenas nas amostras com coberturas (FM e FMC) foi verificada plasmólise no primeiro dia de estocagem. Rico et al. (2007) verificaram que o estresse gerado pelo processamento mínimo pode provocar uma perda de turgor celular logo no

primeiro dia de estocagem, alterando a formato das células. No presente trabalho, as amostras tratadas com agentes antioxidantes (ACAA) e coberturas (FM e FMC) apresentaram algumas células deformadas, possivelmente devido a maior manipulação dessas amostras. Entretanto, a parede celular se apresentou intacta em todos os tratamentos.

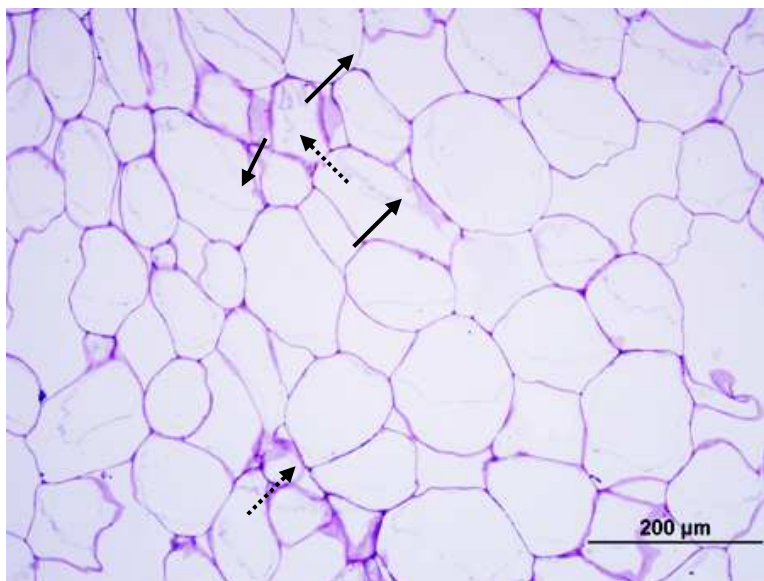


Figura 5.27. Microscopia óptica do mesocarpo (tecido parenquimático) de maçãs frescas (*in natura*). Barra = 200μm. Aumento de 10x. Setas cheias: plasmólise do citoplasma; setas tracejadas: danos na parede celular.

A partir do 5º dia de armazenamento, degradação da parede celular e alterações no formato das células foram observadas em todas as amostras (Figura 5.28 (b), (d), (f) e (h)). Apenas a amostra com agentes antioxidantes e cobertura sem lipídios (FM) apresentou plasmólise do citoplasma e grande deformação das células (Figura 5.28 (f)). Observou-se que os espaços intercelulares nas demais amostras (controle, ACAA e FMC) foram maiores do que os apresentados no 1º dia, o que acarreta em perda de textura e é um indicativo do processo de senescência (JACKSON, 2003; RICO et al., 2007). Estas modificações estruturais corroboram os resultados obtidos para as propriedades mecânicas (item 5.7.4), uma vez que houve significativa diminuição da tensão de ruptura e da força máxima de penetração entre os dias 1 e 5 para todas as amostras. Ferrari (2009) também correlacionou a alteração de formato das células, o aumento dos espaços intercelulares e danos na parede celular às mudanças nas propriedades mecânicas de cubos de melão osmoticamente desidratados.

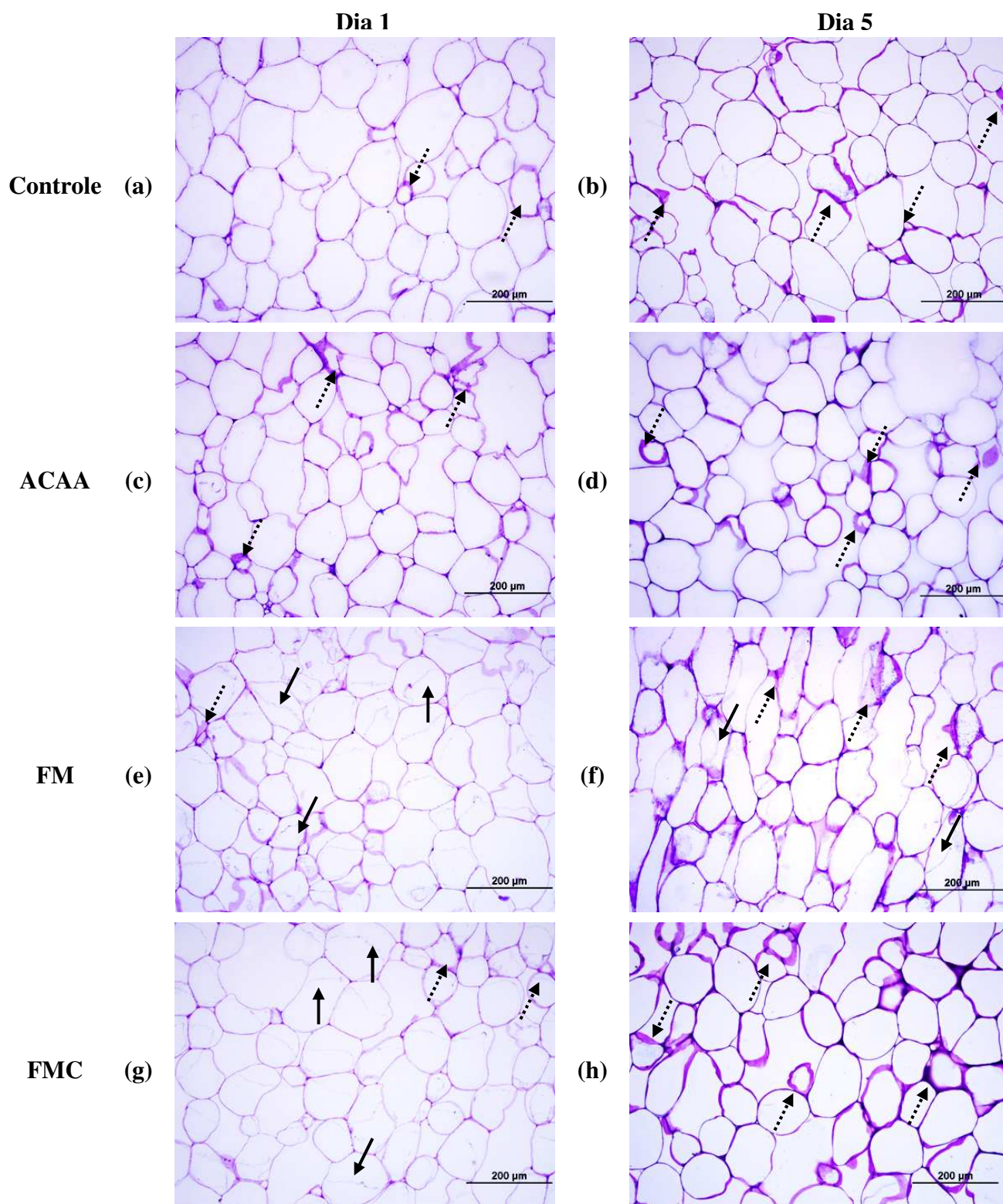


Figura 5.28. Microscopia óptica do mesocarpo (tecido parenquimático) de maçãs minimamente processadas submetidas a diferentes tratamentos. (a) e (b): controle; (c) e (d): ACAA; (e) e (f): FM; (g) e (h): FMC. (a), (c), (e) e (g): dia 1; (b), (d), (f) e (h): dia 5. Barra = 200μm. Aumento de 10x. Setas cheias: plasmólise do citoplasma; setas tracejadas: danos na parede celular.

A partir do 9º dia de armazenamento, o aumento nos espaços intercelulares foi maior nas amostras do tratamento controle, como pode ser observado nas Figuras 5.29 (a) e 5.29 (b). A degradação da parede celular se intensificou, resultando em grande número de células colapsadas em todos os tratamentos (Figura 5.29). Porém, as amostras do tratamento FMC apresentaram maior número de células com parede celular intacta neste período e menor aumento dos espaços intercelulares (Figura 5.29 (g) e (h)). De acordo com as taxas respiratórias obtidas ao longo da estocagem, o tratamento FMC promoveu uma redução da atividade respiratória das fatias de maçã (Figura 5.18), o que implicou uma maturação mais lenta, confirmada pela presença de menores espaços intercelulares nestas amostras.

Ao final da armazenagem, verificou-se que as amostras apresentaram redução da espessura da parede celular, principalmente as fatias dos tratamentos controle e FM (Figura 5.29 (b) e (f)), os quais apresentaram menores valores de tensão de ruptura no 12º dia (Figura 5.20). Apesar da presença de células colapsadas e redução da parede celular, o tratamento FMC promoveu uma melhor preservação da estrutura celular quando comparado qualitativamente aos demais tratamentos.

Segundo Appezzato-da-Glória e Carmello-Guerreiro (2006), a parede celular passa por modificações durante o crescimento e desenvolvimento das células de frutos. Através da avaliação qualitativa da estrutura celular das amostras, concluiu-se que a degradação da parede celular pode ser associada ao grau de eficiência dos tratamentos na manutenção dos parâmetros de qualidade de maçãs minimamente processadas. Assim, visando avaliar quantitativamente a eficiência dos tratamentos aplicados às fatias de maçã, a espessura da parede celular das células foi mensurada com auxílio do programa Image J 1.36b, sendo expressas como porcentagem da área total da amostra. A maçã *in natura* foi utilizada como referência: valores próximos ao da amostra *in natura* indicam que houve preservação das propriedades estruturais; valores inferiores ao valor referência sugerem danos celulares. Os resultados da avaliação quantitativa podem ser observados na Tabela 5.67.

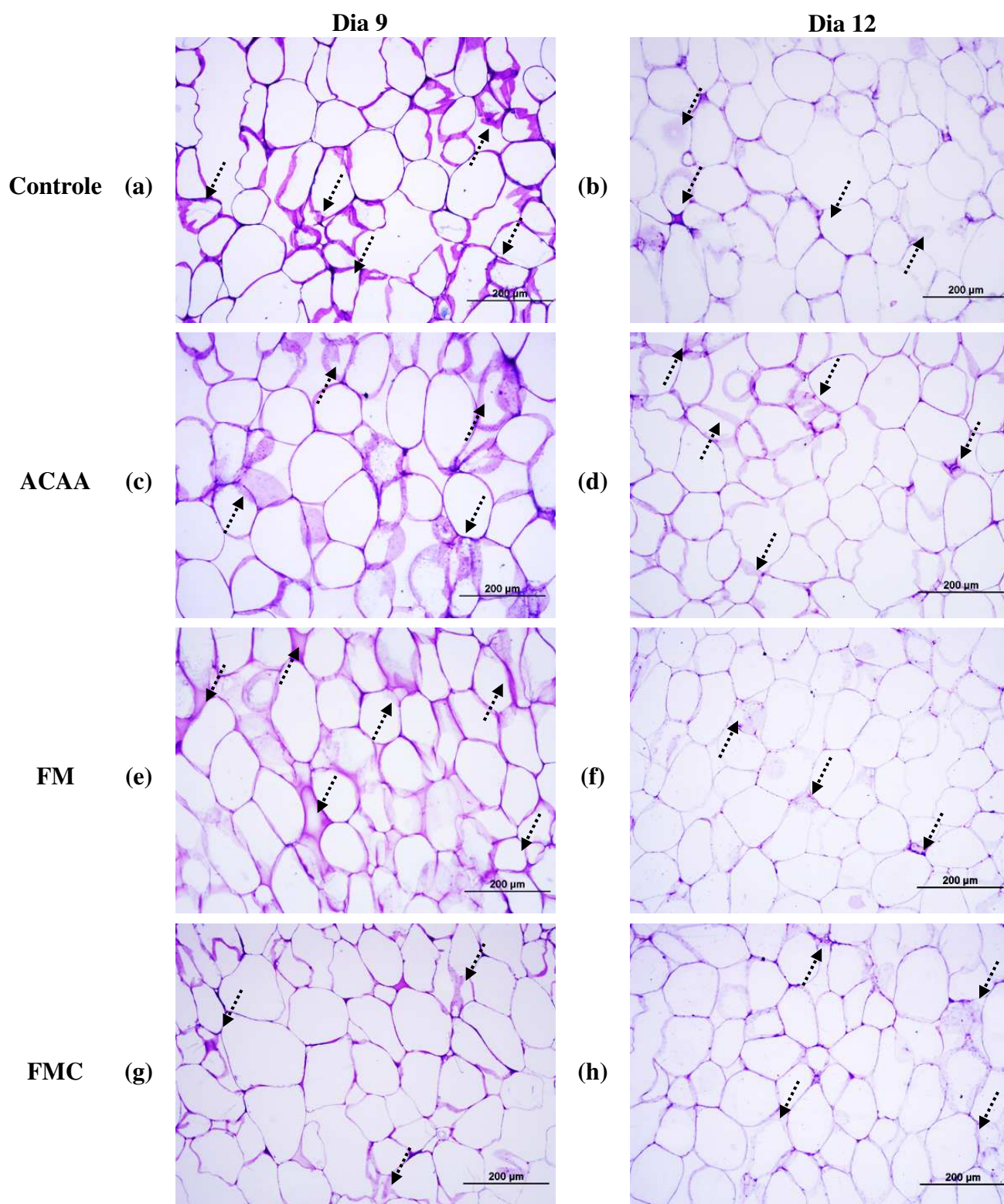


Figura 5.29. Microscopia óptica do mesocarpo (tecido parenquimático) de maçãs minimamente processadas submetidas a diferentes tratamentos. (a) e (b): controle; (c) e (d): ACAA; (e) e (f): FM; (g) e (h): FMC. (a), (c), (e) e (g): dia 9; (b), (d), (f) e (h): dia 12. Barra = 200μm. Aumento de 10x. Setas tracejadas: danos na parede celular.

