



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

VICTOR RAFAEL LEAL DE OLIVEIRA

**AVALIAÇÃO DA INCORPORAÇÃO DE CERA DE ABELHA NA
HIDROFOBIZAÇÃO DE FILMES BIOPOLIMÉRICOS E SEU EFEITO COMO
COBERTURA NA CONSERVAÇÃO PÓS-COLHEITA DA GOIABA**

MOSSORÓ/RN

2017

VICTOR RAFAEL LEAL DE OLIVEIRA

**AVALIAÇÃO DA INCORPORAÇÃO DE CERA DE ABELHA NA
HIDROFOBIZAÇÃO DE FILMES BIOPOLIMÉRICOS E SEU EFEITO COMO
COBERTURA NA CONSERVAÇÃO PÓS-COLHEITA DA GOIABA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, PPGCEM, da Universidade Federal Rural do Semi-Árido, UFERSA, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Linha de Pesquisa: Síntese de Nanopartículas, biopolímeros e materiais nanoestruturados.

Orientador: Professor Dr. Francisco Klebson Gomes Dos Santos.

Co-Orientadora: Professora Dra. Edna Maria Mendes Aroucha.

MOSSORÓ/RN

2017

©Todos os direitos estão reservados à Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996, e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tornar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) seja devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

D48a DE OLIVEIRA, VICTOR RAFAEL LEAL.
AVALIAÇÃO DA INCORPORAÇÃO DE CERA DE ABELHA NA
HIDROFOBIZAÇÃO DE FILMES BIOPOLIMÉRICOS E SEU
EFEITO COMO COBERTURA NA CONSERVAÇÃO PÓS-COLHEITA
DA GOIABA / VICTOR RAFAEL LEAL DE OLIVEIRA. -
2017.
108 f. : il.

Orientador: FRANCISCO KLEBSON GOMES DOS SANTOS.
Coorientadora: EDNA MARIA MENDES AROUCHA.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal
Rural do Semi-árido, Programa de Pós-graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais, 2017.

1. taxa de transferência de vapor de água. 2.
biopolímeros. 3. cera de abelha. 4. goiaba. 5.
índice de maturação. I. DOS SANTOS, FRANCISCO
KLEBSON GOMES, orient. II. AROUCHA, EDNA MARIA
MENDES, co-orient. III. Título.

O serviço de Geração Automática de Ficha Catalográfica para Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC's) foi desenvolvido pelo Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação da Universidade de São Paulo (USP) e gentilmente cedido para o Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (SISBI-UFERSA), sendo customizado pela Superintendência de Tecnologia da Informação e Comunicação (SUTIC) sob orientação dos bibliotecários da instituição para ser adaptado às necessidades dos alunos dos Cursos de Graduação e Programas de Pós-Graduação da Universidade.

VICTOR RAFAEL LEAL DE OLIVEIRA

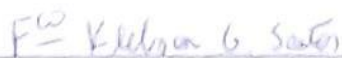
**AVALIAÇÃO DA INCORPORAÇÃO DE CERA DE ABELHA NA
HIDROFOBIZAÇÃO DE FILMES BIOPOLIMÉRICOS E SEU EFEITO COMO
COBERTURA NA CONSERVAÇÃO PÓS-COLHEITA DA GOIABA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, PPGCEM, da Universidade Federal Rural do Semi-Árido, UFERSA, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Linha de Pesquisa: Síntese de Nanopartículas, biopolímeros e materiais nanoestruturados.

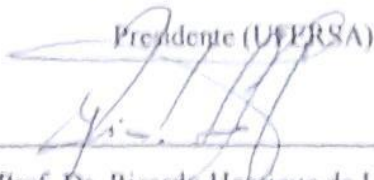
Defendida em: 11 / 05 / 2017

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Francisco Klebson Gomes dos Santos

Presidente (UFERSA)



Prof. Dr. Ricardo Henrique de Lima Leite

Membro Examinador Interno ao Programa (UFERSA)



Prof. Dra. Edna Maria Mendes Aroucha

Membro Examinador Externo ao Programa e Coorientadora (UFERSA)



Prof. Dr. Marcelo Sobreira de Souza

Membro Examinador Externo à Instituição (MAPA – Ministério da Agricultura,
Pecuária e Abastecimento)

Ao meu pai, Raimundo Nonato de Oliveira.
Ao meu avô, Francisco Leal Gondim.

À minha mãe, Lúcia de Fátima Bezerra Leal de Oliveira.
À minha avó, Raimunda Bezerra Leal.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela sua infinita bondade e amor.

À minha mãe, por todo amor, carinho, paciência, entrega e esforço até aqui. Ao meu pai (*in memorian*), que só pôde me acompanhar até a graduação, mas que ainda continua me apoiando.

À minha avó, por todo o amor e afeto que sempre trocamos. Ao meu avô (*in memorian*) pela irreparável entrega aos meus esforços até enquanto estava entre nós.

À minha irmã, Ana Paula, pela ajuda e incentivo.

Ao meu orientador, Klebson, que sempre me apoiou, ajudou, incentivou, transmitiu conhecimentos e contribuiu para meu aprendizado acadêmico e profissional.

À minha co-orientadora, Edna, que sempre estava disponível, que conversou, apoiou, ajudou, fortaleceu meus conhecimentos e contribuiu para meu aprendizado acadêmico e profissional.

À UFRSA, pelo ensino, pesquisa e apoio técnico, bem como ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, pela contribuição na minha formação acadêmica e profissional.

Aos técnicos do Laboratório de Processos Químicos e Laboratório de Tecnologia de Alimentos, Leonardo e José Gustavo, pela disponibilidade em ajudar, incentivar e desenvolver as análises.

Aos colegas de laboratório, Nicolas Araújo e Bruna Ribeiro, pela enorme contribuição no trabalho de pesquisa, e por estarem disponíveis sempre que precisei.

Aos meus amigos externos, da vida, que sempre me apoiam, ajudam, incentivam, amam, contribuem e acrescentam suas ideias e valores.

A todos que direta e indiretamente contribuíram para a construção deste trabalho, que aqui não estão citados, mas que jamais serão esquecidos.

MUITO OBRIGADO.

“Quando a última árvore tiver caído,
quando o último rio tiver secado,
quando o último peixe for pescado,
você vão entender que dinheiro não se come”.

Greenpeace

RESUMO

O desenvolvimento de coberturas biodegradáveis tem sido potencialmente discutido devido ao uso exacerbado de polímeros petroquímicos, e sua carga não-biodegradável, alavancando graves problemas ambientais. Além disso, a crescente demanda mundial em busca de melhoria da saúde tem alcançado interesse em soluções tecnológicas capazes de oferecer meios de conservação e redução da atividade metabólica dos frutos e hortaliças para preservar seus inúmeros nutrientes de forma eficaz por períodos longos de armazenamento. Os biopolímeros, que são a base polimérica das coberturas propostos nesse trabalho, agregam diversos pontos positivos: são atrativos por suas características renováveis, de abundância, baixo custo e fácil acesso na região do semiárido. Foram sintetizadas coberturas a base de amido de milho (3%), fécula de mandioca (2%) e gelatina (5%); cera de abelha foi adicionada como agente hidrofóbico na rede polimérica em concentrações diferentes em relação à base seca de biopolímero (0%, 5% e 10%). O efeito da incorporação da cera de abelha sobre as propriedades de barreira foi avaliado e elegeu-se o biofilme com as melhores características para cobertura em goiabas “Paluma”. Propriedades mecânicas, de barreira, estruturais, de cor e térmicas foram analisadas. A rugosidade superficial e o ângulo de contato dos sistemas contendo cera de abelha indicaram o comportamento hidrofóbico dos filmes; isto também foi confirmado pela taxa de transferência de vapor de água e solubilidade, e levou a uma importante melhoria na elasticidade dos biofilmes. Goiabas “Paluma”, colhidas na maturidade fisiológica e selecionadas quanto a uniformidade de cor da casca e ausência de defeitos, foram cobertas, pelo método *casting*, com solução filmogênica de fécula de mandioca, fécula de mandioca com adição de cera de abelha e sem cobertura, e então acondicionadas em câmara regulada para $15^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ e 90%-95% UR, durante 15 dias. As análises físico-químicas e sensoriais evidenciaram que o uso da solução filmogênicas de fécula de mandioca com adição de cera de abelha retardou a perda de clorofila e manteve bom índice de maturação, e consequentemente aumentou o tempo de vida útil das goiabas. Os atributos sensoriais: aroma, textura, aceitação e intenção de compra, apontaram melhor aceitabilidade dos frutos revestidos com fécula de mandioca com adição de cera de abelha, demonstrando potencial comercial desta cobertura.

Palavras-chave: Taxa de permeabilidade ao vapor d’água, biopolímeros, cera de abelha, goiaba, índice de maturação.

ABSTRACT

The development of biodegradable coatings has been potentially discussed due to the exacerbated use of petrochemical polymers, and their non-biodegradable load has been aggravating serious environmental problems. Furthermore the growing worldwide demand for health improvement has reached an interest in technological solutions capable of offering means of conservation and reduction of the metabolic activity of fruits and vegetables to preserve their numerous nutrients effectively for long periods of storage. Biopolymers, which are the polymeric base of the coating, add several positive points: they are attractive for their renewable characteristics, abundance, low cost and easy access in the semi-arid region. The coatings were synthesized by the casting method with three polymer bases: corn starch (3%), cassava starch (2%) and gelatin (5%); beeswax was added as a hydrophobic agent in the polymeric network at different concentrations relative to the dry biopolymer base (0%, 5% and 10%). The effect of the incorporation of the beeswax on the barrier properties was evaluated and the biofilm was determined with the best characteristics for coating in "Paluma" guavas, with a significant difference ($p < 0.05$) in the addition of beeswax in cassava starch films 2%. The surface roughness and the contact angle of the systems containing beeswax indicated the hydrophobic behavior of the films. This was also confirmed by the water vapor transfer rate and solubility and led to a significant improvement in the elasticity of biofilms. "Paluma" guavas were harvested at physiological maturity and selected for the uniformity of shell color and absence of defects, were covered by the casting method with filmogenic solution of cassava starch, cassava starch with the addition of beeswax and uncoated, and then conditioned in regulated chamber at 15 ± 2 ° C and 90% -95% RH for 15 days. The physicochemical and sensorial analyzes showed that the use of the filmogenic solution of cassava starch with the addition of beeswax delayed the loss of chlorophyll and maintained a good maturation index, and consequently increased the shelf life of the guavas. The sensorial attributes: aroma, texture, acceptance and purchase intention, indicated a better acceptability of the fruits with cassava starch coating with addition of beeswax, demonstrating the commercial potential of this cover.

Keywords: water vapor transfer rate, biopolymers, beeswax, guava, maturation index.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação da estrutura molecular da amilose.	23
Figura 2: Representação da estrutura molecular da amilopectina	23
Figura 3: Molécula de glicerol.	27
Figura 4: Esquema representativo das tensões superficiais e do ângulo de contato entre uma gota e uma superfície.....	34
Figura 5: célula de permeação: 1: borda interna para selagem do biofilme na parte inferior com água (alta umidade); 2: anéis de borracha para vedação da parte inferior (alta umidade); 3: suporte para o biofilme; 4: vedação parte superior (ar- baixa umidade)..	49
Figura 6: Aparato de medição de ângulo de contato.	50
Figura 7: MEV 1Kx para os filmes sintetizados A: Filme 4; B: Filme 6.	64
Figura 8: AFM para os filmes sintetizados A: filme 4; B: Filme 6	66
Figura 9: TGA e DTG para os Filmes 4 e 6.	67
Figura 10: Firmeza de polpa (N) de goiabas “Paluma” para os frutos controle, revestidos com Filmes 4 e 6, mantidos à 15°C, durante 15 dias de armazenamento.....	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Teores de amilose e amilopectina em amidos naturais de diferentes fontes botânicas.	24
Tabela 2: Resumo do planejamento de obtenção dos filmes biopoliméricos.....	48
Tabela 3: Teor de amilose e amilopectina para amido de milho e fécula de mandioca.	56
Tabela 4: Resultados de TPVA para os filmes obtidos (Filmes 1 ao 3: base polimérica de amido de milho; Filmes 4 ao 6: base polimérica de fécula de mandioca; Filmes 7 ao 9: base polimérica de gelatina.)	58
Tabela 5: Dados das propriedades de barreira, mecânicas, cor e opacidade para os filmes de fécula de mandioca (Filme 4) e para os filmes de fécula com cera de abelha (Filme 6). θ - Ângulo de contato; E - Módulo de Young; ϵ - Alongamento na Ruptura; σ - Resistência à Tração;	61
Tabela 6: Dados de perda de massa para os frutos controle e cobertos com os Filmes 4 e 6, durante 15 dias de armazenamento.	69
Tabela 7: Dados da cromaticidade a^* de goiabas "Paluma" para os frutos controle e revestidos com os Filmes 4 e 6, à 15°C, durante 15 dias. (Filme 4: base polimérica de fécula de mandioca 2%; Filme 6: base polimérica de fécula de mandioca 2% com adição de cera de abelha (10%)).	72
Tabela 8: Características químicas de goiabas "Paluma" para os frutos controle e revestidos com os Filmes 4 e 6, à 15°C, durante 15 dias. (Filme 4: base polimérica de fécula de mandioca 2%; Filme 6: base polimérica de fécula de mandioca 2% com adição de cera de abelha (10%)).	75

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

IM	Índice de maturação
AFM	Microscopia de força atômica
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
AS	Açúcares solúveis totais
AT	Acidez titulável
SS	Sólidos solúveis
CA	Cera de abelha
TPVA	Taxa de permeabilidade ao vapor d'água
GL	Gay Lussac
TGA	Análise termogravimétrica
ASTM	American Society for Testing and Materials
NaOH	Hidróxido de sódio
PM	Perda de massa
IP	Índice de podridão
FP	Firmeza de polpa
DA	Dias de armazenamento
OLS	Óleo de linhaça saponificado
OCaS	Óleo de canola saponificado
OGS	Óleo de girassol saponificado

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	18
2.1	Objetivos Gerais.....	18
2.2	Objetivos Específicos	18
3	REFERENCIAL TEÓRICO	19
3.1	Filmes e coberturas comestíveis e biodegradáveis	19
3.2	Técnica de casting	21
3.3	Polímeros	21
3.3.1	Polímeros sintéticos	21
3.3.2	Polímeros naturais	22
3.3.3	O amido e a fécula	22
3.3.4	A gelatina.....	25
3.4	Plastificantes	26
3.5	Lipídios	28
3.6	Tensoativos	29
3.7	Métodos de caracterização dos biofilmes.....	30
3.7.1	Espessura	30
3.7.2	Cor e opacidade	31
3.7.3	Solubilidade	31
3.7.5	Ângulo de contato.....	34
3.7.6	Propriedades mecânicas.....	35
3.7.7	Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV.....	36
3.7.8	Microscopia de Força Atômica - AFM.....	36
3.7.9	Análise Térmica.....	37
3.8	Aspectos Gerais da Goiaba	38
3.8.1	Características físicas da goiaba	39

3.8.2	Características químicas da goiaba.....	40
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	43
4.1	Material e reagentes.....	43
4.2	Utilização do tensoativo	45
4.3	Determinação do teor de amilose e amilopectina do amido	45
4.4	Obtenção dos filmes biopoliméricos	46
4.4.1	Filmes à base de amido de milho e fécula de mandioca.....	46
4.4.2	Filmes a base de gelatina	46
4.5	Caracterização físico-química dos filmes biopoliméricos	48
4.5.1	Espessura	48
4.5.2	Taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA)	48
4.5.3	Solubilidade em água	50
4.5.4	Ângulo de contato.....	50
4.5.5	Cor e opacidade	51
4.5.6	Propriedades mecânicas.....	51
4.5.7	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	51
4.5.8	AFM	51
4.5.9	TGA.....	52
4.6	Caracterização da goiaba	52
4.6.1	Características físicas da goiaba	52
4.6.2	Características químicas e de compostos bioativos da goiaba	53
4.7	Análise Sensorial	54
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1	Caracterização físico-química dos filmes biopoliméricos	56
5.1.1	Caracterização do amido (amilose e amilopectina).....	56
5.1.2	Caracterização dos filmes biopoliméricos.....	57
5.1.3	Caracterização físico-química dos filmes para cobertura.....	60

5.1.4	Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV.....	64
5.1.5	Microscopia de Força Atômica - AFM.....	65
5.3	Caracterização química da goiaba	74
5.4	Análise sensorial.....	80
CONCLUSÃO.....		83
REFERÊNCIAS		84
ANEXOS.....		107

1 INTRODUÇÃO

A maioria dos materiais de cobertura de alimentos vem sendo fabricados com o uso de polímeros oriundos do petróleo, e sua carga não biodegradável tem se tornado um grave problema ambiental. Polímeros biodegradáveis e de fontes renováveis podem ser uma alternativa saudável para redução desse impacto negativo (RESTREPO-FLÓREZ et al, 2014). Além disso, a demanda por frutos e hortaliças frescos tem aumentado abruptamente nos últimos anos, geralmente porque os consumidores buscam frescor e qualidade quando comprem esses produtos. No entanto, eles têm uma vida útil curta, que é principalmente atribuída a danos mecânicos, fisiológicos e deterioração (VELICKOVA et al, 2013).