A fração da área ocupada pela parede celular nas amostras *in natura* foi ao redor de 14,50%, sendo este o valor que representa células íntegras, sem degradação da parede celular. No 1º dia de estocagem, todas as amostras apresentaram valores muito próximo ao da amostra *in natura*, sem diferenças estatisticamente significativas ($p > 0,05$). Como observado na Figura 5.28, as amostras mostraram estrutura celular semelhante a da fruta fresca.

Tabela 5.67. Área da parede celular, expressa em porcentagem da área total, de amostras de maçã *in natura* e submetidas a diferentes tratamentos, durante 12 dias de armazenamento a 5 °C.

Tratamento	Tempo (dias)			
	1	5	9	12
<i>In natura</i>	14,48 ± 1,78 a	14,48 ± 1,78 a	14,48 ± 1,78 a	14,48 ± 1,78 a
Controle	13,75 ± 2,11 aA	11,31 ± 2,00 bB	11,95 ± 1,79 bB	8,94 ± 1,87 bC
ACAA	14,56 ± 1,98 aA	12,63 ± 1,85 bB	11,22 ± 1,48 bB	9,08 ± 1,87 bcC
FM	14,41 ± 1,68 aA	12,28 ± 2,15 bB	12,07 ± 2,30 bB	8,91 ± 1,85 bC
FMC	14,44 ± 1,83 aA	14,44 ± 2,25 aA	13,32 ± 1,75 aA	10,23 ± 1,97 cB

Valores seguidos da mesma letra maiúscula na linha não diferem entre si, pelo teste de Tukey a 5%. Valores seguidos da mesma letra minúscula na coluna não diferem entre si, pelo teste de Tukey a 5%. Controle: amostras apenas sanitizadas; ACAA: tratamento com agentes antioxidantes; FM: tratamento com agentes antioxidantes e cobertura de fécula de mandioca; FMC: tratamento com agentes antioxidantes e cobertura de fécula contendo lipídios.

Já no 5º dia de armazenamento, as amostras dos tratamentos controle, ACAA e FM mostraram uma perda de parede celular de 15% em média quando comparadas aos valores do 1º dia, diferindo estatisticamente da fruta fresca. O tratamento FMC foi eficiente na preservação da estrutura celular, uma vez que apresentou valor semelhante estatisticamente ao da fruta *in natura*. Este comportamento pode ser resultado da redução da atividade respiratória promovida pela cobertura de fécula de mandioca, cera de carnaúba e ácido esteárico (Figura 5.18), corroborando os resultados obtidos de propriedades mecânicas e perda de peso, os quais foram melhores para as amostras FMC (Figuras 5.19, 5.20 e 5.21). As amostras apresentaram no 9º dia de estocagem a mesma tendência observada no 5º dia.

Ao final da estocagem, todas as amostras apresentaram fração de área ocupada pela parede celular inferior ao da amostra *in natura*, consequência do processo de senescência e resultando em perda das propriedades mecânicas, maiores perdas de peso, redução da acidez e aumento no teor de sólidos solúveis. Entretanto, as amostras FMC apresentaram maiores valores que as dos demais tratamentos, não diferindo estatisticamente apenas das amostras ACAA.

Os resultados obtidos na avaliação quantitativa da estrutura celular corroboraram as observações da avaliação qualitativa das micrografias, sendo uma boa ferramenta para analisar as mudanças ocorridas durante a estocagem e o efeito dos tratamentos aplicados sobre a degradação da parede celular. Tanto na avaliação qualitativa, quanto na quantitativa, o tratamento FMC mostrou ser eficiente na preservação, a nível celular, de maçãs minimamente processadas.

5.7.10. Análise microbiológica

Frutas e hortaliças minimamente processadas são ambientes adequados para o crescimento de microorganismos devido à elevada quantidade de umidade e açúcar presente em sua superfície. A presença de microorganismos em produtos minimamente processados pode resultar de uma sanitização ineficiente, ou de condições insalubres nas etapas de descascamento e corte, com a contaminação proveniente do equipamento e material utilizado ou a partir das soluções utilizadas no tratamento das amostras. Em baixas temperaturas, a capacidade de multiplicação dos microorganismos é reduzido, mas não impedem completamente o crescimento microbiano (OLIVAS; BARBOSA-CÁNOVAS, 2005).

De acordo com os limites estabelecidos pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA (BRASIL, 2011), as amostras de maçã estavam dentro dos padrões microbiológicos, não comprometendo a saúde dos consumidores. Não foi encontrada *Salmonella* ssp. nas amostras analisadas e coliformes totais e *Escherichia coli* foram inferiores ao limite de detecção do método (< 3 UFC g⁻¹), como pode ser observado na Tabela 5.68. Estes resultados indicam que as práticas de higiene e o processo de sanitização aplicado nas maçãs minimamente processadas foram eficazes.

Tabela 5.68. Contagem de *Salmonella*, coliformes totais e *Escherichia coli* em amostras de maçã submetidas a diferentes tratamentos no início da estocagem a 5 °C.

Análises	Tratamentos			
	Controle	ACAA	FM	FMC
<i>Salmonella</i> ssp. (em 25 g)	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente
Coliformes totais (UFC g ⁻¹)*	< 3	< 3	< 3	< 3
<i>Escherichia coli</i> (UFC g ⁻¹)	< 3	< 3	< 3	< 3

*UFC g⁻¹ = Unidades formadoras de colônia por grama de amostra. Controle: amostras apenas sanitizadas; ACAA: tratamento com agentes antioxidantes; FM: tratamento com agentes antioxidantes e cobertura de fécula de mandioca; FMC: tratamento com agentes antioxidantes e cobertura de fécula contendo lipídios.

A ANVISA não estabelece limites quanto à contagem de bolores e leveduras para produtos minimamente processados. Lee et al. (2003) afirmou que muitas leveduras e fungos podem produzir metabólitos tóxicos em alimentos quando a contagem total desses microorganismos é maior do que 10⁶ UFC g⁻¹. De acordo com os padrões microbiológicos para alimentos não processados termicamente do Institute of Food Science and Technology (IFST, 1999), este valor é considerado o limite máximo de aceitação dos produtos à base de frutas durante o estudo de vida de útil.

A Figura 5.30 apresenta a contagem de bolores e leveduras em fatias de maçã submetidas a diferentes tratamentos durante 12 dias de estocagem a 5 °C. Por apresentar alta atividade de água, as amostras não possuem estabilidade microbiológica. Apesar da quantidade encontrada não oferecer riscos a saúde, o crescimento de bolores e leveduras compromete a aparência, o sabor e o aroma das fatias, reduzindo sua aceitação sensorial.

As amostras com coberturas comestíveis (FM e FMC) apresentaram maior contagem de bolores e leveduras (< 10⁶ UFC g⁻¹) que os tratamentos controle e ACAA (< 10⁵ UFC g⁻¹). Ribeiro et al. (2007) também observaram que o uso de coberturas à base de amido de morangos foi incapaz de controlar o desenvolvimento de leveduras e bolores. Este material de cobertura é uma fonte de carboidratos e pode ter sido usado como substrato para o crescimento microbiano.

No entanto, as contagens de leveduras e bolores de todas as amostras foram inferiores ao limite estabelecido pelo IFST (1999) no final do armazenamento e podem ser ainda consideradas microbiologicamente aceitáveis.

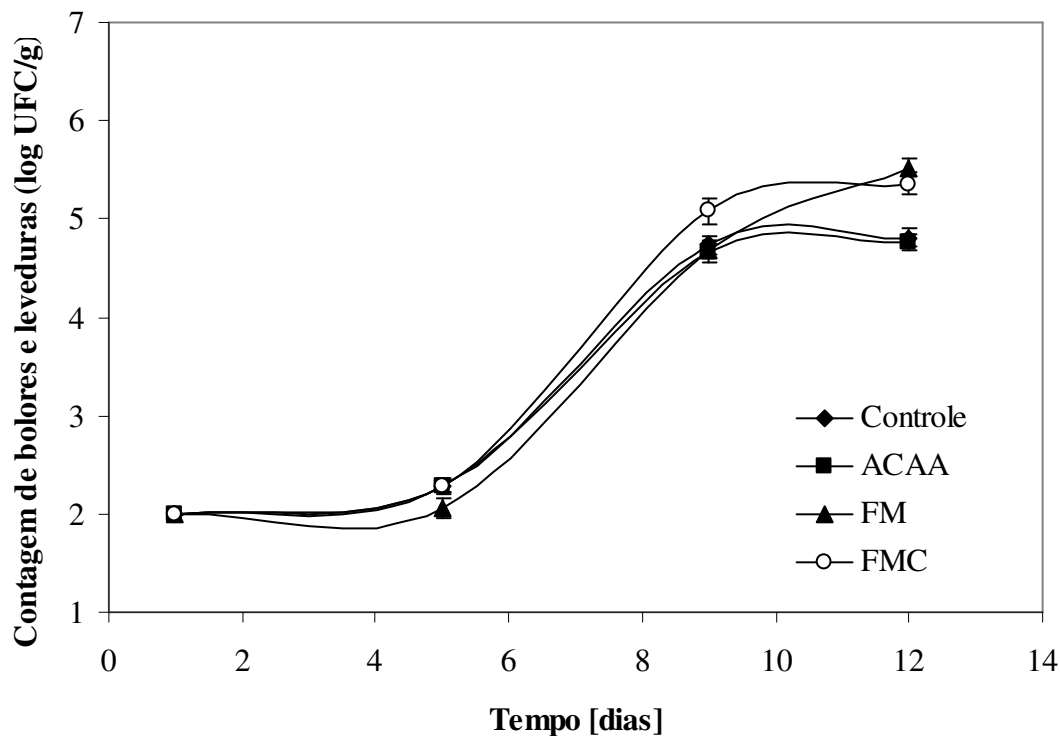


Figura 5.30. Contagem de bolores e leveduras (UFC g⁻¹) em amostras de maçã submetidas a diferentes tratamentos durante 12 dias de estocagem a 5 °C. Controle: amostras apenas sanitizadas; ACAA: tratamento com agentes antioxidantes; FM: tratamento com agentes antioxidantes e cobertura de fécula de mandioca; FMC: tratamento com agentes antioxidantes e cobertura de fécula contendo lipídios. Barras representam o desvio padrão das amostras.

5.7.11. Análise sensorial

Segundo Olivas e Barbosa-Cánovas (2005), a análise das propriedades sensoriais de frutas e hortaliças minimamente processadas é muito importante, pois dará uma idéia aproximada de como o consumidor reagirá ao novo produto. A Tabela 5.69 apresenta as notas dos atributos sensoriais aparência, aroma, sabor, textura e impressão global das fatias de maçã submetidas a diferentes tratamentos durante estocagem a 5 °C. A análise sensorial

das fatias de maçã foi realizada visando determinar diferenças perceptíveis entre amostras para cada tempo e entre cada tempo de estocagem para uma mesma amostra.

Tabela 5.69. Notas (média e desvio padrão) de aceitação dos provadores em relação à aparência, aroma, sabor, textura e impressão global das fatias de maçã ao longo da vida útil.