Novas abordagens para técnicas de armazenamento, incluindo o desenvolvimento de coberturas comestíveis ou embalagens como filme, mostraram grande potencial e têm atraído a atenção de muitos pesquisadores (CHIUMARELLI & HUBINGER, 2014; ZHANG, XIAO & QIAN, 2014; JARAMILLO et al, 2015; FAI et al, 2016; SORADECH et al, 2017; PODSHIVALOV et al, 2017).

Os filmes e coberturas comestíveis são camadas finas de materiais comestíveis que podem ser aplicadas diretamente no alimento ou formadora de um filme para acondicionar o alimento. Esses filmes desempenham um papel importante na preservação, distribuição e comercialização dos alimentos, pois agem como barreiras contra a perda de umidade e trocas gasosas, propriedades mecânicas, percepções sensoriais, taxa de reação oxidativa, redução de distúrbios metabólicos, proteção microbiana e ainda prolonga a vida útil de vários produtos alimentares (PASCAL & LIN, 2013; AZARAKHSHA et al, 2014; CORTEZ-VEGA et al, 2014).

Uma grande vantagem do uso das coberturas é que vários ingredientes ativos podem ser incorporados na matriz polimérica e consumidos com o alimento, melhorando assim atributos funcionais. Portanto, é necessário levar em consideração a variabilidade das formulações químicas das coberturas e sua atividade variável nos alimentos devido às interações dos componentes com os alimentos (MURMU & MISHRA, 2017). Para a produção desses filmes e coberturas comestíveis são utilizados alguns componentes essenciais, os polissacarídeos, as proteínas e os lipídios. E dessa vasta gama de componentes, a fécula de mandioca, o amido de milho e a gelatina serão os biopolímeros fonte desse estudo. Entre os polímeros naturais, o grupo da fécula e do amido tem sido considerado como o candidato mais promissor, principalmente porque aliam alta disponibilidade na região do

semiárido, preço baixo e bom desempenho. A gelatina é uma proteína, e as proteínas são ótimas na formação de filmes por serem fortes e impermeáveis, embora, no conjunto geral, os biopolímeros apresentem fraca barreira ao vapor d'água devido a sua alta hidrofília (FAKHOURI et al, 2015; GUTIÉRREZ et al, 2015).

Devido sua alta hidrofília, as coberturas são susceptíveis à umidade, pois as moléculas de água podem facilmente formar ligações de hidrogênio e transportar rapidamente dentro de cadeias de polissacáridos ou proteínas. Pelo contrário, os lipídios, que são hidrofóbicos, apresentam barreiras eficazes à umidade, mas inferiores à resistência estrutural. Nesse contexto, a cera de abelha é comercialmente conhecida por ser amplamente abundante e ser advinda da chamada “tecnologia verde”; é utilizada em diversos ramos da indústria, e, na obtenção de coberturas, é altamente favorável, devido à elevada hidrofobicidade e excelente resistência à umidade (KLANGMUANG & SOTHORNVIT, 2016). Os filmes são explorados para combinar as boas propriedades estruturais dos polímeros com boas características de barreira à umidade dos lipídios, e para suprir a necessidade de elevadas cargas mecânicas, aplica-se a adição de plastificantes, que favorecem as propriedades estruturais dos biopolímeros.

A goiaba (*Psidium guajava* L.) é um fruto popular mundial e tem natureza climatérica. As goiabas apresentam um elevado grau perecível devido ao intenso metabolismo num curto prazo de validade (3-4 dias) à temperatura ambiente tropical (28 ± 2 ° C). Sua expansão, *in natura*, no mercado consumidor depende de inúmeros fatores, e o mais importante está atrelado à qualidade e ao aumento de vida útil (RANA et al, 2015; MURMU & MISHRA, 2016).

Com o intuito de avaliar as propriedades físico-químicas de filmes biopoliméricos a base de fécula de mandioca, amido de milho e gelatina, agregados com cera de abelha, este trabalho prevê investigar a melhor composição, avaliando as propriedades de barreira e as propriedades mecânicas, e a aplicação como cobertura em goiabas (Paluma), caracterizando quanto ao estado físico, às propriedades físico-químicas, sensoriais e o prolongamento de vida útil.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

Sintetizar e caracterizar filmes biopoliméricos a base de fécula de mandioca, amido de milho e gelatina, incorporando cera de abelha e aplicar como cobertura em goiabas (Paluma).

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar filmes biopoliméricos à base de fécula de mandioca, amido de milho e gelatina, incorporando cera de abelha na matriz polimérica;
- Caracterizar os filmes biopoliméricos quanto às propriedades de barreira;
- Avaliar a melhor composição da matriz biopolimérica quanto às propriedades de barreira;
- Caracterizar quanto à morfologia, cor e propriedades mecânicas o filme que apresentar melhor barreira ao vapor de água;
- Aplicar a solução filmogênica mais bem avaliada como cobertura em goiabas (Paluma);
- Caracterizar o fruto quanto às propriedades físico-químicas, organolépticas, sensoriais e o prolongamento de vida útil;
- Comparar os frutos com a aplicação de coberturas e sem aplicação de coberturas.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

Nesse capítulo serão apresentados os diversos conceitos que serão abordados nesse trabalho e que servirão de base para a estruturação dos métodos de avaliação e a discussão. Os trabalhos na área de filmes e coberturas também serão relatados, a fim de apresentar resultados sólidos de pesquisas anteriores que embasarão os resultados obtidos.

3.1 Filmes e coberturas comestíveis e biodegradáveis

A preparação dessas coberturas comestíveis ou biofilmes é realizada a partir de seus principais componentes biodegradáveis, tais como: lipídios, plastificantes, proteínas e polissacarídeos. Outros produtos, como antioxidantes e antimicrobianos podem ser adicionados de acordo com as necessidades de utilização das coberturas (LUCHESE et al, 2015).

Dependendo do tipo de cobertura filmogênica, altas cargas mecânicas são necessárias para que se obtenha uma cobertura capaz de agregar resistência à tração e alongamento na ruptura elevados. Nesse contexto, os plastificantes conferem aos biofilmes propriedades mecânicas essenciais para que essas características sejam bem aparentes e ofereçam uma boa aderência do biofilme (JOST et al, 2014; LAGARÓN et al, 2016).

As propriedades das coberturas comestíveis à base de emulsão dependerão, em partes, dos compostos utilizados na matriz polimérica. Daí a necessidade de conhecimento de diversas matrizes poliméricas e sua interação com os métodos de preparação (GALUS & KADZI, 2015).

As proteínas mais utilizadas e conhecidas por apresentarem extensa produção e baixo custo são: colágeno, gelatina, caseína, proteína do soro de leite, glúten de trigo, proteína de soja, proteína de clara de ovo, proteínas miofibrilares, proteína de quinoa e queratina. Além das proteínas, os polissacarídeos são importantes precursores das coberturas, e alguns deles apresentam uma extensa produção e também oferecem um baixo custo, são eles: amido, celulose e seus derivados, pectina, quitosana, alginato, carragenina, pululano e goma de gel (HAN & ARISTIPPOS, 2005).

As junções de biopolímeros apresentam uma baixa barreira a vapor d'água, o que gera uma propriedade natural quase totalmente hidrofílica. Recentemente, estudos e estratégias vêm sendo realizados nesses filmes (FAGUNDES et al, 2014; KHANZADI et al, 2015; HAQ

et al, 2016), a fim de apresentarem uma melhoria na resistência à água e às propriedades de barreira desses filmes comestíveis. Alguns métodos vêm sendo estudados, como a inclusão de partículas inorgânicas impermeáveis, a produção de filmes multicamadas e a mistura desses polímeros com lipídios (VELICKOVA et al, 2013).

Como foi discutido, a junção dos biopolímeros com lipídios deve fortalecer as principais características dos filmes. Esses lipídios se apresentam de diversas formas, são estruturas formadas basicamente por óleos, ácidos graxos e ceras. Ao se associarem com os biopolímeros, formam uma película conhecida como emulsão-estrutura e afetam diretamente nas características da matriz polimérica e podem dificultar uma característica primordial para a formação homogênea da solução filmogênica, o comprimento da cadeia carbônica, pois quanto maior o número de carbonos na estrutura lipídica, mais difícil é a incorporação dos compostos lipídicos, o que sugere o fato de que a cadeia longa do lipídio forma uma estrutura mais heterogênea (MORILLON et al, 2012). As características ora conhecidas vão determinar quão coesa, homogênea e compatível será a solução formada (KOKOSZKA et al, 2010). Quando há uma má incorporação pode ocorrer de se formarem fases diferentes na distribuição da solução, sintetizando um biofilme com características ricas em água em determinados pontos e ricas em lipídios em outros pontos, o que geraria ainda, aspectos diferenciados e películas superficiais oleosas (GALUS & KADZI, 2015).

Com a junção dos biopolímeros e lipídios, as condições da solução filmogênica ganham aspecto e se tornam necessárias a adição dos plastificantes, que têm a função de superar os efeitos de fragilidade, e conferem aos biofilmes propriedades mecânicas essenciais, tais como altas cargas mecânicas, necessárias para que se obtenha uma cobertura capaz de agregar resistência à tração e alongamento na ruptura, elevados, evidenciando essas características e tornando-as bem aparentes, oferecendo uma boa aderência do biofilme (JOST et al, 2014). Ureia, etileno-glicol, dietileno-glicol, glicerol e sorbitol são os plastificantes mais usados, devido a alta disponibilidade (DICK et al, 2015).

Por apresentarem compostos com diferentes polaridades (polares e apolares), a solução filmogênica deve ser melhor emulsionada na presença dos surfactantes, pois apresentam atividade na superfície da interface entre duas fases, tais como ar-água, óleo-água, e na superfície de sólidos. Esses compostos são reconhecidos por apresentarem duas regiões distintas na mesma molécula (RODRIGUÉZ et al, 2006).

As características finais dos biofilmes sintetizados vão depender das características tanto da base polimérica (polissacarídeos e/ou proteínas), quanto da base lipídica. A

associação dos compostos e seus aditivos estão intimamente ligados às propriedades acerca dos biopolímeros, sendo indispensável o conhecimento das propriedades da matéria-prima e a formação da solução filmogênica como matriz.

3.2 Técnica de casting

O processo de *casting* é uma das técnicas mais utilizadas na formação de filmes biopoliméricos. Essa técnica consiste em depositar um volume conhecido de solução filmogênica num suporte de área específica, que permite, entre outras coisas, controlar a espessura (TONGDEESOONTORN et al, 2011; SPADA, SILVA & TESSARO, 2014).

Chiumarelli & Hubinger (2012) avaliaram que a produção de filmes pela técnica de *casting* é efetuada a partir de uma solução filmogênica e se dar por duas etapas: (I) solubilização da macromolécula em um solvente; nessa etapa é possível incorporar aditivos; (II) espalhamento da solução filmogênica em recipiente para uma posterior secagem.

Diversos autores utilizaram a técnica de *casting* na obtenção de filmes biopoliméricos: Jost et al, (2014); Luchese et al, (2015); Guerreiro et al, (2015); Hromis et al, (2015); Gutierrez et al (2015b).

3.3 Polímeros

3.3.1 Polímeros sintéticos

Polímeros sintéticos são aqueles obtidos, normalmente, a partir de reações químicas provenientes da refinação ou *cracking* do petróleo e desde meados de 1950 o crescimento da produção de plástico tem sido muito positivo. A crescente demanda mundial em descartar produtos com facilidade tem impulsionado a indústria, porque todos os plásticos dessa natureza são resistentes, flexíveis, maleáveis, apresentam baixo custo e todo seu processo foi otimizado, com fácil reproduzibilidade (GALDEANO et al, 2009).

Com o crescimento das indústrias, a variedade de polímeros sintéticos foi crescendo, implicando num grande número de processos para sua produção, sendo um dos grandes problemas causados pelos polímeros sintéticos, a questão ambiental. Advindos do petróleo, levam inúmeros anos para decomposição, sendo danosos ao meio ambiente, e potencialmente

nocivos à sustentabilidade, tornando-se um grave problema ambiental (ANDRADE-MOLINA et al, 2013).

3.3.2 Polímeros naturais

Diversos polímeros naturais de diferentes fontes renováveis, como milho, batata, mandioca, arroz, celulose; ou ainda, advindos de fontes animais, como a quitosana, proteínas de diversos animais; ou ainda do produto sintetizado por bactérias, como o ácido butírico, tem sido fonte na produção de biopolímeros (BRITO et al, 2011; LUCHESE et al, 2015).

Os biopolímeros, em sua ampla maioria, têm alta disponibilidade na natureza, baixo custo, possuem boa organização celular, logo, são capazes de produzir diversos materiais bem resistentes, são biodegradáveis e, ainda, comestíveis (DICASTILLO, 2013).

Dentre os polímeros naturais pode-se citar o amido de milho, amido de arroz, fécula de mandioca, amido de inhame, gelatina, quitosana, alginato, pectina, pululano e celulose (ESPITIA et al, 2014).

3.3.3 O amido e a fécula

O amido é o produto amiláceo extraído das partes aéreas comestíveis dos vegetais (sementes), já a fécula é o produto amiláceo extraído das partes subterrâneas comestíveis dos vegetais (tubérculos, raízes e rizomas). São compostos por hidrogênio, oxigênio e carbono, apresentando fórmula molecular $C_6H_{10}O_5$. São abundantes em grãos de cereais, raízes e tubérculos, apresentando entre 40-90% em cereais e 65-85% em tubérculos (LAJOLO & MENEZES, 2006).

O amido ou a fécula apresentam-se em grânulos, têm coloração branca, são insípidos, inodoros e formam uma suspensão leitosa quando em contato com a água fria e são utilizados como ingredientes geradores de uma série de produtos em diversas áreas de atividade industrial (JARAMILLO et al, 2016). Além disso, apresentam um custo muito baixo, são renováveis, e afetam diretamente a economia, pelo poder de conversão química, física e biologicamente em compostos para variados ramos da indústria. Podem ser fundidos quando estão sob efeito de cisalhamento; já na presença de um agente plastificante, podem ser gelatinizados (MORALES et al, 2015; SELIGRA et al, 2015).

O amido e a fécula são constituídos por uma mistura de dois polissacarídeos: a amilose e a amilopectina, polímeros formados por α -glicose com a eliminação da água. A maioria dos amidos apresenta cerca de 20-30% de amilose e 70-80% de amilopectina, influenciada pela planta de extração, ou seja, a botânica do material de extração modifica as quantidades desses compostos (ZAVAREZE et al, 2009).

A amilose é essencialmente linear, e é formada por unidades de D-glicose, com cerca de 6000 unidades ligadas por ligações α -(1 $\rightarrow$ 4) e possui uma conformação helicoidal na forma cristalina (ROLLAND-SABATÉ et al, 2012). A Figura 1 mostra a estrutura da amilose.

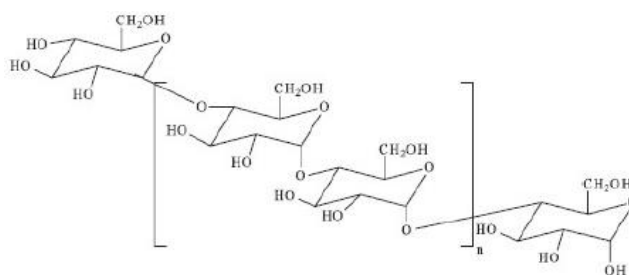


Figura 1: Representação da estrutura molecular da amilose (Adaptada de: CORRADINI et al, 2007).

As moléculas de amilose em solução tendem a se orientar paralelamente devido sua linearidade; quando se aproximam o suficiente formam ligações de hidrogênio entre as hidroxilas de polímeros adjacentes. Desse modo, a afinidade do polímero com água é altamente reduzida, favorecendo a formação dos filmes (PIÑEROS-HERNANDEZ et al, 2017). Segundo Chaudhary (2009), filmes baseados em amido com alto teor de amilose geralmente apresentam maior desempenho mecânico devido à formação de filmes resistentes mecanicamente.

Já a amilopectina tem uma estrutura que apresenta cadeias com ligações α -1,4 e ligações ramificadas com unidades de D-glicose ligadas através de ligações α -(1 $\rightarrow$ 6) (ROLLAND-SABATÉ et al, 2012). A estrutura da amilopectina pode ser visualizada na Figura 2.

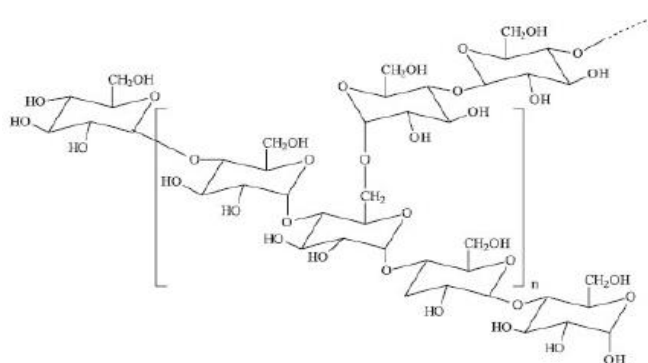


Figura 2: Representação da estrutura molecular da amilopectina (Adaptada de: CORRADINI et al, 2007).

As quantidades de amilose e amilopectina são primordiais para o estudo de cristalinidade e viscosidade do amido, que, consequentemente afetam o poder de gelatinização de qualquer amido. As quantidades médias de amilose e amilopectina, por fonte, podem ser visualizadas na Tabela 1.

Tabela 1: Teores de amilose e amilopectina em amidos naturais de diferentes fontes botânicas.

Fonte	Amidos (%)	
	Amilose	Amilopectina
Mandioca	16-29	71-84
Batata	18-23	77-82
Trigo	20-24	76-80
Milho	25-28	72-75
Arroz	25-32	68-75

Fonte: Adaptada de: GUINESI & CAVALHEIRO (2006).

A cristalinidade é característica dos grânulos de amido que é atribuída principalmente à amilopectina e não a amilose, que embora seja linear, se conforma na forma de hélice, dificultando sua associação regular com outras cadeias (BONILLA et al, 2012). Já a maior presença de amilose reduz o ponto de fusão das regiões cristalinas e diminui a energia necessária para o início da gelatinização, logo, os amidos com maior teor de amilose apresentam regiões amorfas, gelatinizando em menor tempo e temperatura (DENARDIN & SILVA, 2009). Essa gelatinização do amido ocorre na presença de excesso de água sob aquecimento numa ampla faixa de temperatura (75-90°C), variando de acordo com as fontes do amido (SINGH et al, 2007). Estas mudanças são irreversíveis e a temperatura na qual ocorre esse tipo de transformação é chamada temperatura de gelatinização, diferente do que ocorre quando se utiliza uma quantidade muito baixa de água, nesses casos, ocorre o rompimento dos grânulos, o qual se dá o nome de fusão (ESPITIA et al, 2014).

Após o processo de gelatinização, quando a estrutura semicristalina dos grânulos do amido se transforma em amorfa, que corresponde a gelatinização e a temperatura diminui, o amido tende a reassociar-se em uma estrutura ordenada cristalina durante o armazenamento, o que é denominado retrogradação. O armazenamento, tempo, temperatura, concentração de amido, a origem botânica, a cristalinidade, as estruturas e a razão molecular de amilose/amilopectina são as principais razões para o desenvolvimento dessa fase, que está inteiramente ligada a todas essas propriedades (CANO et al, 2014).

Rindlav-Westling, Stading & Gatenholm (2002) sintetizaram filmes com uso de amilose e amilopectina advindos do uso de batata, usando diferenciação quanto ao uso ou não de plastificantes, e observaram que as condições de formação do biofilme sofrem impacto tanto na cristalização quanto na separação de fases dos mesmos. Observaram ainda que a cristalinidade dos filmes depende da temperatura, da umidade do ar e da secagem durante a formação do filme.

Peréz-Gallardo et al (2015), apresentaram estudos com uso de amilose e amilopectina advindos do uso de mandioca. Os biofilmes sintetizados foram avaliados em suas propriedades morfológicas, de barreira e como cobertura em amoras. O trabalho avaliou o aumento da concentração de lipídio e percebeu que havia alterações significativas nas propriedades de barreira, uma vez que algumas concentrações preservaram a integridade da cutícula do fruto e mantinham a sua dureza, embora a taxa de respiração e produção de etileno tenham aumentado.

3.3.4 A gelatina

A gelatina é uma proteína de origem animal, solúvel em água e resultante da hidrólise ácida ou básica do colágeno, que possui um alto conteúdo de glicina, prolina e hidroxiprolina, sendo os dois últimos representantes de 13 a 15% dos aminoácidos totais, desses, a hidroxiprolina é praticamente específica do colágeno (DUCONSEILLE et al, 2015).

A gelatina tem um forte potencial de formar géis termo-reversíveis após ser aquecida, solubilizada e resfriada. De forma indireta mantêm suas partículas em água dissolvidas indiretamente sob aquecimento (50-60°C) até completa dissolução, de mesmo modo, uma dissolução completa direta pode se dar com a adição de água quente (60-80°C) com agitação constante. As interligações iônicas entre grupos amino e carboxil dos aminoácidos é o mecanismo de formação dessa proteína, e estão ligados intimamente às ligações de hidrogênio, que tem elevado potencial de ajuda nesse processo (BELITZ, GROSCH & SCHIEBERLE, 2009).

Fakhouri et al (2015), sintetizaram biofilmes de amido de milho e gelatina na presença de dois plastificantes, glicerol e sorbitol, para aplicação em uvas. Segundo os autores, o aumento da concentração de gelatina incorporada na rede polimérica apresentou um aumento na espessura dos filmes e melhorou a resistência mecânica, contudo, mostrou uma elevação na barreira ao vapor d'água. Ainda segundo os autores, a opacidade dos filmes com adição de gelatina sofreu uma leve diminuição. Os filmes com adição de glicerol apresentaram

resultados de PVA menor que os filmes com adição de sorbitol. O uso dos filmes em uvas refrigeradas foi eficaz, e, notadamente reduziu a perda de massa e aumentou o tempo de vida útil.

Liu et al (2017), examinaram os efeitos combinados da plastificação e da reticulação sobre as propriedades dos filmes de gelatina e observaram que o maior teor de plastificante associado à transglutaminase apresentou propriedades dúcteis melhores, tais como o alongamento à ruptura e resistência em comparação aos filmes de gelatina controle, mas que apesar disso, o módulo de Young e a resistência à tração não apresentaram modificação, independente do teor adicionado de transglutaminase ou de plastificante, que, segundo os autores, apesar da presença de glicerol e transglutaminase ter influenciado na formação de estruturas de hélice tripla e as conformações de estrutura secundária, sua inserção ou não, não influenciou essas propriedades.

Soradech et al (2017), estudaram o efeito combinado de gelatina com goma-laca, uma especiaria tailandesa, para aplicação em bananas, visando o retardo no amadurecimento. Segundo os autores, concentrações em torno de 40% de gelatina em relação à solução de 6% de goma-laca foi a composição filmogênica que apresentou melhor estabilidade, viscosidade, tensão superficial e eficiência da cobertura. Ainda segundo os autores, essa composição apresentou melhoramento em todos os parâmetros, tais como peso, textura, acidez, açúcar e contagem total de bolores/leveduras, comprovando que a utilização de uma cobertura compósita à base de goma-laca e gelatina pode contribuir para um aumento na vida útil de frutos pós-colheita.

3.4 Plastificantes

Os plastificantes aumentam a flexibilidade de um polímero e, consequentemente, melhoram sua processabilidade. Segundo Al-Hassan & Norziah (2012), sem a adição de plastificantes, os filmes de amido são altamente quebradiços quando secos em condições ambientais. Esses plastificantes são pequenas moléculas, que, em sua extensa maioria, apresentam caráter hidrofílico, ou seja, de natureza química similar a do polímero usado na constituição do filme (SANTACRUZ, RIVADENEIRA & CASTRO, 2015).

Em virtude de sua habilidade de reduzir e formar ligações de hidrogênio entre as cadeias, os plastificantes são facilmente acoplados na rede polimérica, o que causa um aumento do volume livre ou da mobilidade molecular do polímero, e é a partir dessas ligações de hidrogênio que forma a interação entre o polímero, sendo os polióis, como o glicerol,

glicol e sorbitol, os plastificantes mais indicados para serem empregados em filmes de amido (MULLER, YAMASHITA & LAURINDO, 2008).

O glicerol, glicerina ou propanotriol, 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 (MARTIN & RICHTER, 2011). A molécula do glicerol pode ser visualizada na Figura 3.

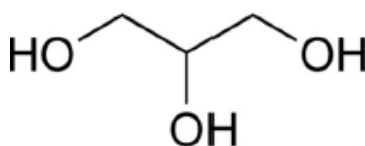


Figura 3: Molécula de glicerol (CHAPLIN, et al 2009).

Segundo Liu & Han (2005), filmes de amido sintetizados sem a presença de um plastificante apresentam uma estrutura bifásica, ou seja, uma fase rica em amilose e outra rica em amilopectina, tornando os filmes bastante quebradiços e rígidos. A presença do plastificante promove a interrupção da formação da dupla hélice da amilose com fragmentos de amilopectina, reduzindo de fato, a interação entre eles, formando filmes mais flexíveis.

Laohakunjit & Noomhorm (2004) estudaram o uso de sorbitol e glicerol em filmes de amido de arroz e observaram que a adição desse amido com 30% de amilose promoveu homogeneidade, claridade, aspecto liso e menos impurezas insolúveis quando comparados aos filmes sem plastificante. Ainda segundo os autores, a elongação e maciez dos filmes cresciam linearmente com o aumento da concentração dos plastificantes.

Osés et al (2009) sintetizaram filmes com a presença de glicerol e do sorbitol na matriz polimérica de proteína de soro de leite e concluíram que o glicerol era o plastificante mais eficiente, pois proporcionava filmes mais estáveis, flexíveis e menos frágeis em diferentes umidades relativas.

Alves et al (2007) estudaram o uso de glicerol em filmes obtidos a partir de fécula de mandioca concentrada em amilose, em torno de 60% e constataram que o aumento da concentração de glicerol implicou no aumento da permeabilidade ao vapor de água e da deformação na ruptura.

Kokoska et al (2010) estudaram filmes a partir de proteína de soja e glicerol, a fim de determinar o efeito da alteração das concentrações de proteína de soja e glicerol nas

propriedades físico-químicas do filme obtido. Diferentes concentrações de proteína de soja (6, 7, 8 e 9%) e diferentes concentrações de glicerol (30, 40, 50 e 60% (w/w) de proteína de soja). O glicerol e o gradiente de UR aumentam fortemente as taxas de absorção de umidade e a permeabilidade dos filmes baseados em proteína de soja. O conteúdo da proteína aumenta fracamente a PVA e não modifica as propriedades de superfície. Os autores observaram que as propriedades de barreira foram melhores em filmes com 40% (w/w, de WPI) de glicerol.

3.5 Lipídios

Como já relatado, os polímeros naturais e os plastificantes possuem alta afinidade com a água e oferecem fraca barreira ao vapor d'água. Com o intuito de melhorar as propriedades de barreira, uma fase lipídica é adicionada ao componente biopolimérico, que prolonga a distância de transferência das moléculas de água, uma vez que a umidade migra mais rapidamente na matriz hidrofílica do que na fase lipídica, logo, diminuindo a capacidade de absorção de água, desse modo, diminuindo a taxa de transferência d'água (NAVARRO-TARAZAGA, MASSA & PÉREZ-GAGO, 2011).

Os principais constituintes da fase lipídica são os óleos e as gorduras, além destes, são encontrados nas emulsões outros constituintes lipossolúveis, como as vitaminas A, D, E, K, esteróis, ácidos graxos livres, mono e diacilgliceróis (ATARÉS et al, 2011).

A cera de abelha é um lipídio comercialmente conhecida. Tem sido muito utilizada em diversos ramos da indústria de cosméticos, farmacêutica e de alimentos, e, na obtenção de coberturas. Devido à sua alta hidrofobicidade e excelente resistência à umidade, a cera de abelha é um constituinte favorável para a preparação de filme comestível com a combinação de polissacarídeos ou proteínas (SOTHORNVIT, 2009; HANG et al, 2012).

Zhang, Xiao & Qian (2014) estudaram o uso de cera de abelha em filmes de quitosana em variadas temperaturas de secagem com intuito de melhorar a permeabilidade ao vapor de água para cobertura em papéis. Os resultados indicaram que o conteúdo de sólidos de cera de abelha e a temperatura de secagem influenciaram fortemente as propriedades de barreira à água e ao vapor de água, pois as partículas de cera de abelha derreteram e re-solidificaram após a secagem em alta temperatura, conduzindo a uma superfície mais contínua que pode ser uma razão para a redução da TPVA.

Klangmuang & Sothornvit (2016) estudaram o uso de cera de abelha e nano argilas em Hidroxipropilmetilcelulose (HPMC), a fim de avaliar as propriedades de barreira e mecânicas.

A adição de cera de abelha e nano argila melhorou a barreira de gás e reforçou as propriedades mecânicas do filme. Segundo os autores, a incorporação da cera de abelha beneficiou a permeabilidade ao vapor d'água.