Atributo	Dia	Tratamentos			
		Controle	ACAA	FM	FMC
Aparência	1	<i>3,94 ± 1,64^b</i>	7,76 ± 1,20 ^{aA}	7,05 ± 1,82 ^{aA}	7,34 ± 1,48 ^{aA}
	5	---	6,46 ± 1,55 ^{aA}	5,78 ± 1,56 ^{aAB}	5,02 ± 1,39 ^{aAB}
	9	---	<i>3,48 ± 1,73^{aB}</i>	<i>4,28 ± 1,87^{aB}</i>	<i>4,42 ± 1,98^{aB}</i>
Aroma	1	6,14 ± 1,91 ^a	6,42 ± 1,55 ^{aA}	5,70 ± 1,94 ^{aA}	6,49 ± 1,54 ^{aA}
	5	---	6,40 ± 1,68 ^{aA}	5,63 ± 1,56 ^{aA}	5,52 ± 1,36 ^{aA}
	9	---	4,77 ± 1,82 ^{aA}	4,59 ± 1,79 ^{aA}	4,54 ± 1,69 ^{aA}
Sabor	1	6,35 ± 1,86 ^a	7,08 ± 1,64 ^{aA}	6,30 ± 1,31 ^{aA}	6,98 ± 1,59 ^{aA}
	5	---	6,73 ± 1,44 ^{aA}	6,04 ± 1,30 ^{aA}	5,88 ± 1,63 ^{aA}
	9	---	5,32 ± 1,98 ^{aA}	4,85 ± 1,24 ^{aB}	5,18 ± 1,94 ^{aA}
Textura	1	6,83 ± 1,70 ^a	6,63 ± 1,59 ^{aA}	6,53 ± 1,95 ^{aA}	6,77 ± 1,66 ^{aA}
	5	---	6,48 ± 1,89 ^{aA}	6,14 ± 1,66 ^{aA}	6,27 ± 1,64 ^{aA}
	9	---	5,93 ± 1,95 ^{aA}	5,52 ± 1,90 ^{aA}	6,21 ± 1,90 ^{aA}
Impressão Global	1	5,79 ± 1,87 ^a	6,71 ± 1,55 ^{aA}	5,95 ± 1,78 ^{aA}	6,88 ± 1,58 ^{aA}
	5	---	6,48 ± 1,25 ^{aA}	6,02 ± 1,44 ^{aA}	5,59 ± 1,26 ^{aAB}
	9	---	<i>4,38 ± 1,39^{aB}</i>	<i>4,31 ± 1,36^{aB}</i>	<i>4,40 ± 1,22^{aB}</i>

Valores seguidos da mesma letra minúscula na linha não diferem entre si, pelo teste de Tukey a 5%. Valores seguidos da mesma letra maiúscula na coluna não diferem entre si, pelo teste de Tukey a 5%. Notas em negrito e itálico indicam pontuação abaixo do limite de aceitação estabelecido (4,5). Controle: amostras apenas sanitizadas; ACAA: tratamento com agentes antioxidantes; FM: tratamento com agentes antioxidantes e cobertura de fécula de mandioca; FMC: tratamento com agentes antioxidantes e cobertura de fécula contendo lipídios.

A aplicação de ácidos cítrico e ascórbico nas fatias de maçã influenciou grandemente as notas do atributo aparência. As amostras dos tratamentos ACAA, FM e FMC apresentaram notas elevadas no primeiro dia de estocagem ($p < 0,05$). Já a amostra

controle obteve nota abaixo do limite de aceitação estabelecido (4,5), resultando em rejeição desta amostra pelo consumidor. O tempo de estocagem apresentou efeito estatisticamente significativo sobre a aparência das amostras, as quais apresentaram redução e no 9º dia obtiveram notas abaixo do limite de aceitação estabelecido. O escurecimento enzimático associado ao tempo de estocagem foi um dos fatores de reprovação, uma vez que houve alteração de cor, como observado nas Figuras 5.22, 5.23 e 5.24. Rößle et al. (2011) reportaram que fatias de maçã com coberturas à base de alginato apresentaram brilho superficial que desagradou os provadores e o tratamento controle foi rejeitado devido ao grande escurecimento enzimático. Fontes et al. (2008) também relataram que maçãs minimamente processadas com cobertura de alginato receberam baixas pontuações de aparência, pois as películas conferiam aspecto artificial ao produto. Os autores não observaram baixas pontuações em fatias de maçã com cobertura à base de fécula de mandioca no início da estocagem, comportamento também observado no presente estudo.

O aroma das amostras não foi afetado pelo processamento mínimo ou pelos tratamentos com agentes antioxidantes e coberturas (Tabela 5.69). As amostras não apresentaram diferenças estatisticamente significativas entre si ou ao longo da armazenagem em relação a este atributo. Oms-Oliu et al. (2008a) verificaram a manutenção do aroma de melão minimamente processado com películas de pectina, alginato e gelana por 7 dias. Ferrari (2009) também observou que cubos de melão desidratados osmoticamente e com cobertura de pectina não apresentaram alteração de aroma durante a vida útil.

Em relação ao sabor das fatias de maçã, não foram observadas diferenças estatisticamente significativas entre as amostras durante a estocagem ($p > 0,05$). A nota deste atributo decresceu ao longo da estocagem para todos os tratamentos, porém, o efeito do tempo de armazenagem foi estatisticamente significativo apenas para as amostras com o tratamento FM. Apesar da incorporação dos ácidos cítrico e ascórbico, os provadores não relataram que as amostras ACAA, FM e FMC eram mais ácidas, corroborando os dados obtidos nas análises de pH e acidez total titulável (Tabelas 5.62 e 5.64). A adição de cera de carnaúba e ácido esteárico à cobertura também não interferiu no sabor das amostras do tratamento FMC. O mesmo comportamento não foi observado por Rößle et al. (2011), os

quais relataram que fatias de maçã com coberturas de alginato contendo oligofrutose e/ou inulina receberam menor pontuação de sabor em comparação com a amostra controle.

A textura das fatias de maçã também não apresentaram diferenças estatisticamente significativas entre os diferentes tratamentos. O tempo de estocagem não mostrou efeito significativo sobre o parâmetro para os diferentes tratamentos. Contudo, observou-se que a redução das notas foi menor para o tratamento FMC, o qual apresentou melhores resultados na manutenção das propriedades mecânicas avaliadas através dos ensaios de compressão e punção (Figuras 5.20 e 5.21). Ferrari (2009) e Garcia (2009) também observaram que, apesar das diferenças nos ensaios instrumentais para determinação das propriedades mecânicas, cubos de melão osmoticamente desidratados e morangos minimamente processados com e sem aplicação de coberturas comestíveis não apresentaram diferenças significativas em relação da textura avaliada sensorialmente. Isto ocorre devido aos grandes desvios padrão, uma vez que a avaliação sensorial é subjetiva e o ponto ótimo de cada atributo varia muito para cada provador.

Em relação à impressão global das fatias de maçã, não houve diferença estatisticamente significativa entre as amostras durante a estocagem. A impressão global reúne em uma só nota todos os atributos avaliados individualmente. Porém, alguns atributos parecem ter maior influência sobre este parâmetro do que outros. No 9º dia de estocagem, os tratamentos ACAA, FM e FMC apresentaram valores abaixo do limite de aceitação estabelecido (4,5), mostrando que a aparência influenciou grandemente a impressão global. Houve uma tendência decrescente ao longo da vida útil na aceitação da impressão global, uma vez que os demais atributos sensoriais também apresentaram a mesma tendência.

A intenção de compra das fatias de maçã submetidas a diferentes tratamentos durante estocagem a 5 °C também foi avaliada e é apresentada na Figura 5.31. Os tratamentos ACAA e FMC apresentaram as maiores porcentagens de provadores que comprariam o produto ao longo da estocagem. O tratamento controle apresentou uma intenção de compra de 60%, apesar de sua pontuação no atributo aparência ser inferior ao limite de aceitação, o que levou à rejeição da amostra no 1º dia de avaliação. Seguindo as tendências da pontuação dos atributos, a intenção de compra foi diminuindo durante a armazenagem. No 9º dia, quando todas as amostras receberam notas abaixo do limite de

aceitação para aparência e impressão global, a intenção de compra foi de 31%, 23% e 38% para os tratamentos ACAA, FM e FMC respectivamente.

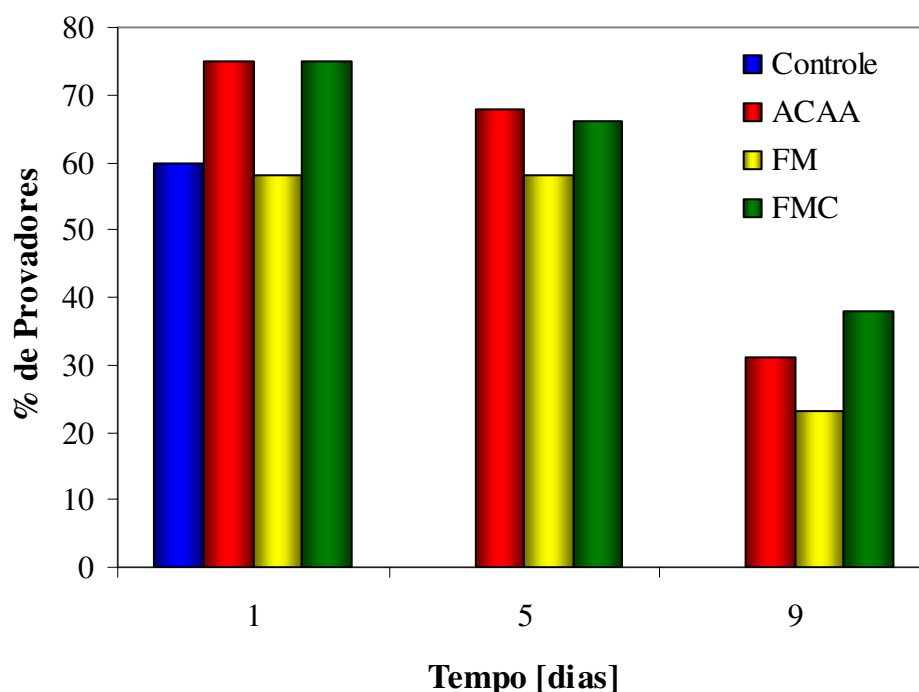


Figura 5.31. Intenção de compra das fatias de maçã submetidas a diferentes tratamentos e avaliadas sensorialmente ao longo do estudo da vida útil. Controle: amostras apenas sanitizadas; ACAA: tratamento com agentes antioxidantes; FM: tratamento com agentes antioxidantes e cobertura de fécula de mandioca; FMC: tratamento com agentes antioxidantes e cobertura contendo lipídios.

Baseado nos resultados obtidos na etapa de estudo de vida útil de fatias de maçã minimamente processadas, pode-se concluir que a aplicação de agentes antioxidantes, como os ácidos cítrico e ascórbico, combinada ao uso de cobertura à base de fécula de mandioca com cera de carnaúba e ácido esteárico resultou em um tratamento eficiente na redução da taxa respiratória e da perda de peso, bem como na manutenção das propriedades mecânicas, dos parâmetros de cor e do teor de vitamina C durante 12 dias de armazenamento a 5 °C. Contudo, as amostras com tratamentos ACAA, FM e FMC foram rejeitadas na análise sensorial no 9º dia de estocagem, indicando que a vida útil do produto é inferior a este período, sendo comprovadamente bem avaliadas até o 5º dia.

VI. CONCLUSÕES

O delineamento Plackett-Burman foi uma boa ferramenta para seleção das variáveis envolvidas na elaboração de coberturas emulsificadas. A concentração de fécula de mandioca, porcentagem de glicerol e razão cera de carnaúba: ácido esteárico ou palmítico influenciaram grandemente a estabilidade físicas das emulsões, a densidade superficial de sólidos e as propriedades de barreira das coberturas. O tempo e velocidade de emulsificação foram fixados na etapa subsequente.

O planejamento composto central rotacional (DCCR) 2^3 foi um instrumento eficaz para a escolha de formulações otimizadas de coberturas com concentrações de fécula de mandioca, glicerol, cera de carnaúba e ácido graxo que proporcionaram maior estabilidade, melhores propriedades mecânicas e de barreira e menores solubilidade e conteúdo de umidade.

Modelos e superfícies de respostas foram obtidos para a taxa respiratória das fatias de maçã com coberturas, resistência ao vapor de água das coberturas, módulo de elasticidade, solubilidade e umidade dos filmes elaborados com ácido esteárico. Para as formulações contendo ácido palmítico, os modelos não apresentaram $R^2 > 75\%$, indicando falta de ajuste aos dados observados, não sendo possível gerar superfícies de resposta.

Quatro formulações com ácido esteárico na região com elevados valores de resistência ao vapor de água e baixos valores de taxa respiratória, módulo de elasticidade, solubilidade e umidade, simultaneamente, foram selecionadas para a etapa de validação. Os modelos obtidos no planejamento experimental apresentaram bom ajuste, o que foi evidenciado pelos desvios relativos inferiores a 15% na maioria das respostas. Entre os tratamentos selecionados, apenas a formulação 3 (3,50% fécula; 1,00% glicerol; 0,40% cera de carnaúba; 0,60% ácido esteárico) não apresentou propriedades de barreira satisfatórias e produziu filmes mais rígidos com superfícies bastante irregulares, porém, menos higroscópicos. Todos os filmes produzidos apresentaram redução da temperatura de fusão dos componentes lipídicos, devido à adição de glicerol e dependência da concentração de cera utilizada, resultando em alterações das propriedades mecânicas das películas. A formulação 4 (3,00% fécula; 1,50% glicerol; 0,20% cera de carnaúba; 0,80% ácido esteárico) apresentou coberturas com boas propriedades de barreira, boa estabilidade e distribuição de lipídios na emulsão, bem como filmes com propriedades ópticas, mecânicas,

térmicas, físicas e estruturais satisfatórias. Assim, a formulação 4 foi selecionada para ser utilizada no estudo da vida útil de fatias de maçãs minimamente processadas.