3.6 Tensoativos

Tensoativos, ou surfactantes, são compostos caracterizados por serem anfifílicos, ou seja, apresentaram uma parte lipofílica, apolar, e parte hidrofílica, polar. Esses compostos apresentam atividade na superfície da interface entre duas fases, tais como ar-água, óleo-água, e na superfície de sólidos (ORTEGA-TORO et al, 2014). Como os componentes da solução filmogênica possuem diferentes polaridades, os tensoativos são utilizados frequentemente no melhoramento da estabilidade dos lipídios na matriz polimérica, pois sua utilização promove a formação de uma solução homogênea onde os compostos lipídicos são efetivamente incorporados à matriz filmogênica (JIMÉNEZ et al, 2012).

Nesse estudo, será empregado o óleo de girassol saponificado (OGS). O óleo de girassol é um subproduto de refinarias de óleos vegetais constituídos por uma mistura de ácidos graxos, juntamente com pequenas quantidades de acilgliceróis, umidade e esteróis. Possui muitas vantagens, tais como natureza favorável ao meio ambiente, baixo custo e disponibilidade em quantidade significativa como subproduto não utilizado. O óleo de girassol saponificado (OGS) pode ser obtido pelo método de saponificação (KULKARNI, PUJAR & SHANMUKHAPPA, 2009).

Os estudos de Chen, Kuo & Lai (2009) mostraram que os surfactantes aumentaram a molhabilidade e a estabilidade das soluções. Além disso, as propriedades de barreira à água dos filmes de amido são promovidas significativamente por tensoativos, juntamente com uma tendência decrescente na resistência à tração e alongamento à ruptura. Os autores indicaram que o aumento do valor de BHL (Balanço hidrofílico/lipofílico) do tensoativo registra uma diminuição da permeabilidade ao vapor de água e a resistência à tração dos filmes compostos de amido/tensoativo.

Andreuccetti et al (2011) citaram o uso de tensoativos para melhorar as propriedades de barreira ao vapor d'água, na diminuição da solubilidade dos filmes (cerca de 10%). Mostraram ainda que a adição de surfactantes produziu filmes mais amorfos quando comparados aos filmes de gelatina. Diferentes tensoativos alteravam as propriedades mecânicas e de barreira, dependendo das características de associação com a base polimérica.

Mondragón, Arroyo & Romero-García (2008) avaliaram que o aumento do BHL ocasionou uma melhora nas propriedades de barreira ao vapor d'água, embora tenha apresentado uma perda de resistência mecânica. Segundo os autores, a adição de monoestearato de glicerina, composto não iônico e emulsificante, facilitaram a formação de complexos, aumentaram a cristalinidade e beneficiaram as propriedades mecânicas.

3.7 Métodos de caracterização dos biofilmes

Os filmes comestíveis podem apresentar diferentes características e propriedades morfológicas, físicas e mecânicas, dependendo da formulação e do processo de fabricação. Serão realizadas diversas análises dos parâmetros morfológicos, físico-químicos, mecânicos e de barreira, que é de suma importância para uma boa escolha. A seguir alguns parâmetros serão apresentados.

3.7.1 Espessura

A espessura pode ser definida como a distância perpendicular entre duas superfícies do material, sendo um fator importante na avaliação de outros parâmetros, devido sua intrínseca ligação com diferentes propriedades. O controle da espessura dos filmes é de suma importância na avaliação da uniformidade do material, para a reprodução da medida e de suas propriedades, para dificultar a alteração das propriedades mecânicas, de barreira, principalmente a força na perfuração, a permeabilidade ao vapor de água, e ainda, na validação da comparação entre os filmes em estudo (HENRIQUE, CEREDA & SARMENTO, 2008; LÓPEZ et al, 2011; SOUZA, SILVA & DRUZIAN, 2012). A espessura pode variar em decorrência de inúmeros fatores, tais como: concentração do biopolímero, presença de aditivos, quantidade de solução filmogênica adicionada para secagem e até mesmo pelos métodos de obtenção (ZAVAREZE et al, 2012).

Tongnuanchan et al (2015) concluíram que a adição de substâncias hidrofóbicas proporcionou aumento na espessura dos biofilmes. Segundo os autores, isto foi simplesmente devido ao aumento do teor de sólidos na película. Os autores observaram também que a interação e o alinhamento das moléculas de gelatina na matriz do filme poderiam ser impedidos por gotículas de óleo. Como resultado, a rede compacta e ordenada não foi desenvolvida corretamente, logo, mostrando uma matriz menos homogênea nas análises morfológicas.

Siracusa & Ingrao (2017) estudaram filmes industriais já disponíveis, para cobertura, a fim de estudar o comportamento da espessura e temperatura e suas alterações nas condições de transferência de gases e preservação de alimentos. Os filmes apresentavam de 15 a 40 μm . Segundo os autores, a espessura do filme é um parâmetro importante a ser considerado na escolha da melhor embalagem de alimentos e mostraram que o comportamento de transferência de gás, importante para a preservação de alimentos, é provocado por diversos fatores, sendo a espessura do filme um dos principais parâmetros que influenciam essas alterações.

3.7.2 Cor e opacidade

Uma característica muito importante e que deve ser conhecida é a cor e opacidade dos biofilmes que estão envolvendo os frutos. A opacidade e a coloração não devem sofrer alteração com o tempo de armazenamento, para não prejudicar a aceitação do produto acondicionado, pois, além de tudo, a embalagem tem de permitir que o consumidor visualize as características do produto que está comprando, apresentando o produto de forma mais atrativa, como acontece com os filmes flexíveis de poli (tereftalato de etileno) e de polipropileno (FAKHOURI et al, 2012).

Cao, Fu & He (2007) sintetizaram filmes compostos, respectivamente, de isolado protéico de soja e gelatina nas proporções 10:0; 8:2; 6:4; 4:6; 2:8 e 0:10. Segundo os autores, os filmes compostos que foram sintetizados com uma maior proporção de isolado protéico de soja apresentaram maior opacidade. Ainda segundo os autores, esse comportamento está atrelado à presença de partículas insolúveis do isolado protéico de soja.

Fakhouri et al (2015) estudaram filmes a base de gelatina e amido de milho ceroso e modificado. Segundo os autores, os filmes com adição de gelatina na matriz polimérica podem resultar numa estrutura mais aberta em relação à sua estrutura helicoidal tripla, permitindo uma penetração mais profunda da luz no biofilme, e assim reduzir a sua opacidade.

3.7.3 Solubilidade

Os testes de solubilidade em água de um material visam fornecer informações sobre a integridade da amostra após sua imersão em água, à temperatura e tempo específicos

(GHASEMLOU et al, 2013). A solubilidade influencia a propriedade de barreira ao vapor de água dos filmes. Para se obter baixa permeabilidade ao vapor de água (dentro de uma grande faixa de umidade relativa), torna-se necessário a utilização de material insolúvel ou pouco solúvel em água. Esse parâmetro é fortemente influenciado pelo tipo e concentração de amido, aditivos e plastificantes adicionados (KAVOOSI, DADFAR & PURFARD, 2013).

Zactiti & Kieckbusch (2006) desenvolveram filmes de alginato tratados com diversas concentrações de cálcio, não observando diferença significativa na solubilidade em água dos filmes tratados.

3.7.4 Taxa de permeabilidade ao vapor d'água - TPVA

A taxa de transmissão de vapor de água dos filmes desempenha um papel nas reações que aceleram o metabolismo nos alimentos, atuando como barreira que impeça ou dificulte o contato entre o ambiente externo e o produto e seu interior, de modo a assegurar-lhe estabilidade, logo, é uma propriedade extensivamente estudada nos filmes (HOSSEINI et al, 2013; ROMERO-BASTIDA et al, 2016).

A velocidade de transferência de vapor de água ou gás através de uma unidade de área, sob condições específicas de umidade e temperatura em um intervalo de tempo, pode ser determinada como a taxa de permeabilidade de vapor d'água desse material. Diferente da permeabilidade ao vapor d'água, a taxa de transmissão ao vapor de água é independente do gradiente de pressão do vapor de água aplicado nos filmes, embora matrizes hidrofílicas possam desviar desse comportamento ideal e deixem a estrutura do filme mais suscetível às interações com moléculas de água, tornando-os mais permeáveis (ROMERA et al, 2012).

Segundo Feldman (2001), a transferência de massa de água através de uma película inicialmente seca, submetida a diferentes umidades relativas, ocorre em três etapas: (I) a solubilização do permeante na superfície do filme, (II) difusão do permeante através do filme polimérico de acordo com o gradiente de concentração dos dois lados do filme e (III) a desorção do permeante no lado oposto do filme. A primeira e a terceira etapa do processo de permeação dependem da solubilidade do permeante no polímero. As forças de Van der Waals ou as ligações de hidrogênio entre o permeante e as moléculas do polímero determinam a quantidade do permeante que irá se dissolver. Já na etapa II, conhecida como difusão ativa, é onde o vapor ou gás se difunde na matriz do filme ao lado de alta concentração e por diferença de concentração, percorre o filme até o outro lado (menor concentração). Outros

aspectos, como a forma, a polaridade, o tamanho da molécula a ser difundida e a morfologia dos filmes são essenciais para determinar a difusão desses componentes no filme.

A primeira lei de Fick (Equação 1) é aplicada para obtenção do fluxo do gás ou vapor em regime permanente.

$$J_1 = -D \frac{dc_1}{dx} \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde:

J_1 = fluxo de difusão ($\text{g/m}^2.\text{s}$ ou $\text{mol/m}^2.\text{s}$);

c_1 = concentração (g/m^3 ou mol/m^3);

x = espessura do filme (m);

D = coeficiente de difusão (m^2/s).

A Equação 2 expressa a lei da solubilidade de Henry:

$$c = S \cdot p \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde:

c = concentração do permeante (g/m^3 ou mol/m^3);

S = coeficiente de solubilidade da lei de Henry ($\text{mol/m}^3 \times \text{atm}$);

p = pressão parcial do permeante no ar adjacente (Pa);

A Equação 3 pode ser obtida pela combinação das Equações 1 e 2:

$$D \cdot S = -J \frac{dx}{dp} = P \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde:

P = permeabilidade ((ml ou g). $\text{m/m}^2.\text{s}.\text{Pa}$)).

Admitindo-se regime permanente e gradiente linear através do filme, o fluxo de difusão pode ser representado pela Equação 4:

$$J = \frac{Q}{A \cdot t} \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde:

Q = quantidade de vapor ou gás que atravessa o filme, em g;

A = área transversal através da qual a difusão ocorre, em m^2 ;

t = tempo, em segundos.

Kristo, Koutsoumanis & Biliaderis (2008) perceberam que o aumento da concentração de sorbato de potássio e de lactato de sódio nos filmes de caseinato de sódio provocaram aumento na permeabilidade ao vapor de água. Segundo os autores, o aumento da concentração desses agentes contribuiu para a absorção de água mais rápida, principalmente em umidade relativa alta (maior que 75%), provocando um aumento na taxa de difusão de vapor de água.

Jost et al (2014), estudaram filmes poliméricos de alginato e a influência da incorporação de plastificantes, glicerol e sorbitol. Segundo os autores, a inclusão de glicerol elevou a taxa de permeabilidade ao vapor de água dos filmes poliméricos, sendo linear conforme o aumento da concentração. A inclusão de sorbitol não apresentou alterações significativas na TPVA, embora concentrações até 40% menores de glicerol puderam melhorar consideravelmente as propriedades mecânicas dos filmes de alginato.

3.7.5 Ângulo de contato

O ângulo de contato ou de molhabilidade representa o valor, em graus, que uma determinada substância líquida forma com a superfície, a exemplo, o ângulo formado de uma gota de água sobre a superfície de um filme. Os valores para os ângulos de contato dos filmes dependem da constituição do material, do tipo de solvente, da rugosidade do filme, entre outros (SILVA et al, 2007). Para Kim et al (2014), o ângulo de contato está correlacionado principalmente com a rugosidade da superfície dos biofilmes, e que este aumenta com o aumento da rugosidade.

O conceito de ângulo de contato, é ilustrado por uma pequena gota de líquido repousando sobre uma superfície plana, como mostra a Figura 4:

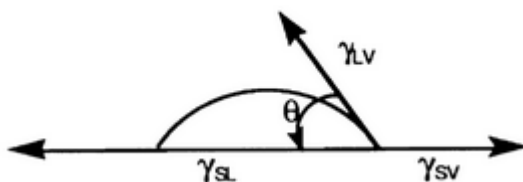


Figura 4: Esquema representativo das tensões superficiais e do ângulo de contato entre uma gota e uma superfície (ULMAN, 2013).

Deve-se notar que geralmente, superfícies com ângulos de contato maiores que 65° são caracterizadas como hidrofóbicas, e menores que 65°, hidrofílicas (Jaramilo et al, 2015).

Jaramilo et al (2015) sintetizaram filmes de fécula de mandioca com incorporação de antioxidante e perceberam que essa incorporação alterou a natureza hidrofílica para hidrofóbica nos sistemas de permeabilidade ao vapor de água e da molhabilidade, sendo esses biofilmes, promissores como cobertura de alimentos, pois mostraram controlar a possível transferência de umidade do alimento para o ambiente ou vice-versa.

3.7.6 Propriedades mecânicas

Tais propriedades incluem resistência à tração (σ , dada em MPa), o alongamento na ruptura (ϵ , dada em %) e o módulo de Young (E, dado em MPa/%). A resistência à tração expressa a força máxima suportada pelo filme durante um teste elástico em unidades de área de sua seção transversal e os valores de elongação representam a habilidade do filme em se distender, sendo a tensão de ruptura, a resistência oferecida pelo material no ponto da ruptura. Já o módulo de Young indica a rigidez do filme, sendo que, quanto maior o módulo, mais rígido é o filme, pois mostra a relação entre a tensão de tração e a deformação na região elástica, em que a resposta do corpo de prova ao alongamento é crescente e linearmente proporcional à tração imposta (SARANTÓPOULOS et al, 2002).

Os valores de propriedades mecânicas, como a resistência à tensão, deformação, módulo de elasticidade, entre outros, servem como base de desempenho mecânico dos diferentes polímeros, assim como para a avaliação dos efeitos decorrentes da modificação do polímero com a adição de cargas, aditivos, plastificantes, e, em geral, esses filmes sintetizados devem ser resistentes à ruptura e à abrasão, fazendo com que o alimento não perca sua integridade e proteção por manuseio e transporte. Além disso, ele deve possuir flexibilidade suficiente para adaptar-se a eventuais deformações no alimento sem dano mecânico (CANEVAROLO, 2004).

Diversos estudos estão sendo publicados sobre o estudo de aditivos com o intuito de melhorar as propriedades mecânicas e de barreira dos filmes sintetizados a partir de fontes biodegradáveis, principalmente amido e gelatina. Alguns autores apostam na utilização de blendas poliméricas, que visam ampliar ou compensar deficiências entre os componentes da mistura (LIU et al, 2012; FAKHOURY et al, 2012; NUR HAZIRAH, ISA & SARBON et al, 2016; LIU et al, 2016); alguns trabalhos estudaram a inserção de fibras naturais ao amido, pois possuem uma boa compatibilidade e podem efetivamente melhorar as propriedades mecânicas (SAVADEKAR & MHASKE, 2012; SALEHUDIN et al, 2014). Diversos outros

estudos utilizam misturas com argilas e outros nanocompósitos a fim de reforçar a matriz polimérica, e consequentemente melhorar o desempenho mecânico (FARAHNAKY, DADFAR & SHAHBAZI, 2014; FLAKER et al, 2015; QI et al, 2016). A adição de plastificantes é outro fator de estudo em diversos trabalhos (OLIVAS, GUSTAVO & BARBOSA-CANOVAS, 2008; MUSCAT et al, 2012; JOST et al, 2014). Todos esses estudos apostam em alternativas rápidas e precisas na melhoria das propriedades dos biofilmes.

3.7.7 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

A análise de microscopia mais utilizada para avaliar a microestrutura de filmes biodegradáveis é a microscopia eletrônica de varredura, o MEV, que é uma análise morfológica capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície de uma amostra.

Como os filmes biopoliméricos são materiais sensíveis, utiliza-se um feixe de elétrons de intensidade baixa (5 a 10 kV) para não degradar o material. E ainda, para melhor visualização da imagem é necessário metalizar a amostra com uma fina camada de ouro, já que a maioria dos materiais biodegradáveis é à base de carbono (VEIGA-SANTOS et al., 2005).

Kokoszka et al (2010) sintetizaram filmes a partir da proteína do soro do leite com óleo de canola e verificaram que a morfologia desses filmes apresentavam descontinuidades estruturais, devido, segundo os autores, à imiscibilidade dos componentes. Ainda segundo os autores, outro fator desestabilizador é o fato de não terem utilizado emulsificantes, que favoreceu a migração do óleo para a superfície durante a secagem, formando uma película não uniforme, próxima à bicamada.

Bonilla et al (2011), estudaram filmes a partir de quitosana com óleo essencial de manjerição e a análise morfológica apresentou interrupções na matriz polimérica. Segundo os autores, isso se deu 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.

3.7.8 Microscopia de Força Atômica - AFM

A microscopia de força atômica é uma análise topográfica 3D, baseada na medida da força de interação menores que 1 μN , entre sua pequena ponta e a superfície da amostra que está sendo mapeada. A análise de AFM pode ser útil para identificar diferenças estruturais em

filmes preparados por diferentes métodos e para quantificar a influência de diferentes fatores na dureza, elasticidade e permeabilidade das superfícies do filme (GHASEMLOU, KHODAIYAN & OROMIEHIE, 2011).

Ghanbarzadeh et al (2007) sintetizaram filmes de zeína incorporados com poliálcools, manitol e glicerol, e perceberam que os filmes incorporados com glicerol apresentaram uma rugosidade menor que os filmes incorporados com manitol e que não houve correlação encontrada para as concentrações de zeína.

Jaramilo et al (2015), sintetizaram filmes de fécula de mandioca com incorporação de antioxidante e perceberam que os filmes incorporados com as maiores concentrações apresentaram picos mais elevados e apontaram uma superfície mais dispersa e menos homogênea.

3.7.9 Análise Térmica

A análise térmica permite avaliar o comportamento térmico do material quando é submetido a um programa controlado de temperatura através de medidas de mudanças das propriedades físicas e químicas em função dessa temperatura ou ainda, do tempo.

A TGA (análise termogravimétrica) é utilizada para acompanhar os estágios de variação de massa quando a amostra é submetida a um aumento de temperatura. É muito utilizada com o intuito de mostrar o perfil de degradação dos polímeros, avaliada a partir da capacidade do material em manter suas propriedades durante o processamento térmico o mais próximo possível de suas características iniciais (MOTHÉ & AZEVEDO, 2009).

Marques et al (2006) sintetizaram filmes de fécula de mandioca reticulados com diacrilato de tetraetilenoglicol e perceberam que os filmes de fécula não reticulados apresentaram duas perdas de massa principais, uma atribuída à desidratação da amostra, e por isso depende da umidade da mesma, e outra à decomposição da matéria orgânica, próxima à 250° C. Ainda segundo os autores, os filmes de fécula reticulados apresentaram ótima estabilidade térmica.

Romero-Bastida et al (2016) sintetizaram filmes de amido, amido adicionado com plastificante e amido com adição de argila. Os filmes de amido apresentaram duas perdas de massa principais, uma atribuída à desidratação da amostra, e outra à decomposição da matéria orgânica, próxima à 310° C. Os filmes com adição de plastificante apresentaram outra perda, entre 100°C e 250°C, atribuída à volatilização do plastificante. Os filmes com adição de argila

apresentaram apenas uma perda de massa, atribuída à desidratação da amostra. Segundo os autores, a incorporação de argila aumentou a temperatura de decomposição, indicando uma melhoria na estabilidade e atribuindo a melhoria da estabilidade às interações intensas existentes entre amido e argila.

3.8 Aspectos Gerais da Goiaba

A goiaba (*Psidium guajava* L.) é um fruto muito popular em todo o mundo, com natureza climatérica (HONG et al, 2012; RANA et al, 2015). Apresenta altas taxas de respiração (MANGARAJ et al, 2012) e taxa de transpiração que são comparáveis à banana (MURMU & MISHRA, 2016) e cogumelos (MAHAJAN, OLIVEIRA & MACEDO, 2008), pois a goiaba tem curtíssimo prazo de vida quando exposta à temperatura tropical (28 ± 2 ° C) (MURMU & MISHRA, 2017). Requerendo, a adoção de alguma tecnologia para prolongar sua vida útil (Hong et al, 2012; Oshiro, Dresch & Scalón, 2012; Forato et al, 2015; Botelho et al, 2016).

Apesar disso, o Brasil é um dos maiores produtores mundiais de goiaba, tendo uma área colhida no ano de 2009 de 15.012 ha, com uma produção total neste mesmo ano de 328.255 t (AGRIANUAL, 2009). No ano de 2016, o Rio Grande do Norte produziu cerca de 1000 ha de goiaba para consumo interno, ainda em 2016 o país exportou cerca de 173 t do fruto gerando uma renda de 399 mil US\$ (IBRAF, 2017).

Seu cultivo é muito relevante sob o ponto de vista econômico e social, principalmente para o Estado de São Paulo, que é responsável por mais de 60% do volume nacional desta fruta, onde são cultivadas variedades de polpa branca, destinadas para consumo in natura e as de polpa vermelha com dupla aptidão, para consumo in natura e para indústria (SOUZA et al, 2009).

No mercado brasileiro, a goiaba produzida apresenta dois destinos diferentes. O maior e principal deles é o consumo *in natura* ou para mesa. O segundo destina-se à indústria de processamento de polpa utilizada para a fabricação de doces, néctares, sucos e também comercializada como tal, em pequenas frações, congelada (MOURA NETO et al, 2008).

Pode-se destacar como as mais utilizadas para plantio, encontrados no mercado nacional as cultivares: Paluma, Sassaoka, Rica, Século XXI, Pedro Sato, Ogawa e as variedades regionais Cortibel 1, 2, 3 e 4 (NOGUEIRA et al, 2010). A cultivar utilizada nessa pesquisa é a ‘Paluma’, que tem características excepcionais para o processamento industrial.

Os frutos são grandes, com peso médio variável podendo atingir 300g (PEREIRA, CARVALHO & NACHTIGAL, 2003).

A natureza delicada, vida pós-colheita curta e suscetibilidade à injúria por frio, uma vez que temperaturas inadequadas, durante o armazenamento e comercialização, podem acelerar a perda da qualidade dos frutos e as doenças, limitam o potencial de comercialização da goiaba (SINGH & PAL, 2008); (STEFFENS et al, 2008). As tecnologias de conservação pós-colheita visam reduzir tanto a taxa respiratória como a síntese e ação do etileno, mantendo os frutos na fase pré-climatérica por período mais longo, desse modo, aumentando a vida útil dos mesmos (ASSIS, FORATO & BRITTO, 2008); (VARGAS et al, 2008); (VELICKOVA et al, 2013).

Diversas formulações e coberturas comestíveis foram estudados em goiaba com o objetivo de controlar o amadurecimento e estender sua vida útil e se mostraram potencialmente utilizáveis para prolongar a vida útil da goiaba (MANGARAJ et al, 2012; ZAMBRANO-ZARAGOZA et al, 2013; AQUINO, BLANK & AQUINO SANTANA, 2015; FORATO et al, 2015; MURMU & MISHRA, 2017; SORADECH et al, 2017).

3.8.1 Características físicas da goiaba

As características físicas são parâmetros importantes na escolha do fruto, pois influenciam o consumidor durante a comercialização. A cor da casca da goiaba, por exemplo, é um importante parâmetro que é influenciado pela destruição de clorofila e presença de carotenoides. Essa percepção pode ser determinada por métodos subjetivos que estão associados à intensidade e nas variações da cor que são perceptíveis a olho nu. Além desse método, menos confiável, outro é a determinação a partir de equipamentos que conseguem medir a quantidade e a qualidade da luz refletida do produto, os quais garantem maior confiabilidade nos resultados (CHITARRA & CHITARRA, 2005).

Após a colheita do fruto, a respiração e a transpiração são os principais processos fisiológicos responsáveis pela perda de qualidade do produto. Devido ao intenso metabolismo que ocorre na goiaba, torna-se imprescindível controlar a respiração e transpiração do fruto na fase pós-colheita, pois os efeitos dos processos fisiológicos são agravados pelas condições às quais os frutos são submetidos durante e após a colheita, tornando sua comercialização limitada (RIBEIRO et al, 2005). E é principalmente, na transpiração dos frutos, que se dar a

perda de massa, o que ocasionará danos na aparência e perdas econômicas, pois as frutas são comercializadas em peso (ASSIS, FORATO & BRITTO, 2008; VARGAS et al, 2008).

Outra característica muito importante é a firmeza de polpa da goiaba. A polpa é constituída pelo pericarpo e por uma placenta carnosa, aonde contém sementes de cor amarela-pálida. No início do amadurecimento há uma diminuição na firmeza, que está ligada diretamente à perda de integridade da parede celular, quando da degradação de moléculas poliméricas, tais como: celulose, hemicelulose e pectina. A perda de turgor e a degradação do amido também são fatores que devem ser considerados durante a degradação. É admissível que a determinação da firmeza é uma forma prática de avaliar o estágio de maturação do fruto. Além disso, a firmeza tem efeito na resistência ao transporte, na conservação e no ataque a microrganismos (CERQUEIRA et al, 2011).

Já após a maturação não há mais crescimento do fruto, e é aí aonde normalmente eles são colhidos, apesar de não haver crescimento, o fruto continua o metabolismo utilizando os substratos acumulados, nessa fase, o uso de tecnologias e métodos adequados pode significar um retardo nessa fase, em seguida, os processos degradativos se iniciam, representando a fase final de maturação. A redução da estabilidade estrutural começa a ser observada e logo se inicia o período de senescência, quando as reações catabólicas (degradação) sobrepõem às anabólicas (síntese), causando envelhecimento e morte dos tecidos (CHITARRA & CHITARRA, 2005).

3.8.2 Características químicas da goiaba

Muitas características químicas (açúcares, acidez e outros) são perceptíveis durante o consumo ou a partir de análises individuais. O teor de sólidos solúveis (SS), por exemplo, é dependente do estágio de maturação no qual o fruto é colhido e geralmente aumenta durante a maturação pela biossíntese ou degradação de polissacarídeos estruturais ou de reserva, sendo os açúcares simples: a frutose, a glicose e a sacarose, responsáveis principais pelo sabor doce dos frutos (CHITARRA & CHITARRA, 2005). O teor de sólidos solúveis é uma propriedade que permite estimar indiretamente o conteúdo de açúcares do fruto e é um índice utilizado para a colheita e padronização da comercialização (PALIYATH, et al, 2008). Porém, em goiabas, após a colheita, o teor de sólidos solúveis parece não sofrer alterações significativas, tal fato pode ser explicado pelo baixo teor de amido e do fato de que a frutose e glicose são originárias da degradação da sacarose e dos polissacarídeos de reserva, incluindo o amido (HONG et al, 2012).

A acidez titulável é outro critério utilizado para a classificação da fruta pelo sabor e deve-se, principalmente, à presença dos ácidos cítricos, málico e tartárico, que servem como substrato para a respiração e são fundamentais na síntese de compostos fenólicos, lipídios e aromas voláteis. Esses ácidos são encontrados nos vacúolos das células na forma livre e/ou combinados com sais, ésteres e glicocídeos (CHITARRA & CHITARRA, 2005). Segundo os estudos de Aquino, Blank & Aquino Santana (2015) em frutos maduros de goiaba, a acidez titulável pode variar de 0,4 a 1,0% em ácido cítrico. Nos estudos de Mangaraj et al (2012), a acidez total titulável da goiaba variou de 0,3 a 0,8, o que permite classificá-la como sendo de sabor moderado e bem aceito para o consumo.

Uma relação entre os SS e a AT pode ser determinada. Essa relação oferece uma contribuição dos ácidos orgânicos para a qualidade sensorial dos frutos e nos fornece uma ideia da palatabilidade dos frutos. Quando elevada, acentua o sabor doce na fruta, que tende a aumentar durante a maturação devido ao aumento de açúcares e diminuição dos ácidos; dessa forma, a relação SS/AT na goiaba é muito importante e é considerada um índice de qualidade da goiaba (BALBINO & COSTA, 2003; PEREIRA et al, 2005).

A doçura da goiaba está relacionada também ao resultado da proporção entre a frutose, a glicose e a sacarose, sendo a frutose, a mais doce, responsável por cerca de 60% dos açúcares totais, enquanto a glicose corresponde a 35% e a sacarose a 5%. Numa fruta madura, o teor de açúcares totais costuma variar entre 4 a 9% (CHITARRA & CHITARRA, 2005). Um aumento no teor de açúcares solúveis totais pode estar relacionada à hidrólise de amido, desidratação dos frutos e degradação de polissacarídeos da parede celular (RANA, SIDDIQUI & GOYAL, 2015).

Vila et al (2007) sintetizaram biofilmes de fécula de mandioca 3% e 4%, incorporadas em goiabas “Pedro Sato”, e armazenadas a 9 °C. Os autores obtiveram médias satisfatórias, sugerindo que tais tratamentos foram efetivos para a manutenção do conteúdo de açúcares totais.

A vitamina C é outra característica essencial, pois é considerada o antioxidante hidrossolúvel mais importante no organismo, tendo como sua principal forma ativa, o ácido ascórbico. Além disso, tem a capacidade de eliminar diferentes espécies de radicais livres, tais como os radicais superóxido e hidroxil, além de reduzir radicais tocoferóis de volta para sua forma ativa nas membranas celulares, mantendo a sua integridade em células dos organismos aeróbios. Apesar de sua alta capacidade, a vitamina C apresenta pouca estabilidade e está susceptível à rápida degradação a partir do oxigênio, luz, pH, açúcares e aminoácidos livres,

sendo o oxigênio sua principal forma de degradação, devido a formação rápida de sua forma oxidada, o ácido dehidro-L-ascórbico (ADHA) (OLIVEIRA et al, 2011).

Jacomino et al (2003) avaliaram o comportamento de goiabas com a incorporação de cera de carnaúba, e observaram que houve redução no conteúdo de ácido ascórbico com o tempo de armazenamento e que outros fatores, tais como: variedade, época da colheita, o estágio de maturação e as condições climáticas durante o desenvolvimento das frutas são de primordial importância no estudo da vitamina C.

Azzolini et al (2004); Cavalini et al (2006) utilizaram coberturas biopoliméricas em goiaba “Pedro Sato” e “Kumagai”, e concluíram que o teor de ácido ascórbico nas goiabas, oscilam de acordo com o estágio de maturação em que são colhidas.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Nesse capítulo serão discutidos o desenvolvimento das análises e a metodologia aplicada em cada parâmetro analisado. Serão apresentadas abordagens de obtenção dos filmes propostos e a forma de aplicação e avaliação das coberturas em goiabas “Paluma”.