Entre os tratamentos aplicados em fatias de maçã ‘Gala’, a utilização de ácidos cítrico e ascórbico e cobertura à base de fécula de mandioca, cera de carnaúba e ácido esteárico foi eficiente na manutenção dos parâmetros de qualidade durante estocagem de 12 dias, sendo bem avaliados sensorialmente até o 5º dia. As amostras tratadas com agentes antioxidantes e a cobertura selecionada no planejamento experimental apresentaram preservação das propriedades mecânicas e dos parâmetros de cor, redução da perda de peso, taxa respiratória e perda de vitamina C e menor degradação da parede celular ao longo da vida útil, além de não afetar negativamente o sabor e o aroma das fatias de maçã.

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, a cobertura à base de fécula de mandioca, cera de carnaúba e ácido esteárico pode ser aplicada a outras frutas minimamente processadas e o estudo de sua eficiência em um novo produto é uma sugestão para futuras pesquisas. A substituição dos componentes lipídicos (cera de carnaúba e ácido esteárico) por outros compostos naturais, como óleos essenciais e extrato de própolis, também é uma alternativa interessante para novas formulações de coberturas aplicadas a produtos minimamente processados.

VIII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIFINA - Associação Brasileira das Indústrias de Química Fina, Biotecnologia e suas Especialidades. **A PVP e a cera de carnaúba.** Disponível em: < <http://www.abifina.org.br/informaNoticia.asp?cod=80> >. Acesso em: 15/02/2011.

AGRICULTURE AND AGRI-FOOD CANADA. **Packaged Foods in the United States – Market Indicator Report.** Disponível em: < [URL. http://www.flowerscanadagrowers.com/upload/Market%20Indicator%20Report.pdf](http://www.flowerscanadagrowers.com/upload/Market%20Indicator%20Report.pdf) >. Acesso em: 10/12/2010.

AHVENAINEN, R. New Approaches in Improving the Shelf Life of Minimally Processed Fruit and Vegetable. **Trends in Food Science & Technology International**, Amsterdam, v.7, n. 5, p. 179-187, mai. 1996.

AKED, J. Maintaining the post-harvest quality of fruits and vegetables. In: JONGEN, W. (Editor). **Fruit and Vegetal Processing: improving quality.** Boca Raton: CRC Press, 2002. Capítulo 7, p. 119 - 149.

ALCANTARA, C. R.; RUMSEY, T. R.; KROCHTA, J. M. Drying rate effect on the properties of whey protein films. **Journal of Food Process Engineering**, Trumbull, v.21, n. 5, p.387-405, nov. 1998.

AL-HASSAN, A. A.; NORZIAH, M. H. Starch-gelatin edible films: water vapor permeability and mechanical properties as affected by plasticizers. **Food Hydrocolloids**, Amsterdam, 2011. doi:10.1016/j.foodhyd.2011.04.015.

ALMEIDA, G. V. B; ALVES, A. A. **Mercado de maçã:** Situação atual, ameaças, oportunidades e estratégias para o futuro. Disponível em: < <http://www.todafruta.com.br> >. Acesso em: 18/07/2011.

AL-MUHTASEB, A.H.; MCMINN, W.A.M.; MAGEE, T.R.A. Moisture sorption isotherm characteristics of food products: a review. **Food and Bioproducts Processing**, Amsterdam, v. 80, n.2, p. 118-128, jun. 2002.

ANDRADE MAHECHA, M. M. **Elaboração e caracterização de biofilmes de farinha de biri (*Canna indica* L.).** 2009. 159p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas. Campinas,

2009.

ANDREOTTI, A., et al. Combined GC/MS analytical procedure for the characterization of glycerolipid, waxy, resinous and proteinaceous materials in a unique paint microsample. **Analytical Chemistry**, Washington, v.78, n. 13, p. 4490-4500, jul. 2006.

ANDRÉS, C. S.; GIANNUZZI, L.; ZARITZKY, N. E. Quality Parameters of Packaged Refrigerated Apple Cubes in Orange Juice. **LWT – Food Science and Technology**, Amsterdam, v. 35, n. 8, p. 670-679, dez. 2002.

AOAC. **Official Methods of Analysis of AOAC International**, 18 ed., Gaithersburg: Association of Official Analytical Chemists, 2005.

AOAC. **Official Methods of Analysis of AOAC International**. 16 ed., Gaithersburg: Association of Official Analytical Chemists, 1998. CD-ROM.

APPEZZATO-DA-GLÓRIA, B.; CARMELLO-GUERREIRO, S. M. **Anatomia Vegetal**. 2ª ed. Viçosa: Editora UFV, 2006. 438 p.

ARAUJO-FARRO, P. C., et al. Development of films based on quinoa (*Chenopodium quinoa*, Willdenow) starch. **Carbohydrate Polymers**, Amsterdam, v. 81, n. 4, p. 839–848, jul. 2010.

ASTM D 644-99 R02. Standard Test Method for Moisture Content of Paper and Paperboard by Oven Drying. In: **Annual Book of ASTM Standards**. Volume 15.09. West Conshohocken: ASTM International, 2005.

ASTM D 882-02. Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. In: **Annual Book of ASTM Standards**. Volume 08.01. West Conshohocken: ASTM International, 2005.

AURAS, R.; ARROYO, B.; SELKE, S. Production and Properties of Spin-Coated Cassava-Starch-Glycerol-Beeswax Films. **Starch/Stärke**, Weinheim, v. 61, n. 8, p. 463–471, ago. 2009.

AVENA-BUSTILLOS, R. J., et al. Optimization of edible coating formulations on zucchini to reduce water loss. **Journal of Food Engineering**, Amsterdam, v.21, n. 2, p.197-214, 1994.

- AVENA-BUSTILLOS, R. J., et al. Water vapor permeability of mammalian and fish gelatin films. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 71, n. 4, p. 202-207, mai. 2006.
- 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**, Amsterdam, v. 80, n. 3, p. 423–431, mar. 2003.
- BALDWIN, E. A., et al. Effect of two coatings with different permeability characteristics on mango *Mangifera indica* L. ripening during storage. **Postharvest Biology and Technology**, Amsterdam, v. 17, n. 3, p. 215-226, nov. 1999.
- BANGYEKAN, C.; AHT-ONG, D.; SRIKULKIT, K. Preparation and properties evaluation of chitosan-coated cassava starch films. **Carbohydrate Polymers**, Amsterdam, v. 63, n. 1, p.61–71, jan. 2006.
- BASSON, I; REYNHARDT, E. C. An investigation of the structures and molecular dynamics of natural waxes: II. Carnauba wax. **Journal of Physics D: Applied Physics**, Bristol, v. 21, n. 14, p. 1429-1433, set. 1988.
- BEN-YEHOSHUA, S.; BURG, S. P.; YOUNG, R. Resistance of citrus fruit to mass transport of water vapor and other gases. **Plant Physiology**, Waterbury , v. 79, n. 4, p. 1048-1053, dez. 1985.
- BERBARI, S. A. G.; SILVEIRA, N. F. A.; OLIVEIRA, L. A. T. Avaliação do comportamento de pasta de alho durante o armazenamento (*Allium sativum* L.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 23, n. 3, set/dez, 2003.
- BERGO, P.; SOBRAL, P. J. A.; PRISON, J. M. Effect of glycerol on physical properties of cassava starch films. **Journal of Food Processing and Preservation**, Malden, v. 34, n. 2, p. 401–410, mai. 2010.
- BETT, K. L., et al. Flavor of fresh-cut Gala apples in barrier film packaging as affected by storage time. **Journal of Food Quality**, Malden, v. 24, n. 2, p. 141-156, jun. 2001.
- BICO, S. L. S., et al. Combined effects of chemical dip and/or carrageenan coating and/or controlled atmosphere on quality of fresh-cut banana. **Food Control**, Amsterdam, v. 20, n. 5, p. 508-514, mai. 2009.

BIERHALS, V.S. **Estudo de vida útil de abacaxis (Ananas comosus L. Merrill cv 'Pérola') minimamente processados em rodela com coberturas comestíveis**. 2010. 161p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

BIERHALS, V.S.; CHIUMARELLI, M.; HUBINGER, M. D. Effect of Cassava Starch Coating on Quality and Shelf Life of Fresh-Cut Pineapple (Ananas Comosus L. Merrill cv "Pérola"). **Journal of Food Science**, Chicago, v. 76, n. 1, p. E62-E72, jan./fev. 2011.

BONILLA, J., et al. Physical properties of chitosan-basil essential oil edible films as affected by oil content and homogenization conditions. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON ENGINEERING AND FOOD – ICEF, 11., 2011, Atenas, **Congress Proceedings**, Atenas: ICEF, 2011. Volume II, p. 857-858.

BOSQUEZ-MOLINA, E.; GUERRERO-LEGARRETA, I.; VERNON-CARTER, E. J. Moisture barrier properties and morphology of mesquite gum-candelilla wax based edible emulsion coatings. **Food Research International**, Amsterdam, v. 36, n. 9-10, p. 885 - 893, 2003.

BOURBON, A. I., et al. Physico-chemical characterization of chitosan-based edible films incorporating bioactive compounds of different molecular weight. **Journal of Food Engineering**, Amsterdam, v. 106, n. 2, p. 111-118, set. 2011.

BOWER, J. D. Waxes. In: TRACTON, A. A. (Editor). **Coatings Technology Handbook**. 3 ed. Boca Raton: CRC Press, 2006. p. 66-1 – 66-6.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Aprova o Regulamento Técnico sobre embalagens e Equipamentos Elastoméricos em Contato com Alimentos. Resolução nº 123, de 19 de junho de 2001. **Diário Oficial da União**, Brasília, 26 jun. 2001.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Regulamento técnico sobre os padrões microbiológicos para alimentos. **Resolução nº 12, de 02 de janeiro de 2001**. Disponível em: < http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/12_01rdc.htm >. Acesso em: 25/03/2011.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Aprova o Regulamento Técnico de Identidade e de Qualidade para a Classificação da Cera de Carnaúba. Instrução Normativa nº. 35, de 30 de novembro de 2004. **Diário Oficial da União**, Brasília, Seção 1,

p. 59, 01/12/2004.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Projeto de Instrução Normativa referente ao Processamento, Armazenamento e Transporte de Produtos Orgânicos e seus respectivos Anexos. Portaria nº. 433, de 13 de maio de 2008. **Diário Oficial da União**, Brasília, Seção 1, p. 14, 15/05/2008.

BRECHT, J. K., et al. Alterações Metabólicas. In: MORETTI, C. L. (Editor). **Manual de Processamento Mínimo de Frutas e Hortaliças**. Brasília: Embrapa Hortaliças e SEBRAE, 2007. Capítulo 2, p. 43 – 99.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemists' Society**, Washington, v.60, n. 2, p.309-319, fev. 1938.

CARMELLO-GUERREIRO, S. M. **Técnica de inclusão de material vegetal em historresina**. Botucatu: Departamento de Botânica da UNESP, 1995. 8p.

CARVALHO, A. V.; LIMA, L. C. O. Qualidade de kiwis minimamente processados e submetidos a tratamento com ácido ascórbico, ácido cítrico e cloreto de cálcio. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 37, n. 5, p. 679-685, mai. 2002.

CECCHI, H. M. **Fundamentos Teóricos e Práticos em Análise de Alimentos**. 2 ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 2003. 208 p.

CHANA-THAWORN, J.; CHANTHACHUM, S.; WITTAYA, T. Properties and antimicrobial activity of edible films incorporated with kiam wood (*Cotyleobium lanceotatum*) extract. **LWT - Food Science and Technology**, Amsterdam, v. 44, n. 1, p. 284-292, jan. 2011.

CHAUHAN, O. P., et al. Shellac and aloe-gel-based surface coatings for maintaining keeping quality of apple slices. **Food Chemistry**, Amsterdam, v. 126, n. 3, p. 961-966, jun. 2011.

CHE, L., et al. Rheological properties of dilute aqueous solutions of cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, Amsterdam, v. 74, n. 3, p. 385-389, nov. 2008.

CHEN, S.; NUSSINOVITCH, A. Permeability and roughness determinations of wax-

hydrocolloid coatings, and their limitations in determining citrus fruit overall quality. **Food Hydrocolloid**, Amsterdam, v.15, n. 3, p. 127-137, mai. 2001.