4.1 Material e reagentes

4.1.1 Reagentes

Nesse trabalho foram utilizadas as seguintes matérias-primas e reagentes:

- Ácido sulfúrico (95-99%) PA – VETEC - (Sigma-Aldrich do Brasil LTDA);
- Álcool etílico absoluto (99,5%) – (Neon Comercial LTDA);
- Amido de Milho (General Mills Brasil Alimentos LTDA);
- Amido Solúvel (99%) PA – IMPEX - (Labimpex Indústria e Comércio de Produtos para Laboratório LTDA);
- Antrona PA - VETEC - (Sigma-Aldrich do Brasil LTDA);
- Cera de abelha (Apicultores rurais do município de Severiano Melo-RN);
- Fécula de Mandioca seca (Primícias do Brasil Alimentos LTDA);
- Gelatina bovina em pó, incolor e sem sabor (Dr. Oetker do Brasil LTDA);
- Glicerol, P.A–ACS (99,5%) - (Dinâmica Química Contemporânea LTDA);
- Glicose Anidra PA - (Neon Comercial LTDA);
- Solução de ácido acético glacial 1 mol.L⁻¹ (PA – 99,7%) - – IMPEX - (Labimpex Indústria e Comércio de Produtos para Laboratório LTDA);
- Solução de ácido oxálico 0,5% (PA – 99,5/102,5%) – SYNTH – (Labsynth Produtos para Laboratório LTDA);
- Solução de iodo 2% (PA – 99,8%) – (VETEC Química Fina LTDA);
- Solução de NaOH 1mol.L⁻¹ e 0,02 mol.L⁻¹ – (PA – 99%) – (ALPHATEC LTDA);
- Solução de Tillman (2,6 diclorofenolindofenol - DFI) - (VETEC Química Fina LTDA);
- Tensoativo aniônico obtido da saponificação de óleo de girassol (Laboratório de Processos Químicos da Universidade Federal Rural do Semi-Árido);

4.1.2 Equipamentos

Nesse trabalho foram utilizados os seguintes equipamentos:

- AFM Innova (Shimadzu SPM-9700);
- Agitador magnético com aquecimento (Modelo Luca-0851 – Lucadema Científica LTDA ME);
- Analisador TGA, modelo TGA-50, (Shimadzu Corp. Tóquio, Japão);
- Aparelho para determinação de ângulo de contato, desenvolvido no Laboratório de Processamento de Materiais por Plasma (LabPlasma) no Centro de Integração Tecnológica do Semi-Árido da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA);
- Balança analítica Marte, Modelo AY220 (Minas Gerais, Brasil);
- Banho ultrassônico, Modelo Q3350, – (Quimis Aparelhos Científicos LTDA);
- Colorímetro, modelo CR 10, (Minolta);
- Dessecador;
- Espectrofotômetro, Evolution 600 UV-VIS, Modelo EVO600 PC (Thermo Fisher Science);
- Máquina de Ensaio mecânicos, DL5000/10000 Série EMIC 23, (EMIC, Paraná, Brasil);
- Metalizador a vácuo, modelo Q150R (Quorum Technologies Ltd, Laughton, East Sussex, Inglaterra).
- Micrômetro Mitutoyo, Modelo MDC-25M, (MFG / Japão);
- Microscópio eletrônico de varredura, Modelo VEGA 3, (TESCAN / República Tcheca, 2013);
- Penetrômetro da marca McCormick, modelo FT 327 analógico (ponteira de 8 mm de diâmetro);
- pHmetro, Modelo Tec-3MP (Tecnal Equipamentos para Laboratório LTDA);
- Placas retangulares de metal revestidas com material teflon (23 cm de comprimento, 13 cm de largura e 2 cm de profundidade);
- Refratômetro digital, modelo PR-100 Palette (Attago Co. Ltd., Japan) (0-32%);

4.2 Utilização do tensoativo

Inicialmente foram realizados testes preliminares na preparação dos filmes com variação da concentração de tensoativo e temperatura. Foram testadas diversas soluções filmogênicas com três biopolímeros (amido de milho, fécula de mandioca e gelatina), seguindo indicação de diversos autores Davanço, Tanada-Palmu & Grosso (2007); De Oliveira et al, (2012); Chiplunkar & Pratap (2016); Kowalczyk, (2016).

Estes ensaios foram realizados com o intuito de testar a solubilidade dos compostos lipídicos. A temperatura foi variada gradualmente de 60 a 80 °C e a suspensão observada visualmente para a obtenção de uma solução transparente, homogênea e coesa com três tensoativo iônicos: óleo de linhaça saponificado (OLS), óleo de canola saponificado (OCaS) e óleo de girassol saponificado (OGS). Nessa etapa a adição de tensoativo foi realizada em diferentes concentrações (entre 1,5% até 6%) em relação a massa seca de biopolímero. Para definir as melhores concentrações de tensoativo, as soluções filmogênicas foram avaliadas visualmente e selecionadas para realização de testes mais abrangentes.

Através dos testes preliminares definiu-se a temperatura, o tensoativo a ser utilizado e a melhor concentração para obtenção dos filmes biopoliméricos. O tensoativo, a concentração e a temperatura podem ser visualizados no tópico 4.4.

4.3 Determinação do teor de amilose e amilopectina do amido

A determinação da amilose foi realizada pelo método colorimétrico, conforme descrito por Zavareze et al (2009). Uma amostra de 100 mg foi transferida para balão volumétrico de 100 mL, sendo acrescida de 1 mL de álcool etílico 96% GL e 9 mL de solução de NaOH 1 mol.L⁻¹. Em seguida, foi colocada em banho-maria a 100 °C por 10 min, e depois, resfriada durante 30 minutos e o volume completado com água destilada. Uma alíquota de 5 mL foi retirada de cada amostra e transferida para balão volumétrico de 100 mL, adicionando 1 mL de ácido acético 1 mol.L⁻¹ e 2 mL de solução de iodo 2% (m/v) preparada antes da análise, sendo, então, completado o volume de cada balão volumétrico com água destilada. Uma curva padrão foi construída, utilizando para isso, 40 mg de amilose pura (Sigma) submetida ao mesmo procedimento utilizado nas amostras. Foram retiradas alíquotas de 1, 2, 3, 4, e 5 mL do balão volumétrico e foram acrescidos de 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1 mL de ácido acético e de 0,4; 0,8; 1,2; 1,6 e 2 mL de iodo, respectivamente, completando-se o volume a 100 mL com água

destilada. A leitura de absorbância foi realizada 30 minutos após adição da solução de iodo a 610 nm. Os resultados da amilopectina são extraídos do total de composição do amido, sendo considerado para tanto, amido constituído apenas de amilose e amilopectina.

4.4 Obtenção dos filmes biopoliméricos

4.4.1 Filmes à base de amido de milho e fécula de mandioca

As soluções filmogênicas foram formadas com base na metodologia adaptada de Chiumarelli; Hubinger (2012) e Chiumarelli; Hubinger (2014), para amido de milho e fécula de mandioca, respectivamente, a partir da adição de 3% de amido de milho a 85°C em água destilada e 2% de fécula de mandioca a 75°C, também em água destilada, ambos os recipientes foram mantidos em agitação constante. Glicerol foi adicionado no mesmo recipiente numa concentração de 20% em relação à massa seca de biopolímero para todas as formulações. Em outro recipiente, cera de abelha numa concentração de 5% e 10% em relação à massa seca de biopolímero e tensoativo aniônico OGS (óleo de girassol saponificado) foram misturados a 85°C. O tensoativo foi adicionado levando em consideração a concentração de cera de abelha, sendo de 50% a relação cera de abelha/tensoativo. As misturas foram vigorosamente agitadas a 2000 rpm em um termoagitador até completa geleificação; em seguida, as suspensões foram misturadas e novamente homogeneizadas por 3 minutos. Para evitar a formação de bolhas ou a má uniformização, as soluções filmogênicas foram colocadas em banho ultrassônico por 10 minutos. As soluções (80 mL) foram depositadas sobre uma placa retangular com 13 cm de largura, 23 cm de comprimento e 2 cm de profundidade, e então, secas à 28°C por aproximadamente 36 horas, conforme método de *casting*.

4.4.2 Filmes a base de gelatina

Os filmes foram obtidos por três etapas, conforme metodologia adaptada de Asgar Farahnaky et al (2014). A primeira etapa consta do preparo da solução de plastificante. A solução de plastificante foi obtida com a adição de 1g de glicerol em 80 mL de água destilada a 55 ± 5 °C, sendo posteriormente agitada por 15 minutos. Em outro recipiente, misturas de cera de abelha numa concentração de 5% e 10% em relação à massa seca de biopolímero e tensoativo aniônico OGS foram solubilizadas a 85°C. O tensoativo foi adicionado levando em

consideração à concentração de cera de abelha, sendo de 50% a relação cera de abelha/tensoativo. Em seguida, diferentes misturas de cera de abelha e tensoativo foram adicionadas a solução de plastificante e agitadas por 5 minutos. Na terceira etapa a solução de gelatina foi preparada separadamente, onde 5g de gelatina foram dissolvidas em 40 mL de água destilada à temperatura ambiente; a solução foi mantida em 60 ± 5 °C utilizando um termoagitador durante 2h. A solução de gelatina foi então deixada resfriar até 30°C. Por conseguinte, a solução de cera de abelha/tensoativo com plastificante preparada previamente foi adicionada e misturada homogeneamente à solução de gelatina. Para evitar a formação de bolhas ou a má uniformização, a solução filmogênica foi colocada em banho ultrassônico por 10 minutos. A solução filmogênica (80 mL) foi aplicada sobre uma placa retangular e então, seca à 28°C por aproximadamente 36 horas, conforme método de *casting*.

4.4.3 Planejamento de obtenção dos filmes biopoliméricos

Nessa etapa, os filmes obtidos de amido de milho, fécula de mandioca e gelatina passaram por uma breve seleção para a escolha do biofilme que melhor atende as necessidades de barreira, pois seu papel principal é atuar como barreira que impeça ou dificulte o contato entre o ambiente externo e o produto e seu interior, de modo a assegurar-lhe estabilidade (GUTIÉRREZ(b) et al, 2015). Como foi discutido no capítulo 3, tópico 3.6.2, as propriedades de barreira são primordiais para o aumento da vida útil dos frutos, pois é a permeabilidade a vapor d'água que nos fornece a taxa de transmissão de vapor de água por unidade de área através do filme em relação ao ambiente externo. Alta permeabilidade significa alta taxa de vaporização, logo, alta perda de peso e facilidade de deterioração do fruto. Dessa forma, os nove filmes sintetizados (Tabela 2), foram avaliados quanto ao aspecto visual, espessura e TPVA.

Tabela 2: Resumo do planejamento de obtenção dos filmes biopoliméricos.

Filme	Biopolímero	Concentração de Aditivos*		
		Plastificante (glicerol)	Tensoativo (OGS)	Lipídio (cera de abelha)
1			0%	0%
2	Amido de milho (3%)	20%	2,5%	5%
3			5%	10%
4			0%	0%
5	Fécula de mandioca (2%)	20%	2,5%	5%
6			5%	10%
7			0%	0%
8	Gelatina (5%)	20%	2,5%	5%
9			5%	10%

*A concentração de aditivos leva em consideração a massa seca do biopolímero.

4.5 Caracterização físico-química dos filmes biopoliméricos

Nessa etapa, foram selecionados os biofilmes que apresentaram melhores aspectos visuais a olho nu, ausência de rachaduras ou zonas com tendência para a ruptura, sem partículas insolúveis e cor uniforme objetivando obter a caracterização mais consistente entre os biofilmes obtidos.

4.5.1 Espessura

A espessura dos filmes foram medidas utilizando um micrômetro Mitutoyo (Modelo MDC-25M, MFG / Japão). As medições foram realizadas em cinco pontos diferentes ao longo dos filmes. A técnica utilizada na medição da espessura seguiu os estudos de Luchese et al (2015).

4.5.2 Taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA)

A taxa de permeabilidade ao vapor d'água (TPVA) dos filmes foi determinada gravimetricamente, utilizando adaptação do método padrão ASTM E96-95, seguindo a metodologia de Sun; Sun, C.; Xiong, (2013). Foram cortados quadrados de 2 cm x 2 cm e posicionadas sobre o orifício de células de permeação, de modo que a única perda de massa se daria através de fluxo de vapor de água através dos filmes. Os conjuntos célula-filme (Figura

5) foram pesados e em seguida postos num dessecador com umidade relativa em torno de 50% e temperatura interna de 29°C. A cada hora medidas da massa dos conjuntos e da temperatura do dessecador foram realizadas. Durante os experimentos, a superfície dos filmes analisados estava exposta do lado do ar ou o lado de suporte para a atmosfera com umidade relativa mais elevada. As análises foram realizadas em triplicata. A TPVA foi determinada a partir do estado estacionário de acordo com a Equação 6.

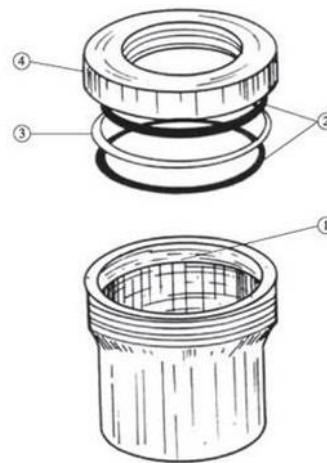


Figura 5: célula de permeação: 1: borda interna para selagem do biofilme na parte inferior com água (alta umidade); 2: anéis de borracha para vedação da parte inferior (alta umidade); 3: suporte para o biofilme; 4: vedação parte superior (ar- baixa umidade). Fonte: (Morelli & Ruvolo Filho, 2010).

$$TPVA = \frac{W}{A.t} \quad (Eq.6)$$

Onde:

W: Peso da água que permeou através do filme (g);

A: Área de permeação exposta (m²);

t: intervalo de tempo de permeação (s);

Os incrementos de peso de água que permeou através dos filmes foram medidos e plotados em intervalos dos conjuntos célula-filme. A inclinação da reta foi calculada com uma regressão linear; os dados foram utilizados na determinação da TPVA. A inclinação da porção linear deste gráfico representa a quantidade constante de vapor de água que se difunde através do filme por unidade de tempo (g/s).

4.5.3 Solubilidade em água

Na solubilidade, utilizou-se a metodologia adaptada de Ge et al (2015). Discos de 2 cm de diâmetros dos filmes foram secos à 105°C por 1h. Os discos foram imersos em água destilada à 26°C, mantido sob agitação por 24h em um agitador magnético. Em seguida, os discos foram novamente secos a 105°C por 1h. A solubilidade pode ser calculada a partir da Equação 7:

$$S = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (\text{Eq.7})$$

Onde:

m_i : massa inicial (g)

m_f : massa final (g)

4.5.4 Ângulo de contato

As medidas de ângulo de contato são baseadas na técnica da gota sésil, de acordo com Boinovich et al (2014). O aparato é composto por uma base móvel com porta amostra, uma câmera (VP 540 s, Intelbras) e uma seringa para deposição de gotas (Figura 6). Deposita-se três gotas (2 mL) de água destilada sobre a superfície das amostras que estavam no porta amostra. A metodologia de cálculo baseou-se na transformação de imagens, determinando o ângulo formado pela interseção do líquido-sólido. O software utilizado para calcular o ângulo de contato foi o Surftens 4.5.



Figura 6: Aparato de medição de ângulo de contato. Fonte: LabPlasma (UFERSA).

4.5.5 Cor e opacidade

As análises de cor e opacidade foram realizadas com um colorímetro, CR 10 Minolta, de acordo com o método de Fakhouri et al (2015), calibrado com um fundo branco padrão e um fundo preto padrão. Os valores de opacidade foram calculados de acordo com a Equação 8, conforme Fakhouri et al (2015).

$$Op = \frac{Op_B}{Op_W} \times 100 \quad (\text{Eq.8})$$

Onde:

OpB é a opacidade do filme contra um fundo preto;

OpW é a opacidade do filme contra um fundo branco.