CHIEN, P. J.; SHEU, F.; YANG, F. H. Effects of edible chitosan coating on quality and shelf life of sliced mango fruit. **Journal of Food Engineering**, Amsterdam, v. 78, n. 1, p. 225-229, jan. 2007.

CHITARRA, M.I.F. **Processamento mínimo de frutas e hortaliças**. Lavras: UFLA/FAEPE, 2000. 113p.

CHIUMARELLI M.; FERREIRA M. D. Qualidade pós-colheita de tomates ‘Débora’ com utilização de diferentes coberturas comestíveis e temperaturas de armazenamento. **Horticultura Brasileira**, Brasília, v. 24, n. 3, p. 381-385, jul./set. 2006.

CHIUMARELLI, M. **Avaliação da Vida Útil de Manga (Mangifera indica cv ‘Tommy Atkins’) Minimamente Processada Pré-Tratada com Ácido Cítrico e Coberturas Comestíveis**. 2008. 102p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

CHIUMARELLI, M., et al. Cassava Starch Coating and Citric Acid to Preserve Quality Parameters of Fresh-Cut “Tommy Atkins” Mango. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 75, n. 5, p. E297-E304, jun./jul. 2010.

CHIUMARELLI, M., et al. Fresh cut Tommy Atkins mango pre-treated with citric acid and coated with cassava (*Manihot esculenta* Crantz) starch or sodium alginate. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, Amsterdam, v. 12, n. 3, p. 381-387, jul. 2011.

CISNEROS-ZEVALLOS, L.; KROCHTA, J.M. Internal modified atmospheres of coated fresh fruits and vegetables: understanding relative humidity effects. In: HAN, J. H. (Editor). **Innovations in Food Packaging**. Amsterdam: Elsevier Science & Technology Books, 2005. Capítulo 11, p. 173 -184.

COLLA, E. **Biofilmes de Farinha de Amaranto Adicionados de Ácido Esteárico: elaboração e aplicação em morangos frescos (Fragaria ananassa)**. 2004. 118p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

CONFORTI, F. D.; TOTTY, J. A. Effect of three lipid/hydrocolloid coatings on shelf life stability of Golden Delicious apples. **International Journal of Food Science and Technology**, London, v. 42, n. 10, p. 1101-1106, out. 2007.

DALGLEISH, D. G. Food emulsions: Their Structures and Properties. In: FRIBERG, S. E.; LARSSON, K.; SJÖBLOM, J. **Food Emulsions**. 4 ed. New York: Marcel Dekker, 2004. Capítulo 1, p. 17- 60.

DIAS, A. B., et al. Biodegradable films based on rice starch and rice flour. **Journal of Cereal Science**, Amsterdam, v. 51, n. 2, p. 213-219, mar. 2010.

DOWNES, F.P.; ITO, K. **Compendium of methods for the microbiological examination of foods**. 4 ed. Washington: American Public Health Association, 2001.

DU, W-X., et al. Effects of allspice, cinnamon, and clove bud essential oils in edible apple films on physical properties and antimicrobial activities. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 74, n. 7, p. M372–M378, set. 2009.

FAOSTAT. **Apple - Cassava**. Disponível em: < <http://faostat.fao.org> >. Acesso em: 08/07/2011.

FATIBELLO-FILHO, O.; VIEIRA, I. C. Uso analítico de tecidos e de extratos brutos vegetais como fonte enzimática. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 3, p. 455-464, mai. 2002.

FDA - U.S. Food and Drug Administration. Center of Food Safety and Applied Nutrition. **Alphabetical List of GRAS Substances**. Disponível em: < <http://www.cfsan.fda.gov/~dms/opascogc.html> >. Acesso em: 15/02/2011.

FERRARI, C. C., et al. Effect of Osmotic Dehydration and Pectin Edible Coatings on Quality and Shelf Life of Fresh-Cut Melon. **Food and Bioprocess Technology**, New York, doi: 10.1007/s11947-011-0704-6, out. 2011.

FERRARI, C. C. **Avaliação do emprego da desidratação osmótica e de coberturas comestíveis de pectina na estrutura celular e na qualidade de melão minimamente processado**. 2009. 170p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

FERRARI, C. C. **Estudo da transferência de massa e qualidade do melão desidratado osmoticamente em soluções de sacarose e maltose**. 2005. 98p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

FISHER S.A., Comércio, Indústria e Agricultura. **Mercado interno**. Disponível em: < http://www.citrosuco.com.br/fischer/fischer/sites/fischer/fraiburgo/produtos/mercInterno/categorias_e_embalagens.html >. Acesso em: 15/07/2011.

FLOROS, J. D.; MATSOS, K. I. Introduction to modified atmosphere packaging. In: HAN, J. H. (Editor). **Innovations in Food Packaging**. Amsterdam: Elsevier Science & Technology Books, 2005. Capítulo 10, p. 156 -172.

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

FONTES, L. C. B., et al. Preservation of minimally processed apple using edible coatings. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 28, n. 4, p. 872-880, out./dez. 2008.

FRANCO, C. M. L., et al. **Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas**: Volume 1 - Propriedades Gerais do Amido. São Paulo: Fundação Cargill, 2002. p.101-169.

FUKUDA, C.; OTSUBO, A. A. **Cultivo da mandioca na região centro sul do Brasil**. Embrapa Mandioca e Fruticultura. Disponível em: < http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Mandioca/mandioca_centrosul/index.htm >. Acesso em: 18/07/2011.

GARCIA, L. C. **Aplicação de coberturas comestíveis em morangos minimamente processados**. 2008. 120 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

GARCIA, L. C., et al. Selection of an edible starch coating for minimally processed strawberry. **Food Bioprocess and Technology**, New York, v.3, n.6, p. 834-842, dez. 2010.

GARCIA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Plasticized Starch-Based Coatings

to Improve Strawberry (*Fragaria x Ananassa*) Quality and Stability. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Washington, v. 46, n. 9, p.3758-3767, set. 1998.

GARCÍA, N. L. et al. A comparison between the physico-chemical properties of tuber and cereal starches. **Food Research International**, Amsterdam, v. 42, n. 8, p. 976-982, out. 2009.

GERALDINE, R. M., et al. Characterization and effect of edible coatings on minimally processed garlic quality. **Carbohydrate Polymers**, Amsterdam, v. 72, n.3, p. 403-409, mai. 2008.

GHANBARZADEH, B.; ALMASI, H. Physical properties of edible emulsified films based on carboxymethyl cellulose and oleic acid. **International Journal of Biological Macromolecules**, Amsterdam, v. 48, n. 1, p. 44-49, jan. 2011.

GHANBARZADEH, B.; ALMASI, H.; ENTEZAMI, A. A. Physical properties of edible modified starch/carboxymethyl cellulose films. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, Amsterdam, v. 11, n. 4, p. 697-702, out. 2010.

GONZÁLEZ-AGUILAR, G. A., et al. Biochemical changes of fresh-cut pineapple slices treated with antibrowning agents. **International Journal of Food Science and Technology**, London, v. 40, n. 4, p. 377-383, abr. 2005.

GONZÁLEZ-AGUILAR, G. A., et al. Physiological and quality changes of fresh-cut pineapple treated with antibrowning agents. *LWT – Food Science and Technology*, Amsterdam, v.37, n. 3, p.369-376, mai. 2004.

GU, Y. S.; DECKER, A. E.; MCCLEMENTS, D. J. Production and characterization of oil-in-water emulsions containing droplets stabilized by multilayer membranes consisting of beta-lactoglobulin, iota-carrageenan and gelatin, **Langmuir**, Washington, v. 21, n. 13, p. 5752-5760, jun. 2005

GUILBERT, S.; GONTARD, N. Agro-polymers for edible and biodegradable films: review of agricultural polymeric materials, physical and mechanical characteristics. In: HAN, J. H. (Editor). **Innovations in Food Packaging**. Amsterdam: Elsevier Science & Technology Books, 2005. Capítulo 16, p. 263 -276.

HAN, C., et al. Sensory evaluation of fresh strawberries (*Fragaria ananassa*) coated with

chitosan-based edible coatings. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 70, n. 3, p. 172-180, abr. 2005.

HAN, J. H.; GENNADIOS, A. Edible films and coatings: a review. In: HAN, J. H. (Editor). **Innovations in Food Packaging**. Amsterdam: Elsevier Science & Technology Books, 2005. Capítulo 15, p. 239 -262.

HAN, J.H., et al. Physical and mechanical properties of pea starch edible films containing beeswax emulsions. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 71, n. 5, p. E290-E296, jun./jul. 2006.

HERNÁNDEZ-MUÑOZ, P., et al. Development and characterization of biodegradable films made from wheat gluten protein fractions. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v.51, n. 26, p. 7647-7654, dez. 2003.

HOA, T. T., et al. Effect of different coating treatments on the quality of mango fruit. **Journal of Food Quality**, Malden, v. 25, n. 6, p. 471-486, dez. 2002.

IFST. **Development and use of microbiological criteria for foods**. London: Institute of Food Science and Technology, 1999. 76 p.

IMRAN, M., et al. Cellulose derivative based active coatings: Effects of nisin and plasticizer on physico-chemical and antimicrobial properties of hydroxypropyl methylcellulose films. **Carbohydrate Polymers**, Amsterdam, v. 81, n. 2, p. 219-225, jun. 2010.

ISO 6579. **Microbiology of food and animal feeding stuffs: Horizontal method for the detection of *Salmonella spp.*** 4th ed. The International Organization for Standardization, 2002.

JACKMAN, R.L.; STANLEY, D.W. Perspectives in the Textural Evaluation of Plant Foods. **Trends in Food Science & Technology**, Amsterdam, v.6, n.6, p.187-194, jun. 1995.

JACKSON, J. E. **Biology of apples and pears**. Nova York: Cambridge University Press, 2003. 488 p.

JACOMINO, A. P., et al. Conservação de goiabas tratadas com emulsões de cera de

carnaúba. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 25, n. 3, p. 401-405, dez. 2003

JACOMINO, A. P., et al. Processamento Mínimo de Frutas no Brasil. In: SIMPOSIUM “ESTADO ACTUAL DEL MERCADO DE FRUTOS Y VEGETALES CORTADOS EM IBEROAMÉRICA”, 2004, San José, Costa Rica. **Anais...** San José, 2004.

JIMÉNEZ, A., et al. Effect of lipid self-association on the microstructure and physical properties of hydroxypropyl-methylcellulose edible films containing fatty acids. **Carbohydrate Polymers**, Amsterdam, v. 82, n. 3, p. 585-593, out. 2010.

JOSHI, H. N.; KRAL, M. A.; TOPP, E. M. Microwave drying of aqueous tablet film coatings: a study on free films. **International Journal of Pharmaceutics**, Amsterdam, v. 51, n. 1, p. 19-25, abr. 1989.

KADER, A. A. Quality Parameters of Fresh-cut Fruit and Vegetable Products. In: LAMIKANRA, O. (Editor). **Fresh-cut fruits and vegetables: science, technology, and market**. Boca Raton: CRC Press, 2002. Capítulo 1, p. 11 - 20

KADER, A.A. **Apple: 'Gala'** - Recommendations for Maintaining Postharvest Quality. Disponível em: <
http://postharvest.ucdavis.edu/Produce/Producefacts/Fruit/apple_gala.shtml >. Acesso em: 22/07/2011.

KAYSERLIOGLU, B. S., et al. Drying Temperature and Relative Humidity Effects on Wheat Gluten Film Properties. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 51, n. 4, p. 964-968, fev. 2003.

KIM, K. M., et al. Effect of modified atmosphere packaging on the shelf-life of coated, whole and sliced mushrooms. **LWT – Food Science and Technology**, Amsterdam, v.39, n. 4, p.364-371, mai. 2006.

KOKOSZKA, S., et al. Protein and glycerol contents affect physico-chemical properties of soy protein isolate-based edible films. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, Amsterdam, v. 11, n. 3, p. 503-510, jul. 2010.

KOWALCZYK, D.; BARANIAK, B. Effects of plasticizers, pH and heating of film-forming solution on the properties of pea protein isolate films. **Journal of Food**

Engineering, Amsterdam, v. 105, n. 2, p. 295-305, jul. 2011.

KROCHTA, J. M. Proteins as raw materials for films and coatings: definitions, current status, and opportunities. In: GENNADIOS, A. (Editor). **Protein-based Films and Coatings**, Boca Raton: CRC Press, 2002. Capítulo 1, p. 1 – 41.

LEE, J.Y., et al. Extending shelf-life of minimally processed apples with edible coatings and antibrowning agents. **LWT – Food Science and Technology**, Amsterdam, v. 36, n. 3, p. 323-329, mai. 2003.