4.5.6 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas foram determinadas utilizando uma Máquina de Ensaio DL5000/10000, Série EMIC 23, que opera de acordo com a norma ASTM D882-83, a uma velocidade de ensaio de 5 mm/min com aplicação de força total de 5KN. As amostras seguem a mesma norma e são avaliadas com comprimento de 50 mm, largura de 5 mm e obedecendo a espessura máxima de 0,25 mm.

4.5.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microestrutura da superfície e da seção transversal dos filmes foi avaliada utilizando-se microscopia eletrônica de varredura (Modelo VEGA 3), aplicada a uma tensão de 15KV, com magnitude de 1Kx. As amostras de filme foram fixadas em suportes (*stubs*) de alumínio, com fita adesiva de carbono. Para conferir condutividade aos filmes, foram recobertas com uma camada de ouro de 5nm, em metalizador a vácuo, modelo Q150R, por 360 segundos, a 20 mA.

4.5.8 AFM

A superfície dos filmes foi analisada utilizando um AFM Innova (modelo Shimadzu SPM-9700). A análise foi realizada em modo dinâmico (modo *tapping*) com uma velocidade

de digitalização de 1Hz, e uma deflexão vertical 2V foi aplicada. Não foi feito tratamento na amostra para análise e todas as imagens de AFM foram obtidas com 512×512 pixels.

4.5.9 TGA

A análise termogravimétrica foi realizada nos filmes com um analisador TGA (Shimadzu Corp., modelo TGA-50), sob condições atmosféricas de gás nitrogênio. A taxa de aquecimento foi $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, e os pesos das amostras apresentavam aproximadamente 3 mg.

4.6 Caracterização da goiaba

Para os ensaios com coberturas, foram colhidas goiabas (*Psidium guajava* L.) da cultivar ‘Paluma’, proveniente da Fazenda WG Fruticultura LTDA, localizada no município de Icapuí-CE, na maturidade fisiológica (estádio de maturação 2: cor da casca muda de verde escuro para verde-claro). Após serem transportadas para o Laboratório de Engenharia de Alimentos da Universidade Federal Rural do Semi-Árido, os frutos foram selecionados segundo a ausência de defeitos e uniformidade de coloração. Os frutos foram divididos em lotes e um planejamento das coberturas foi realizado, depois executado.

O método de imersão foi aplicado para cobertura das goiabas, que foram imersas na solução filmogênica obtida e depois dispersas em recipientes com lotes uniformemente separados para secagem, e então, acondicionados em câmara regulada para $15^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ e 90%-95% UR durante 15 dias. Intervalos de três dias foram utilizados para a caracterização no período de armazenamento

4.6.1 Características físicas da goiaba

Na perda de massa das goiabas foi considerada a diferença do peso inicial e do peso final no tempo de armazenamento, de acordo com a metodologia de Pizato et al, (2013). A pesagem foi realizada em balança analítica Marte (Modelo AY220). Os cálculos são expressos em porcentagem, de acordo com a Equação 9.

$$\text{PM} = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (\text{Eq.9})$$

Onde:

m_i : massa inicial (g);

mf: massa final (g).

Já para a firmeza de polpa das goiabas foi realizada três leituras, feitas equidistantes e na região equatorial da polpa, conforme Azzolini et al, (2004), com um penetrômetro da marca McCormick, modelo FT 327 analógico (ponteira de 8 mm de diâmetro), sendo os resultados expressos em Newton (N).

Para coloração da casca, foi utilizado o método de reflectometria, utilizando-se um colorímetro CR-10 (Konica Minolta). As leituras foram expressas no módulo L, a*, b*, sendo: L, correspondente à luminosidade (brilho, claridade ou refletância; 0 = escuro/opaco e 100 = branco); os valores a* e b* representam a cor propriamente dita, podendo variar do vermelho ao verde (a*) e do amarelo ao azul (b*) (MINOLTA CORP., 2007). As medidas foram determinadas em três pontos equidistantes, considerando a média das três leituras.

4.6.2 Características químicas e de compostos bioativos da goiaba

Os frutos foram triturados sem casca e em seguida, homogeneizados, do resultado, retirou-se uma alíquota de 10 g de polpa para medição do pH. O pH foi determinado em duplicata, a partir de um medidor de pH digital (pHmetro) microprocessado, Modelo Tec-3MP.

Do mesmo processamento inicial do fruto, retirou-se uma alíquota de 10 g para medição dos sólidos solúveis. Seguindo o método disponibilizado pela AOAC, (1992). O teor de sólidos solúveis (SS) foi determinado com o auxílio de um refratômetro digital, modelo PR-100 Palette, com correção automática de temperatura e escala variando de 0 até 32%, sendo os resultados expressos em porcentagem (%). As medições de pH e SS seguiram o método disponibilizado pela AOAC, (1992).

As análises de acidez titulável (AT) foram realizadas seguindo os procedimentos do Instituto Adolfo Lutz, (1985). Foi realizada titulação de uma alíquota de 10 g de polpa triturada sem casca e em seguida, homogeneizada, à qual foram adicionados 40 mL de água destilada. Em seguida, realizou-se a titulação com solução de NaOH a 0,02 mol.L⁻¹, em duplicata. O ponto final da titulação foi determinado com o auxílio de um potenciômetro digital até atingir pH de 8,1. Os resultados foram expressos em porcentagem de ácido cítrico. Em seguida, o índice de maturação pode ser determinado pelo quociente dos valores médios do teor de sólidos solúveis e as médias de acidez titulável.

A vitamina C das goiabas foi determinada por titulometria de neutralização com solução de Tillman (2,6 diclorofenolindofenol - DFI), conforme metodologia descrita por Carvalho et al, (1990). Utilizou-se 10 g de polpa triturada sem casca em seguida, homogeneizada e diluída em ácido oxálico 0,5% e então, transferida para balão volumétrico de 100 mL. A titulação foi realizada em alíquota de 10 mL desta solução. Os resultados foram expressos em mg de ácido ascórbico por 100 mL de polpa.

Para as análises de açúcares totais utilizou-se o método da Antrona, conforme descrito por Yemn & Willis (1954). 1 g de polpa de goiaba foi diluída com água destilada até 100 mL, em seguida, retirou-se uma alíquota de 100 μ L. Os açúcares totais foram quantificados por espectrofotometria a um comprimento de onda de 620nm, utilizando uma curva padrão de glicose (100mg/mL) de intervalo 0-100 mg. Os resultados foram expressos em percentagem (%).

4.7 Análise Sensorial

A análise sensorial de aparência foi realizada por uma equipe de 40 provadores de ambos os sexos com faixa etária entre 18 a 50 anos, alunos e funcionários da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA), no final da simulação de armazenamento de 15 dias. Os testes foram realizados no período da manhã de 8h às 11h.

As amostras foram inicialmente codificadas com três dígitos, e para a avaliação da aparência externa, os provadores receberam lotes contendo três frutos inteiros de cada tratamento, acondicionados em bandeja plástica. A ficha de avaliação contou também com espaço para comentários do provador sobre as características mais e menos apreciadas no fruto (Anexo A). Os dados foram submetidos à análise por escala hedônica, que é o método de graduação da preferência em níveis de quantidade para alimentos.

4.8 Análise Estatística

Nos filmes biopoliméricos foi utilizado o delineamento inteiramente casualizado com nove tratamentos e três repetições, e as médias foram comparadas pelo teste de Tukey a 5 % de probabilidade.

O delineamento estatístico utilizado no armazenamento dos frutos foi inteiramente casualizado em parcelas subdivididas com três tratamentos na parcela: controle, Filme 4 e

Filme 6 (Tabela 4), com seis tempos de armazenamento (0, 3, 6, 9, 12 e 15 dias), com três repetições de quatro frutos para cada tratamento e período de armazenamento. Os dados foram submetidos à análise de variância com auxílio do *software* SISVAR (FERREIRA, 2010). Identificado efeito significativo da interação entre os fatores em análise, realizou-se desdobramento e as médias foram comparadas pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade. Identificado efeito isolado de armazenamento entre os fatores em análise, foi adotada a análise descritiva dos dados.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esse capítulo será dividido em duas partes. Na primeira fase de discussão serão abordados os parâmetros de caracterização dos filmes biopoliméricos e em que se baseiam a escolha das coberturas para o fruto. Na segunda fase serão abordadas as caracterizações da goiaba “Paluma”, quando da utilização dos filmes biopoliméricos como cobertura e suas principais características comparativas aos frutos sem cobertura.

b

5.1 Caracterização físico-química dos filmes biopoliméricos

5.1.1 Caracterização do amido (amilose e amilopectina)

Antes de iniciar todo o estudo dos filmes, e como já foi discutido no capítulo 3, seção 3.2.3, é de suma importância quantificar os teores de amilose e amilopectina do amido de milho e fécula de mandioca, pois, é um fator determinante na geleificação e cristalização, fase aonde ocorre mudanças irreversíveis para o processo de formação dos filmes (DENARDIN & SILVA, 2009).

A Tabela 3 mostra os valores de amilose e amilopectina para amido de milho e fécula de mandioca.

Tabela 3: Teor de amilose e amilopectina para amido de milho e fécula de mandioca.

Fonte	Teor (%)	
	Amilose	Amilopectina
Amido de milho	33,28±1,49 ^a	66,72±1,49 ^b
Fécula de mandioca	29,24±0,68 ^b	70,76±0,68 ^a

Letras diferentes nas colunas indicam a diferença estatística ($p < 0,05$).

Como visualizado na Tabela 3, o teor de amilose no amido de milho é ligeiramente maior que o analisado na fécula de mandioca, com diferença estatística ($p < 0,05$), corroborando com os dados de GUINESI & CAVALHEIRO (2006), disponíveis na Tabela 1.

Segundo Gutiérrez et al (2014), a estrutura da amilose (Figura 1) apresenta uma propriedade de absorver até 25 vezes seu peso em água, o que acaba tornando a produção de filmes com base polimérica que apresenta maior teor de amilose, como o caso do amido de

milho (Tabela 3), a absorver maior quantidade de água. Dessa forma, apresentando, consequentemente, maior taxa de permeação de vapor d'água e solubilidade aumentada (COLUSSI et al, 2017). É possível inferir, portanto, que filmes constituídos de fécula de mandioca apresentam menores taxas de transferência de vapor d'água e solubilidade que os filmes formados com amido de milho, pois apresentam menor quantidade de amilose. Resultados semelhantes foram obtidos por Cano et al (2014), Jaramilo et al (2016), Díaz et al (2017).

Gutiérrez et al (2015a), sintetizaram biofilmes de amido de mandioca e inhame no intuito de avaliar qual tipo de embalagem estaria mais adequada para utilização desses biopolímeros. O efeito dessas diferentes fontes de amido foi avaliado através da modificação na estrutura e visualizado nos parâmetros de resistência à tração, permeabilidade ao vapor de água e cor dos filmes. Foi identificada uma interrupção no processo de aquecimento, sugerindo, segundo os autores, que o amido de inhame exigia temperaturas mais elevadas para a gelatinização, pois apresentava maior teor de amilose, desse modo, a ruptura incompleta desses grânulos de amido de inhame resultou em uma fraca interação entre as moléculas de glicerol e de amilose, o que, segundo os autores, acabou deixando frágeis os biofilmes de inhame. Embora essas alterações tenham sido relatadas, as propriedades físico-químicas avaliadas neste estudo demonstraram, segundo os autores, o elevado potencial dos biofilmes como materiais na indústria alimentar.

5.1.2 Caracterização dos filmes biopoliméricos

Na Tabela 4, são mostrados os parâmetros de incorporação de cera de abelha (CA), os dados de TPVA e teores de amilose e amilopectina para todos os filmes obtidos.

Tabela 4: Resultados de TPVA para os filmes obtidos (Filmes 1 ao 3: base polimérica de amido de milho; Filmes 4 ao 6: base polimérica de fécula de mandioca; Filmes 7 ao 9: base polimérica de gelatina.)

Dados para análise de TPVA						
Filme	Espessura	Teor de cera de abelha (%)	Teor de tensoativo (%)	TPVA (g/m ² .h)	Teor de amilose (%)	Teor de amilopectina (%)
1	0,0707±0,0005 ^{c*}	0	0	26,08±0,20 ^{Ba}	33,28±1,49 ^a	66,72±1,49 ^b
2	0,092±0,0006 ^b	5	2,5	21,08±0,71 ^{Bb}		
3	0,142±0,0006 ^a	10	5	13,45±1,02 ^{Bc}		
4	0,049±0,0005 ^b	0	0	18,74±0,81 ^{Ca}	29,24±0,68 ^b	70,76±0,68 ^a
5	0,073±0,0005 ^{ab}	5	2,5	14,46±0,61 ^{Ca}		
6	0,091±0,0007 ^a	10	5	11,41±0,92 ^{Ca}		
7	0,108±0,0006 ^c	0	0	207,28±0,31 ^{Aa}	-	-
8	0,153±0,0006 ^b	5	2,5	197,91±4,58 ^{Ab}		
9	0,205±0,0007 ^a	10	5	184,16±0,41 ^{Ac}		

*Letras diferentes na coluna “Espessura” compara as médias de espessura dentro do mesmo biopolímero. Letras maiúsculas na coluna “TPVA” compara as médias entres os biopolímeros na mesma concentração de lipídios e letras minúsculas compara concentrações diferentes no mesmo biopolímero, na linha. Nas colunas “Teor de amilose” e “Teor de amilopectina”, letras diferentes nas colunas indicam a diferença estatística (p <0,05). Todas as comparações foram realizadas pelo teste de Tukey a 5%.

As espessuras dos filmes desenvolvidos variaram entre 0,049 mm a 0,091mm para os filmes de fécula de mandioca; 0,071 mm a 0,142 mm para os filmes de amido de milho; 0,108 mm a 0,205 mm para filmes de gelatina, sendo o tipo de biopolímero influenciador nas espessuras iniciais, sem lipídio, e o lipídio como fator influenciador de aumento de espessura com o aumento de sua concentração em relação à massa seca de biopolímero. A espessura é um fator determinante e pode causar alterações significativas nas propriedades de barreira dos filmes sintetizados. Segundo Abdullah; Talip (2014), o valor da espessura afeta a permeabilidade, propriedades mecânicas e de transparência dos filmes.

O parâmetro de escolha do filme para cobertura em goiabas é a TPVA, pois é a propriedade que oferece maior interferência na relação transpiração/respiração/índice de maturação para os frutos, sendo este correspondente ao aumento da vida útil dos alimentos. A TPVA é um parâmetro muito estudado e bastante aceito quando sendo uma propriedade que interfere no *shelf-life*. Diversos autores, Velickova et al, (2013); Sun, Sun, C. & Xiong, (2013); Motedayen, Khodaiyan & Salehi, (2013); Chen & Zhang, (2014); Zhang, Xiao; & Qian (2014); Nawab et al (2015); avaliaram a TPVA como parâmetro que define melhor a interação com o aumento da vida útil dos alimentos.

Como visualizado na Tabela 4, as coberturas à base de polissacáridos e proteínas, sem lipídios não promoveram um grande aumento na resistência ao vapor de água, devido à sua natureza hidrofílica (KIM et al, 2015).

Os filmes contendo gelatina apresentaram maiores valores de TPVA, sendo significativa a diferença estatística ($p < 0,05$), dentre os biopolímeros estudados e quando se compara a relação no mesmo biopolímero com a alteração da concentração de lipídios. Resultados semelhantes foram apresentados nos estudos de Fakhouri et al (2015), quando sintetizaram filmes de fécula de mandioca e gelatina e perceberam que os filmes com maior concentração de gelatina apresentaram maiores valores de TPVA, o que aumentava, linearmente os índices de permeabilidade ao vapor d'água.