LIN, D.; ZHAO, Y. Innovations in the development and application of edible coatings for fresh and minimally processed fruits and vegetables. **Comprehensive Reviews in Food Science And Food Safety**, Chicago, v. 6, n. 3, p. 60-75, jun. 2007.

LUTTON, E. S.; FEHL, A. J. The polymorphism of odd and even saturated single acid triglycerides, C8–C22. **Lipids**, Berlim, v. 5, n. 1, 90–99, jan. 1970.

MAFTOONAZAD, N.; RAMASWAMY, H. S. Postharvest shelf-life extension of avocados using methylcellulose edible coating. **LWT – Food Science and Technology**, Amsterdam, v. 38, n. 6, p. 617-624, set. 2005.

MAFTOONAZAD, N.; RAMASWAMY, H. S.; MARCOTTE, M. Shelf-life extension of peaches through sodium alginate and methyl cellulose edible coatings. **International Journal of Food Science and Technology**, London, v. 43, n. 6, p. 951–957, jun. 2008.

MALI, S., et al. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. **Journal of Food Engineering**, Amsterdam, v. 75, n. 4, p. 453-460, ago. 2006.

MALI, S., et al. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. **Carbohydrate Polymers**, Amsterdam, v. 60, n. 3, p. 283-289, mai. 2005.

MALI, S., et al. Relationships among the Composition and Physicochemical Properties of Starches with the Characteristics of Their Films. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 52, n.25, p. 7720-7725, dez. 2004.

MARTIN, A.; RICHTER, M. Oligomerization of glycerol – a critical review. **European**

- Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v. 113, n. 1, p. 100–117, jan. 2011.
- MARTIN-BELLOSO, O. Pros and cons of minimally processed foods. **Trends in Food Science & Technology**, Amsterdam, v. 18, n. 11, p. 582, nov. 2007.
- MARTÍN-BELLOSO, O.; SOLIVA-FORTUNY, R. C.; BALDWIN, E. A. Conservación Mediante Recubrimientos Comestibles. In: GONZÁLEZ-AGUILAR, G. A.; GARDEA, A. A.; CUAMEA-NAVARRO, F. (Editores). **Nuevas Tecnologías de Conservación de Productos Vegetales Frescos Cortados**. Sonora: CIAD, A.C., 2005. p. 77-94
- MATTA JR, M. D., et al. Propriedades de barreira e solubilidade de filmes de amido de ervilha associado com goma xantana e glicerol. **Polímeros**, São Carlos, v. 21, n. 1, p. 67-72, fev. 2011.
- MCCLEMENTS, D. J. Critical review of techniques and methodologies for characterization of emulsion stability. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Philadelphia, v. 47, n. 7, p. 611-649, set. 2007.
- MCHUGH, T.H.; KROCHTA, J. M. Dispersed phase particle-size effects on water vapor permeability of whey-protein beeswax edible emulsion films. **Journal of Food Processing and Preservation**, Malden, v. 18, n. 3, p. 173-188, ago. 1994.
- MEILGAARD, M.; CIVILLE, G.V.; CARR, B.T. **Sensory Evaluation Techniques**. 3th ed., Florida: CRC Press Inc., 1999. 387p.
- MISHRA, B., et al. Permeability of edible coatings. **Journal of Food Science and Technology**, Karnataka, v. 47, n. 1, p. 109-113, jan./fev. 2010.
- MULLER, C. M. O.; YAMASHITA, F.; LAURINDO, J. B. Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. **Carbohydrate Polymers**, Amsterdam, v. 72, n. 1, p. 82-87, abr. 2008.
- MODA, E. M., et al. Uso de peróxido de hidrogênio e ácido cítrico na conservação de cogumelos *Pleurotus sajor-caju* 'in natura'. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 25, n. 2, p. 291-296, abr/jun, 2005.
- MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; HINRICHSSEN, G. Biofibres, biodegradable polymers

and biocomposites: An overview. **Macromolecular Materials and Engineering**, Weinheim, v. 276/277, n. 1, p. 1-24, mar. 2000.

MORETTI, C. L. Panorama do Processamento Mínimo de Frutas e Hortaliças. In: _____. (Editor). **Manual de Processamento Mínimo de Frutas e Hortaliças**. Brasília: Embrapa Hortaliças e SEBRAE, 2007. Capítulo 1, p. 27 – 40.

MORRISON, L. R. Glycerol. In: **Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical technology**. 5th ed.. New York: John Wiley, 2007.

MOTA, W.F. **Conservação Pós-Colheita do Maracujá-Amarelo (Passiflora edulis Sims f. flaricarpa Deg.) Influenciada por Ceras e Filme Plástico**. 1999. 58p. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia) - Curso de Fitotecnia, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1999.

MOURA, M. R., et al. Highly Stable, Edible Cellulose Films Incorporating Chitosan Nanoparticles. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 76, n. 2, p. N25–N29, mar. 2011.

NAVARRO-TARAZAGA, M. L.; MASSA, A.; PÉREZ-GAGO, M. B. Effect of beeswax content on hydroxypropyl methylcellulose-based edible film properties and postharvest quality of coated plums (Cv. Angeleno). **LWT - Food Science and Technology**, Amsterdam, Artigo in Press, 2011. doi: 10.1016/j.lwt.2011.03.011.

NUNES, M. C. N. Pome and Stone Fruits. In: _____. **Color Atlas of Postharvest Quality of Fruits and Vegetables**. Ames: Blackwell Publishing, 2008. p. 107-122.

OJEDA, R.M. **Utilização de Ceras, Fungicidas e Sanitizantes na Conservação de Goiabas ‘Pedro Sato’ sob Condição Ambiente**. 2001. 57p. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia) – Escola Superior de Agricultura ‘Luiz de Queiroz’, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2001.

O’KEEFE, S. F. Nomenclature and Classification of Lipids. In: AKOH, C. C.; MIN, D. B. (Editores). **Food Lipids: Chemistry, Nutrition and Biochemistry**. 2nd ed., New York: M. Dekker, 2008. Capítulo 1, p. 3-38.

OLIVAS, G.I.; BARBOSA-CÁNOVAS, G.V. Edible Coatings for Fresh-Cut Fruits. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Philadelphia, v.45, n.7-8, p.657-670, 2005.

OLIVAS, G.I.; MATTINSON, D.S.; BARBOSA-CÁNOVAS, G.V. Alginate coatings for preservation of minimally processed ‘Gala’ apples. **Postharvest Biology and Technology**, Amsterdam, v. 45, n. 1, p. 89 - 96, jan. 2007.

OLIVEIRA, M. A.; CEREDA, M. P. Pós-colheita de pêssegos (*Prunus pérsica* L. Bastsch) revestidos com filmes à base de amido como alternativa à cera comercial. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 23, supl. 0, p. 28-33, dez. 2003.

OMS-OLIU, G.; SOLIVA-FORTUNY, R.; MARTÍN-BELLOSO, O. Using polysaccharide-based edible coatings to enhance quality and antioxidant properties of fresh-cut melon. **LWT - Food Science and Technology**, Amsterdam, v. 41, n.10, p. 1862-1870, dez. 2008a.

OMS-OLIU, G.; SOLIVA-FORTUNY, R.; MARTÍN-BELLOSO, O. Edible coatings with antibrowning agents to maintain sensory quality and antioxidant properties of fresh-cut pears. **Postharvest Biology and Technology**, Amsterdam, v. 50, n.01, p. 87-95, out. 2008b.

PARETA, R.; EDIRISINGHE, M.J. A novel method for the preparation of starch films and coatings. **Carbohydrate Polymers**, Amsterdam, v. 63, n. 3, p.425-431, mar. 2006.

PARISH, E. J.; LI, S.; BELL, A. D. Chemistry of Waxes and Sterols. In: AKOH, C. C.; MIN, D. B. (Editores). **Food Lipids: Chemistry, Nutrition and Biochemistry**. 2nd ed., New York: M. Dekker, 2008. Capítulo 4, p.103-132.

PARK, S-I., et al. Vitamin E and mineral fortification in fresh-cut apples (Fuji) using vacuum impregnation. *Nutrition & Food Science*, Bingley, v. 35, n. 6, p. 393-402, 2005.

PEREIRA, B. Tendência Mundial. **Revista Frutas e Derivados**. IBRAF – Instituto Brasileiro de Frutas. São Paulo, n. 5, p. 27-29, mar. 2007.

PÉREZ-GAGO, M. B., et al. Effect of solid content and lipid content of whey protein isolate-beeswax edible coatings on color change of fresh-cut apples. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 68, n. 7, p. 2186-2191, set. 2003.

PÉREZ-GAGO, M. B., et al.. Effect of whey protein- and hydroxypropyl methylcellulose-based edible coatings on color change of fresh-cut apples. **Postharvest Biology and Technology**, Amsterdam, v. 36, n. 1, p. 77-85, abr. 2005.

PÉREZ-GAGO, M. B.; KROCHTA, J. M. Emulsion and bi-layer edible films. In: HAN, J. H. (Editor). **Innovations in Food Packaging**. Amsterdam: Elsevier Science & Technology Books, 2005. Capítulo 22, p. 384 – 402.

PÉREZ-GAGO, M. B.; KROCHTA, J. M. Formation and properties of whey protein films and coatings. In: GENNADIOS, A. (Editor). **Protein-based Films and Coatings**, Boca Raton: CRC Press, 2002. Capítulo 6, p. 159-180.

PÉREZ-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, fev. 2001.

PÉREZ-GAGO, M. B.; ROJAS, C.; DEL RIO, M. A. Effect of Lipid Type and Amount of Edible Hydroxypropyl Methylcellulose-lipid Composite Coatings Used to Protect Postharvest Quality of Mandarins cv. Fortune. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 67, n. 8, p. 2903-2910, out. 2002.

PERRECHIL, F. A. **Avaliação estrutural e reológica de emulsões simples e múltiplas estabilizadas por caseinato de sódio**. 2008. 95p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2008.

PHAN, D., et al. Functional properties of edible agar-based and starch-based films for food quality preservation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 53, n. 4, p. 973-981, fev. 2005.

PIERMARIA, J., et al. Kefiran films plasticized with sugars and polyols: water vapor barrier and mechanical properties in relation to their microstructure analyzed by ATR/FT-IR spectroscopy. **Food Hydrocolloids**, Amsterdam, v. 25, n. 5, p. 1261-1269, jul. 2011.

PINELI, L. L. O., et al. Associação de atmosfera modificada e antioxidantes reduz o escurecimento de batatas ‘Ágata’ minimamente processadas. **Horticultura Brasileira**, Brasília, v. 23, n. 04, p. 993-999, out./dez. 2005.

PONTES, Indústria de Cera Ltda. **Cera de carnaúba**. Disponível em: < <http://www.avanznet.com.br/projetos/cerapontes/home.php?acao=produtos> >. Acesso em: 15/02/2011.

PRATES, M. F. O. **Elaboração e caracterização de filmes biodegradáveis de amido de fruta-de-lobo e sorbitol e aplicação da cobertura em frutos de morango**. 2010. 97p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, 2010.

QI, H., et al. Extending shelf-life of Fresh-cut 'Fuji' apples with chitosan-coatings. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, Amsterdam, v. 12, n. 1, p. 62-66, jan. 2011.

QUEZADA-GALLO, J. A., et al. Lipid hydrophobicity, physical state and distribution effects on the properties of emulsion-based edible films. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, v.180, n. 1, p.37-46, dez. 2000.

RAYBAUDI-MASSILIA, R. M., et al. Comparative Study on Essential Oils Incorporated into an Alginate-Based Edible Coating To Assure the Safety and Quality of Fresh-Cut Fuji Apples. **Journal of Food Protection**, Des Miones, v. 71, n. 6, p. 1150-1161, jun. 2008.

REGERT, M.; LANGLOIS, J.; COLINART, S. Characterisation of wax works of art by gas chromatographic procedures. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 1091, n. 1-2, p. 124-136, out. 2005.

RHIM, J. W.; SHELLHAMMER, T. H. Lipid-based edible films and coatings In: HAN, J. H. (Editor). **Innovations in Food Packaging**. Amsterdam: Elsevier Science & Technology Books, 2005. Capítulo 21, p. 362 – 383.

RIBEIRO, C., et al. Optimization of edible coating composition to retard strawberry fruit senescence. **Postharvest Biology and Technology**, Amsterdam, v. 44, n. 1, p. 63-70, abr. 2007.

RICO, D. et al. Extending and measuring the quality of fresh-Cut fruit and vegetables: a Review. **Trends in Food Science and Technology**, Amsterdam, v. 18, n. 7, p.373-386, jul. 2007.

RÖßLE, C., et al. Alginate coating as carrier of oligofructose and inulin and to maintain the quality of fresh-cut apples. **Journal of Food Science**, Chicago, v.76, n.1, p. H19-H29, jan./fev. 2011.

ROCCULI, P., et al. Effects of the application of anti-browning substances on the

metabolic activity and sugar composition of fresh-cut potatoes. **Postharvest Biology and Technology**, Amsterdam, v. 43, n. 1, p. 151-157, jan. 2007.

ROCCULI, P.; ROMANI, S.; DALLA ROSA, M. Evaluation of physico-chemical parameters of minimally processed apples packed in non-conventional modified atmosphere. **Food Research International**, Amsterdam, v.37, n.4, p. 329–335, mai. 2004.

ROCHA, A. M. C. N.; BROCHADO, C. M.; MORAIS, A. M. M. B. Influence of chemical treatment on quality of CUT Apple (cv. Jonagored). **Journal of Food Quality**, Malden, v.21, n. 1, p. 13-28, jan 1998.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos**: uma estratégia sequencial de planejamentos. Campinas: Casa do Pão Editora, 2005.

ROJAS-GRAU, M. A., et al. Alginate and gellan-based edible coatings as carriers of antibrowning agents applied on fresh-cut Fuji apples. **Food Hydrocolloids**, Amsterdam, v. 21, n. 1, p. 118-127, jan. 2007.

ROJAS-GRAU, M. A.; TAPIA, M. S.; MARTÍN-BELLOSO, O. Using polysaccharide-based edible coatings to maintain quality of fresh-cut Fuji apples. **LWT – Food Science and Technology**, Amsterdam, v. 41, n. 1, 139-147, jan. 2008.

ROOS, Y.H. Phase transitions and transformations in food systems. In: HELDMAN, D.R.; LUND, D.B. (Editores). **Handbook of Food Engineering**. 2ed. Boca Raton: CRC Press, 2007. Capítulo 3, p. 287 – 352.

SÁNCHEZ-GONZALEZ, L., et al. Characterization of edible films base on hydroxypropyl methylcellulose and melaleuca essential oil. **Food Hydrocolloids**, Amsterdam, v. 23, n. 8, p. 2102-2109, dez. 2009.

SÁNCHEZ-GONZALEZ, L., et al. Effect of hydroxypropylmethylcellulose and chitosan coatings with and without bergamot essential oil on quality and safety of cold-stored grapes. **Postharvest Biology and Technology**, Amsterdam, v. 60, n. 1, p. 57-63, abr. 2011.

SANHI, S; SUMNU, S. G. Water Activity and Sorption Properties of Foods. In:_____. **Physical Properties of Foods**. New York: Springer Science, 2006. Capítulo 5, p. 193-228.

SANTOS, N. P.; CHIUMARELLI, M.; HUNBINGER, M. D. Efeito de coberturas à base de fécula de mandioca e cera de carnaúba em maçãs minimamente processadas. In: XVIII CONGRESSO INTERNO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNICAMP, 2010, Campinas. **Caderno de Resumos**. Campinas: PIBIC, 2010.

SANTOS, P. V. **Elaboração, Aditivação e Caracterização de Biofilmes à base de Fécula de Mandioca**. 2004. 252p. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2004.

SASAKI, F. F. **Processamento Mínimo de Abóbora (*Cucurbita moschata* Durh): alterações fisiológicas, qualitativas e microbiológicas**. 2005. 145 p. Dissertação (Mestrado em Ciências de Alimentos) – Escola Superior de Agricultura ‘Luiz de Queiroz’, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

SAUCEDO-POMPA, S., et al. Effect of candelilla wax with natural antioxidants on the shelf life quality of fresh-cut fruits. **Journal of Food Quality**, Mandel, v. 30, n.5, p. 823-826, out. 2007.

SHIH, F. F.; DAIGLE, K. W.; CHAMPAGNE, E. T. Effect of rice wax on water vapour permeability and sorption properties of edible pullulan films, **Food Chemistry**, Amsterdam, v. 127, n. 1, p. 118-121, jul. 2011.

SHON, J.; HAQUE, Z. U. Efficacy of sour whey as a shelf-life enhancer: use in antioxidative edible coatings of cut vegetables and fruit. **Journal of Food Quality**, Malden, v. 30, n. 5, p. 581-593, out. 2007.

SOLIVA-FORTUNY, R. C.; ELEZ-MARTÍNEZ, P.; MARTÍN-BELLOSO, O. Microbiological and biochemical stability of fresh-cut apples preserved by modified atmosphere packaging. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, Amsterdam, v. 5, n. 2, p. 215-224, jun. 2004.

SOLIVA-FORTUNY, R. C.; MARTÍN-BELLOSO, O. New advances in extending the shelf-life of fresh-cut fruits: a review. **Trends in Food Science & Technology**, Amsterdam, v.14, n. 9, p. 341-353, set. 2003.

SOTHORNVIT, R.; KROCHTA, J. M. Plasticizer effect on mechanical properties of b-lactoglobulin films. **Journal of Food Engineering**, Amsterdam, v. 50, n. 3, p. 149-155,

nov. 2001.

SOTHORNVIT, R.; RODSAMRAN, P. Effect of a mango film on quality of whole and minimally processed mangoes. **Postharvest Biology and Technology**, Amsterdam, v. 47, n. 3, p. 407-415, mar. 2008.

SUN, C.; GUNASEKARAN, S.; RICHARDS, M.P. Effect of xanthan gum on physicochemical properties of whey protein isolate stabilized oil-in-water emulsions. **Food Hydrocolloids**, Amsterdam, v. 21, n. 4, p. 555-564, jun. 2007.

TACO. **Tabela Brasileira de Composição de Alimentos**. Campinas: NEPA – Núcleo de Estudos e Pesquisa em Alimentação / UNICAMP. 2 ed. 2006. 42 p.

TANADA-PALMU, P. S.; GROSSO, C. R. F. Effect of edible wheat glúten-based films and coatings on refrigerated strawberry (*Fragaria ananassa*) quality. **Postharvest Biology and Technology**, Amsterddam, v. 36, n. 2, p. 199 - 208, mai. 2005.

TÁPIA BLÁCIDO, D. R. **Filmes à base de derivados do amaranto para uso em alimentos**. 2006. 351p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2006.

TÁPIA BLÁCIDO, D., et al. Contribution of the starch, protein, and lipid fractions to the physical, thermal, and structural properties of Amaranth (*Amaranthus caudatus*) flour films. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 72, n. 5, p. E293-E300, jun./jul. 2007.

TAPIA, M. S., et al. Use of alginate and gellan- based coatings for improving barrier, texture and nutritional properties of fresh-cut papaya. **Food Hydrocolloids**, Amsterdam, v. 22, n. 8, p. 1493-1503, dez. 2008.

TODA FRUTA. **Cultivares de maçã**. Disponível em: < <http://www.todafruta.com.br> >. Acesso em: 20/07/2011.

TOIVONEN, P. M. A.; BRUMMELL, D. A. Biochemical bases of appearance and texture changes in fresh-cut fruit and vegetables. **Postharvest Biology and Technology**, Amsterdam, v. 48, n. 1, p. 1-14, abr. 2008.

TONGDEESOONTOR, W., et al. Effect of carboxymethyl cellulose concentration on physical properties of biodegradable cassava starch-based films. **Chemistry Central**

Journal, London, v. 5, n. 6, p. 1-8, fev. 2011.

USDA - National Organic Program. **National List of Allowed and Prohibited Substances**. Disponível em: < <http://www.ams.usda.gov/> >. Acesso em: 15/06/2008.

USDA. **National Nutrient Database for Standard Reference**. Disponível em: < <http://www.nal.usda.gov/fnic/foodcomp/search/> >. Acesso em: 11/04/2011.

VALENCIA-CHAMORRO, S. A., et al. Effect of antifungal hydroxypropyl methylcellulose-lipid edible coatings on penicillium decay development and postharvest quality of old-stored 'Ortanique' mandarins. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 75, n. 8, p. S418-S426, out. 2010.

VANETTI, M. C. D. Microbiologia. In: MORETTI, C. L. (Editor). **Manual de Processamento Mínimo de Frutas e Hortaliças**. Brasília: Embrapa Hortaliças e SEBRAE, 2007. Capítulo 5, p. 141 – 152.

VARGAS, M., et al. Characterization of Chitosan-oleic acid composite films. **Food Hydrocolloids**, Amsterdam, v. 23, n. 2, p. 536-547, mar. 2009a.

VARGAS, M., et al. Effect of chitosan-based edible coatings applied by vacuum impregnation on quality preservation of fresh-cut carrot. **Postharvest Biology and Technology**, Amsterdam, v. 51, n. 2, p. 263-271, fev. 2009b.

VARGAS, M., et al. Recent Advances in Edible Coatings for Fresh and Minimally Processed Fruits. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Philadelphia, v. 48, n. 6, p. 496-511, jun. 2008.

VARGAS, M., et al. Quality of cold strawberries as affected by chitosan-oleic acid edible coatings. **Postharvest Biology and Technology**, Amsterdam, v. 41, n. 2, p. 164 - 171, ago. 2006.

VIANA, T. S. et al. Physicochemical characteristics of minimally processed 'Pérola' pineapples treated with edible coatings. **Acta Horticulturae**, Leuven, v. 822, n. 01, p.291-298, mar. 2009.

VIEIRA, A. P.; VIEITES, R. L.; EVANGELISTA, R. M. Película de fécula de mandioca no abacaxi minimamente processado. In: XVII CONGRESSO BRASILEIRO DE

CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, 2000, Fortaleza. **Anais**. Fortaleza: SBCTA, 2000.

VILAS BOAS, B. M. **Avaliação da qualidade de mangas ‘Tommy Aktins’ minimamente processadas e tratadas quimicamente**. 2003. 89p. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Alimentos) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2003.

VILLALOBOS, R., et al. Effect of coatings of hydroxypropyl methylcellulose-surfactants on color of carrot slices. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON ENGINEERING AND FOOD – ICEF, 9., 2004, Montpellier, **Congress Proceedings**, Montpellier: ICEF, 2004. p. 67–72.

VILLALOBOS, R.; HERNANDEZ-MUÑOZ, P.; CHIRALT, A. Effect of surfactants on water sorption and barrier properties of hydroxypropyl methylcellulose films. **Food Hydrocolloids**, Amsterdam, v. 20, n. 4, p. 502-509, jun. 2006.

VILLALOBOS-CARVAJAL, R., et al. Barrier and optical properties of edible hydroxypropyl methylcellulose coatings containing surfactants applied to fresh cut carrot slices. **Food Hydrocolloids**, Amsterdam, v. 23, n. 2, p. 526-535, mar. 2009.

WANG, X., et al. Effects of oregano oil, carvacrol, cinnamaldehyde, and citral on antimicrobial, mechanical and barrier properties of carrot puree films. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON PHOTONICS AND IMAGING FOR AGRICULTURAL ENGINEERING – PIAGENG, 2010, Bellingham, **Proceedings**, Bellingham: SPIE, 2010. Volume 7752, p. 77521D-1 - 77521D-9.

WONG, D. W. S., et al. Gas exchange in cut apples with bilayer coatings. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 42, n. 10, p. 2278-2285, out. 1994.

ANEXO A

Especificações técnicas da fécula de mandioca e da cera de carnaúba fornecidas pela Pilão Amidos Ltda e Pontes Indústria de Cera Ltda, respectivamente.

PILÃO AMIDOS LTDA

RUA MINISTRO GABRIEL PASSOS, 470
CEP: 85.980-000 – GUAÍRA- PR
Fone/Fax: (044) 3642-2344
e-mail: pilao@pilaoamidos.com.br

CERTIFICADO DE ANÁLISE

Cliente:	FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
Fornecedor:	PILÃO AMIDOS LTDA
Origem:	GUAÍRA-PARANÁ-BRASIL
Produto:	FÉCULA DE MANDIOCA
Data de Fabricação:	12/11/09
Lote nº:	0011/09
Quantidade:	4 Kg
Data da Certificação:	13/11/09

Resultados:

pH	6,25
Fator Ácido (ml)	2,57
Umidade (%)	13,22
Polpa (ml)	0,10
Granulometria (#mesh 100, %)	99,98
Viscosidade Brookfield	257cp

Metodologia:

Umidade	ISSO 1666
pH	Suspensão 30% em água destilada

Armazenamento:

Estocar em local fresco, seco em embalagens fechadas
Tempo recomendado de armazenamento: 02 anos

Observações:Cont. Qualidade:

Jonatan Gonçalves
CPF 055.089.499-33
Laboratório

Local:

GUAÍRA-PARANÁ-BRASIL

Data:

13/11/09

E-MAIL: jonatan@pilaoamidos.com.br



Certificado de análise

Produto	CERA DE CARNAÚBA TIPO 1 REFINADA EM ESCAMAS	Cas N0.	[8015-86-9]
Descrição do produto	Amostra	Certificado N0.	058/09
Quantidade	1 X 500 Gramas	Data de Emissão	Ago 10, 2009

Especificações

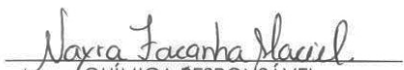
	TESTES	MÉTODO	ESPECIFICAÇÃO	REFERÊNCIA
01	Umidade	AMERWAX	0.50 % max	PONTES
02	Índice de Saponificação	ASTM D 1387-89	78 – 95 mg KOH/g	USP XXIX p. 3.457
03	Índice de Acidez	ASTM D 1386-98	02 – 07mg KOH/g	USP XXIX p. 3.457
04	Faixa de Fusão	USP XXIX p. 2.708	80 – 86 ° C	USP XXIX-classe II p. 3.457
05	Impurezas Insolúveis	AMERWAX	0.20 % max	PONTES
06	Material Volátil 175° C (Incluindo Umidade)	PONTES	0.60 % max	PONTES
07	Índice de Ésteres	USP XXIX p. 2.568	71 – 88 mg KOH/g	FOOD Chemicals Codex 4 th ED. p. 80
08	Resíduo de Ignição	USP XXIX p. 3.457	0.25 % max	USP XXIX p. 2.560 <281>
09	Metais Pesados	USP XXIX metodo II <231> p. 2.556	20 µg/g max	USP XXIX p. 3.458
10	Cor	ASTM D 1544-98 adaptado	2 – 4 gardner scale	PONTES



Resultados

LOTE NO.		846
DATA DE FABRICAÇÃO		Mar 03, 2009
DATA DE VALIDADE		Mar 03, 2016
01	Umidade	0.19
02	Índice de Saponificação	81.76
03	Índice de Acidez	3.08
04	Faixa de Fusão	80.0 – 83.5
05	Impurezas Insolúveis	0.00
06	Material Volátil 175° C (Incluindo Umidade)	0.47
07	Índice de Ésteres	78.68
08	Resíduo de Ignição	0.01
09	Metais Pesados	< 20
10	Cor	3 – 4

Cliente	FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS – UNICAMP (DEPARTAMENTO DE ENG. DE ALIMENTOS – DEA/LEP)
Endereço	Rua Monteiro Lobato, 80 – Cidade Universitária Zeferino Vaz, Caixa Postal 6121 – Cep 13083-862, Campinas – SP.


 QUÍMICA RESPONSÁVEL
 Nayra Façanha Maciel
 Química
 CRQ Nº 10200071

ANEXO B

PARECER DO COMITÊ DE ÉTICA EM PESQUISA



FACULDADE DE CIÊNCIAS MÉDICAS
COMITÊ DE ÉTICA EM PESQUISA

www.fcm.unicamp.br/pesquisa/etica/index.html

CEP, 10/09/08.
(Grupo III)

PARECER CEP: Nº 623/2008 (Este nº deve ser citado nas correspondências referente a este projeto)
CAAE: 0498.0.146.000-08

I - IDENTIFICAÇÃO:

PROJETO: “APLICAÇÃO DE COBERTURAS COMESTÍVEIS A BASE DE FÉCULA DE MANDIOCA E CERA DE CARNAÚBA EM MAÇÃS MINIMAMENTE PROCESSADAS”.

PESQUISADOR RESPONSÁVEL: Marcela Chiumarelli

INSTITUIÇÃO: Faculdade de Engenharia de Alimentos/UNICAMP

APRESENTAÇÃO AO CEP: 08/08/2008

APRESENTAR RELATÓRIO EM: 26/08/09 (O formulário encontra-se no *site* acima)

II - OBJETIVOS

Formular coberturas comestíveis a base de cera de carnaúba e fécula de mandioca para maçãs e avaliar seu efeito na análise sensorial utilizando provadores humanos voluntários não selecionados sadios.

III - SUMÁRIO

Trata-se de projeto da área de engenharia de alimentos testando nova cobertura de proteção e conservação de maçãs a base de cera de carnaúba e fécula de mandioca, que utilizará voluntários sadios como provadores em testes de análise sensorial do produto após utilização da cobertura.

IV - COMENTÁRIOS DOS RELATORES

Após respostas às pendências, o projeto e o Termo de Consentimento Livre e Esclarecido (TCLE) reformulado, estão adequados. Recomendamos atualizar o prefixo dos telefones do pesquisador e do CEP no

V - PARECER DO CEP

O Comitê de Ética em Pesquisa da Faculdade de Ciências Médicas da UNICAMP, após acatar os pareceres dos membros-relatores previamente designados para o presente caso e atendendo todos os dispositivos das Resoluções 196/96 e complementares, resolve aprovar sem restrições o Protocolo de Pesquisa, bem como ter aprovado o Termo do Consentimento Livre e Esclarecido, assim como todos os anexos incluídos na Pesquisa supracitada.

O conteúdo e as conclusões aqui apresentados são de responsabilidade exclusiva do CEP/FCM/UNICAMP e não representam a opinião da Universidade Estadual de Campinas nem a comprometem.

VI - INFORMAÇÕES COMPLEMENTARES

**FACULDADE DE CIÊNCIAS MÉDICAS
COMITÊ DE ÉTICA EM PESQUISA**

www.fcm.unicamp.br/pesquisa/etica/index.html

O sujeito da pesquisa tem a liberdade de recusar-se a participar ou de retirar seu consentimento em qualquer fase da pesquisa, sem penalização alguma e sem prejuízo ao seu cuidado (Res. CNS 196/96 – Item IV.1.f) e deve receber uma cópia do Termo de Consentimento Livre e Esclarecido, na íntegra, por ele assinado (Item IV.2.d).

Pesquisador deve desenvolver a pesquisa conforme delineada no protocolo aprovado e descontinuar o estudo somente após análise das razões da descontinuidade pelo CEP que o aprovou (Res. CNS Item III.1.z), exceto quando perceber risco ou dano não previsto ao sujeito participante ou quando constatar a superioridade do regime oferecido a um dos grupos de pesquisa (Item V.3.).

O CEP deve ser informado de todos os efeitos adversos ou fatos relevantes que alterem o curso normal do estudo (Res. CNS Item V.4.). É papel do pesquisador assegurar medidas imediatas adequadas frente a evento adverso grave ocorrido (mesmo que tenha sido em outro centro) e enviar notificação ao CEP e à Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA – junto com seu posicionamento.

Eventuais modificações ou emendas ao protocolo devem ser apresentadas ao CEP de forma clara e sucinta, identificando a parte do protocolo a ser modificada e suas justificativas. Em caso de projeto do Grupo I ou II apresentados anteriormente à ANVISA, o pesquisador ou patrocinador deve enviá-las também à mesma junto com o parecer aprovatório do CEP, para serem juntadas ao protocolo inicial (Res. 251/97, Item III.2.e)

Relatórios parciais e final devem ser apresentados ao CEP, de acordo com os prazos estabelecidos na Resolução CNS-MS 196/96.

VII - DATA DA REUNIÃO

Homologado na VIII Reunião Ordinária do CEP/FCM, em 26 de agosto de 2008.


Prof. Dra. Carmen Sílvia Bertuzzo
PRESIDENTE DO COMITÊ DE ÉTICA EM PESQUISA
FCM / UNICAMP

APÊNDICE A

FICHA DE ANÁLISE SENSORIAL

Nome: _____ Data: ____/____/____

Amostra no: _____

Por favor, avalie a amostra de maçã recebida e indique na escala o quanto você gostou ou desgostou da amostra em relação:

- à aparência.

Desgostei muitíssimo

Gostei muitíssimo

- ao aroma.

Desgostei muitíssimo

Gostei muitíssimo

- ao sabor.

Desgostei muitíssimo

Gostei muitíssimo

- à textura.

Desgostei muitíssimo

Gostei muitíssimo

- à impressão global.

Desgostei muitíssimo

Gostei muitíssimo

Intenção de compra

Assinale qual seria sua atitude se você encontrasse esse produto à venda.

- () eu certamente compraria este produto.
- () eu provavelmente compraria este produto.
- () tenho dúvidas se compraria ou não esse produto.
- () eu provavelmente não compraria este produto.
- () eu certamente não compraria este produto.

Comentários: _____

APÊNDICE B

LISTA DE PUBLICAÇÕES RESULTANTES DESTE TRABALHO

Artigo completo submetido para análise em periódicos

CHIUMARELLI, M. ; HUBINGER, M. D. Stability, solubility, mechanical and barrier properties of cassava starch – carnauba wax edible coatings to preserve fresh-cut apples. **Food Hydrocolloids**, 2011.

CHIUMARELLI, M. ; HUBINGER, M. D. Screening of formulation variables of composite edible coating to preserve fresh-cut apples. 2011.

Resumos publicados em anais de congressos

CHIUMARELLI, M. ; HUBINGER, M. D. Caracterização de filmes e coberturas formuladas com fécula de mandioca, cera de carnaúba e ácido esteárico. In: III Jornadas Internacionais sobre Avanços na Tecnologia de Filmes e Coberturas Funcionais em Alimentos – Agrobioenvases, 2011, Campinas. **Proceedings**, 2011.

CHIUMARELLI, M. ; HUBINGER, M. D. Screening of formulation variables of composite edible coatings to preserve fresh-cut apples. In: IFT10 Annual Meeting + Food Expo, 2010, Chicago. **Book of Abstracts**. Chicago : IFT, 2010.

SANTOS, N. P. ; CHIUMARELLI, M. ; HUBINGER, M. D. . Propriedades físico-químicas de maçãs fatiadas com coberturas comestíveis à base de fécula de mandioca e cera de carnaúba. In: XVIII Congresso Interno de Iniciação Científica, 2010, Campinas. **Caderno de resumos do XVIII Congresso Interno de Iniciação Científica**. Campinas - SP : UNICAMP, 2010.

Resumo expandido publicado em anais de congressos

CHIUMARELLI, M. ; HUBINGER, M. D. Selection of cassava starch – carnauba wax composite edible coating used to preserve fresh-cut apples. In: ICEF 11 – International Congress on Engineering and Food, 2011, **Congress Proceedings**. Atenas: ICEF 11, 2011.

Trabalho completo publicado em anais de congressos

CHIUMARELLI, M. ; HUBINGER, M. D. Characterization of films and coatings formulated with cassava starch, carnauba wax and stearic acid. In: III Jornadas Internacionais sobre Avanços na Tecnologia de Filmes e Coberturas Funcionais em Alimentos – Agrobioenvases, 2011, Campinas. **Proceedings**, 2011.

CHIUMARELLI, M. ; HUBINGER, M. D. Selection of cassava starch – carnauba wax composite edible coating used to preserve fresh-cut apples. In: ICEF 11 – International Congress on Engineering and Food, 2011, **Congress Proceedings**. Atenas: ICEF 11, 2011.

ATIVIDADES DESENVOLVIDAS

- Avaliadora de trabalhos científicos inscritos na área de Tecnológicas no XIX Congresso Interno de Iniciação Científica, realizado em 26 e 27 de outubro de 2011.
- Preparação e execução da aula prática da disciplina TP360 - Novos Processos em Engenharia de Alimentos, ministrada no dia 05/10/2011 no Laboratório de Processamento Mínimo (DEA-FEA-UNICAMP), cujo tema foi "Avaliação da qualidade de produtos minimamente processados".
- Co-autora da palestra “Uso de coberturas comestíveis para preservação de frutas minimamente processadas”, apresentada pela Profa. Dra. Miriam Dupas Hubinger no evento III Jornadas Internacionais sobre Avanços na Tecnologia de Filmes e Coberturas Funcionais em Alimentos – Agrobioenvases, 2011, realizado no Centro de Convenções da UNICAMP, em Campinas, no dia 27 de setembro de 2011.
- Apresentação do trabalho " Selection of cassava starch – carnauba wax composite edible coating used to preserve fresh-cut apples” (pôster) no “ICEF 11 – International Congress on Engineering and Food”, realizado no Hilton Conference Hotel em Atenas - Grécia, nos dias 22 a 26 de maio de 2011.
- Avaliadora de trabalhos científicos inscritos na área de Tecnológicas no XVIII Congresso Interno de Iniciação Científica, realizado em 22 e 23 de setembro de 2010.

- Apresentação do trabalho "Screening of formulation variables of composite edible coating to preserve fresh-cut apples" (pôster) no "IFT 2010 Annual Meeting & Food Expo", realizado no McCormick Place em Chicago - EUA, nos dias 17 a 20 de julho de 2010.
- Bolsista PED C (Programa de Estágio Docente) na disciplina TA832 - Formulação e Avaliação de Projetos, sob coordenação da Prof^a. Dr^a. Miriam Dupas Hubinger, no período de 03/2010 a 07/2010.
- Co-orientadora da aluna Natália de Paula Santos, em projeto de iniciação científica intitulado "Propriedades físico-químicas de maçãs fatiadas com coberturas comestíveis à base de fécula de mandioca e cera de carnaúba" (Processo FAPESP nº 2009/51720-8), realizado no período entre 08/2009 a 07/2010.