A diferença bem maior verificada entre os filmes à base de gelatina em comparação aos filmes de amido de milho e fécula de mandioca pode está relacionada com a alta higroscopia da proteína da gelatina, resultando numa maior difusão de água, formando filmes com TPVA mais elevada (AL-HASSAN & NORZIAH, 2012). Vale salientar que quanto maior o teor de proteína, mais higroscópico será a gelatina, dessa maneira, há uma razoável interação entre o teor de proteína vinculado à gelatina que beneficia essa difusão (JONGJAREONRAK et al, 2006).

Fazendo uma comparação entre os resultados de TPVA para os filmes de amido de milho e fécula de mandioca, pode-se observar que os filmes constituídos de amido de milho apresentaram valores maiores de TPVA, apresentando diferença significativa ($p < 0,05$), que pode está relacionado com o maior teor de amilose no amido de milho; mesmo que a diferença encontrada entre os teores seja pequena, uma tendência relaciona à maior quantidade de cadeias de amilose (Figura 1), acarreta uma maior quantidade de ligações de hidrogênio; nesse contexto, pode-se supor que a transferência de vapor d'água aumenta com o aumento do tamanho dos centros de concentração dos grupos hidroxila na matriz biopolimérica causada pelo incremento de amilose nos filmes de amido de milho (ROMERO-BASTIDA et al, 2016; PODSHIVALOV et al, 2017).

Ainda na Tabela 4, a incorporação de cera de abelha em todas as matrizes poliméricas apresentou um decréscimo de acordo com o aumento da concentração de cera de abelha, sendo significativa a diferença ($p < 0,05$) em todas as condições. Como foi comentado no capítulo 3, tópico 3.1, esses resultados estão intrinsecamente relacionados com a proporção de base polimérica/lipídio/tensoativo, quando se percebe que a adição de cera de abelha, e consequentemente, do tensoativo (adicionado com o intuito de solubilizar os componentes da

mistura), diminui a difusão de vapor d'água, o que, possivelmente se deva ao fato da cera de abelha ser um componente hidrofóbico consideravelmente mais resistente ao transporte de umidade do que a maioria dos outros lipídios (VELICKOVA et al, 2013); além disso, esse aumento da concentração hidrofóbica na matriz polimérica pode elevar o efeito sobre as forças de ligação das correntes na rede e a adição de tensoativo tende a aumentar o grau de contato através de seus grupos funcionais, aumentando o grau de contato entre os constituintes, dessa forma, elevando a afinidade com a estrutura da matriz do biopolímero, contribuindo para a diminuição das forças de coesão da rede polimérica, e, se há perda de coesão da matriz, o transporte de vapor de água é limitado (BONILLA et al, 2012; CHIUMARELLI & HUBINGER, 2014; HROMIS et al, 2015).

Diante dos resultados da TPVA e da análise estatística dos dados obtidos, o que, conseqüentemente, deve beneficiar o asxumento da vida útil da goiaba, é o Filme 6, constituído de fécula de mandioca com incorporação de 10% de cera de abelha em relação à massa seca de biopolímero. Os resultados mostram que o filme com essas características apresentaram valores de TPVA bem menores que os demais, sendo a diferença estatística ($p < 0,05$) significativa quando comparada a relação entre os biopolímeros estudados e quando se compara a relação no mesmo biopolímero com a alteração da concentração de lipídios, sendo esse o filme que será aplicado no fruto como cobertura. Diante disso, as demais caracterizações serão realizadas para o Filme 6, e, para efeito de comparação de parâmetros, o Filme 4, obtido apenas de fécula de mandioca também será utilizado como cobertura no frutos.

5.1.3 Caracterização físico-química dos filmes para cobertura

A Tabela 5 apresenta os dados de cor e opacidade, propriedades de barreira e propriedades mecânicas para os filmes 4 e 6, que serão utilizados com coberturas em goiabas “Paluma”.

Tabela 5: Dados das propriedades de barreira, mecânicas, cor e opacidade para os filmes de fécula de mandioca (Filme 4) e para os filmes de fécula com cera de abelha (Filme 6). θ - Ângulo de contato; E - Módulo de Young; ϵ - Alongamento na Ruptura; σ - Resistência à Tração;

Filme	Dados das propriedades de barreira, mecânicas, cor e opacidade									
	Espessura (mm)	Solubilidade (%)	a*	b*	L	Opacidade	θ	E (MPa)	ϵ (%)	σ (MPa)
4	0,049±0,0005 ^b	30,1±0,4 ^a	4,63±0,40 ^a	7,6±0,35 ^a	85,7±0,29 ^a	43,9±0,0 ^a	61,9±1,00 ^b	0,94±0,007 ^a	1,54±0,01 ^b	0,016±0,001 ^a
6	0,091±0,0007 ^a	26,4±0,5 ^b	4,57±0,06 ^a	9,2±0,25 ^b	84,8±0,47 ^a	46,0±0,0 ^b	93,8±0,95 ^a	0,33±0,006 ^b	2,78±0,01 ^a	0,009±0,001 ^b

Letras diferentes nas colunas indicam diferença estatística ($p < 0,05$).

A solubilidade em água é uma importante propriedade dos filmes comestíveis, tanto nas suas aplicações, como na proteção dos alimentos onde a atividade de água é alta, ou ainda quando o filme entra em contato com a água durante o processamento do alimento embalado. Essa solubilidade acaba influenciando outras propriedades de barreira, como a TPVA, pois para se obter uma baixa transferência de vapor d'água (dentro de uma grande faixa de umidade relativa), torna-se necessário a utilização de material insolúvel ou pouco solúvel em água, a fim de garantir melhor integridade do produto, propriedades de barreira à umidade e maior vida de prateleira (TONGDEESOONTORN et al, 2011).

Analisando a Tabela 5 pode-se perceber que a solubilidade foi diminuída com a presença de CA (cera de abelha) na matriz polimérica, apresentando diferença significativa ($p < 0,05$), entre os filmes 4 e 6; essa diminuição está relacionada com a natureza hidrofóbica da CA, que é adicionada exatamente com o intuito de diminuir a solubilidade dos filmes, a fim de tornar os filmes mais resistentes contra condições ambientais desfavoráveis e ambientes úmidos, já que, em alta atividade de água, a umidade causa a solubilidade do polímero, reduzindo a cristalinidade e aumentando a disponibilidade de grupos polares para estabelecer ligações com a água. Consequentemente, ocorrem ligações entre a água e a fécula (KHANZADI et al, 2015; COLUSSI et al, 2017).

A taxa de transferência de vapor de água apresentou diferença estatística ($p < 0,05$) entre os tratamentos (Tabela 4). Esses dados sugerem uma maior taxa de permeação nos filmes de fécula de mandioca (Filme 4) que, provavelmente tendem a ganhar mais umidade, o que pode gerar inchaços, causando uma alteração conformacional na estrutura polimérica, que ocorre em resposta a tensões geradas dentro da estrutura durante a sorção, permitindo um maior fluxo permeante, o que gera um aumento da solubilidade e consequente aumento da permeabilidade ao vapor de água, evidenciando o efeito plastificante da água, tornando a estrutura polimérica mais solta (JARAMILLO et al, 2015).

O ângulo de contato (Tabela 5) é um parâmetro de superfície que nos permite avaliar a rugosidade, e consequentemente, a maior hidrofobicidade ou a menor hidrofília nas superfícies dos biofilmes. A incorporação de CA proporcionou uma hidrofobicidade superficial mais elevada, e também melhorou a propriedade de barreira ao vapor de água, evidente na Tabela 4. Seguindo o que Jaramilo et al (2015) propõe em seus estudos, pode-se admitir que a menor hidrofília ou maior hidrofobicidade será encontrada em ângulos acima de 65° , e o contrário se admite para ângulos abaixo de 65° .

Quando uma gota de água é colocada na superfície do polímero, ocorre uma atração entre as moléculas de água e a superfície do polímero. A força dessa atração depende das propriedades do sólido e do líquido. Um ângulo de contato menor significa que há uma atração mais forte, portanto a adesão é melhor, logo, esses resultados sugerem que o Filme 6 tende a oferecer uma barreira superficial, o que permite inferir que as forças adesivas desse biofilme são muito menores em relação às forças coesivas do líquido, dificultando a penetração do líquido no biofilme, fato observado na formação do ângulo maior que 90° e nos dados obtidos de solubilidade (HANDOJO et al, 2009; KIM et al, 2014).

Outra característica importante é a rugosidade dos biofilmes, que está intrinsecamente ligada ao ângulo de contato, pois, quanto maior a rugosidade do material, maior é sua hidrofobicidade, que, segundo Kim et al (2014), a rugosidade aumenta a fração de ar aprisionada na superfície, dessa forma, aumentando o ângulo de contato da água.

Como observado ainda na Tabela 5, a tonalidade amarela (b*) foi maior na presença de CA que na presença apenas de fécula, mostrando diferença significativa ($p < 0,05$); isso pode estar associado à coloração amarelada da CA, uma tonalidade natural do produto. O parâmetro L* sofreu uma leve redução quando a CA foi incorporada, porém, diferença significativa ($p < 0,05$) não foi observada. Resultados semelhantes foram obtidos por Klangmuang & Sothornvit, (2016).

Um incremento é visualizado para o parâmetro de opacidade, mostrando diferença significativa ($p < 0,05$). Segundo Monedero et al, (2009) a presença de uma fase não miscível dispersa promove a opacidade em função das diferenças no índice de refração das fases e da concentração e tamanho de partícula da fase dispersa, logo, a inclusão de CA na matriz polimérica implicou um aumento na opacidade do filme. Já Ghanbarzadeh & Almasi (2011) reportam que a incorporação de ácido oleico em filmes de carboximetil celulose aumenta a opacidade dos mesmos. Segundo os autores, este efeito pode ser atribuído à coalescência das gotículas lipídicas e à cremação durante a secagem do filme. Diversos autores relatam que a adição de CA ou o aumento da concentração da mesma eleva a quantidade disponível de sólidos em uma fase não miscível, propicia à aglomeração de partículas e que possivelmente influencia no incremento da opacidade (VELICKOVA et al, 2013; ZHANG, XIAO & QIAN, 2014; KHANZADI et al, 2015; PÉREZ-GALLARDO et al, 2015).

Como já discutido no capítulo 3, tópicos 3.1 e 3.4, a adição de lipídios nas composições das soluções filmogênicas conduz frequentemente a uma diminuição das propriedades mecânicas, o que significa que o teor de lipídios nas coberturas deve ser

controlado concomitantemente com as propriedades de barreira e com o intuito proposto para a utilização do filme biopolimérico. A incorporação de cera de abelha elevou o alongamento na ruptura, quando propiciou no filme uma menor rigidez, o que diminuiu a resistência a tração e o módulo de Young, demonstrando um filme com baixos módulo de elasticidade e tensão no escoamento, com moderado a elevado alongamento na ruptura, conforme o que se aplica nas classificações em termos de rigidez, fragilidade e tenacidade (AURAS, ARROYO & SELKE, 2009).

Os resultados dos parâmetros de tração (Tabela 5) mostraram valores de rigidez menores e uma diminuição de cerca de 50% em comparação com o material da matriz. Alongamento na ruptura aumentou significativamente ($p < 0,05$), com a incorporação da cera de abelha, resultando em valor 80% maior. A adição da cera de abelha pode ter reduzido as forças coesivas da rede da fécula, levando a uma diminuição da resistência à tração e resultando em um filme mais elástico. Esse comportamento pode ser resultado da substituição parcial na matriz polimérica, pelos lipídios. Acredita-se que as interações entre moléculas lipídicas não polares e entre o polímero polar sejam muito mais baixas do que aquelas entre as moléculas de polímero polar, logo, as diferenças nas propriedades mecânicas entre os dois filmes poderiam estar relacionadas à sua polaridade diferente. De acordo com Ghasemlou et al (2013) outra explicação pode ser devido ao fato dos lípidos formarem compostos de inclusão com amilose, o que poderia resultar numa rede aberta, diminuindo a resistência à tração do Filme 6.

5.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

A avaliação morfológica da superfície do biofilme através de imagens de MEV pode ser visualizada na Figura 7.

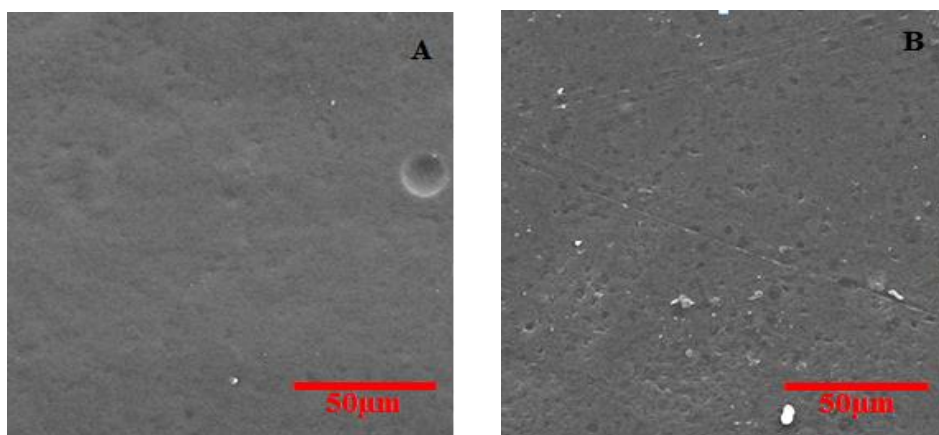


Figura 7: MEV 1Kx para os filmes sintetizados A: Filme 4; B: Filme 6.

O Filme 4 (Figura 7A) apresenta gelatinização eficiente, com uma estrutura biopolimérica coesa e sem poros, demonstrando uma matriz contínua de fécula de mandioca, atribuindo ao biofilme características capazes de garantir propriedades bem distribuídas e quase sem ocorrência de espaços vazios na rede polimérica (JARAMILO et al, 2015).

O Filme 6 (Figura 7B), obtido a partir da incorporação com micropartículas de cera de abelha na matriz polimérica, apresenta presença de alguns poros e aglomeração de conteúdo lipídico, indicada por pequenas gotículas na micrografia, que pode reduzir a resistência mecânica e a flexibilidade dos filmes, corroborando com os resultados das propriedades mecânicas desse trabalho (Tabela 5) (JIMÉNEZ et al, 2010; CHIUMARELLI & HUBINGER, 2014). Apesar disso, a rede polimérica apresenta-se em sua maioria, fechada, com pequenos tracejados, que podem indicar folgas geradas pela adição de cera de abelha à suspensão da cobertura, levando a uma propriedade de barreira de vapor de água mais eficiente (ZHANG, XIAO & QIAN, 2014; PÉREZ-GALLARDO et al, 2015). As imagens mostram também, uma superfície mais densa e rugosa no Filme 6, apesar de não apresentar grandes irregularidades.

Auras, Arroyo & Selke, (2009) relataram que a microestrutura de filmes de amido de mandioca, glicerol e cera de abelha apresentou gotículas lipídicas na superfície do filme, resultando em filmes não homogêneos, ao contrário dos que não têm adição de cera.

Chiumarelli & Hubinger, (2014) sintetizaram filmes de fécula de mandioca e cera de carnaúba e relataram uma descontinuidade na matriz polimérica, com superfície muito irregular, presença de poros e aglomeração de conteúdo lipídico, apesar da seção transversal mostrar uma estrutura mais coesa, com redes poliméricas fechadas, o que promoveu uma superfície efetiva contra a transferência de gases.

5.1.5 Microscopia de Força Atômica - AFM

A avaliação topográfica superficial dos biofilmes através de imagens de AFM podem ser visualizadas na Figura 8.

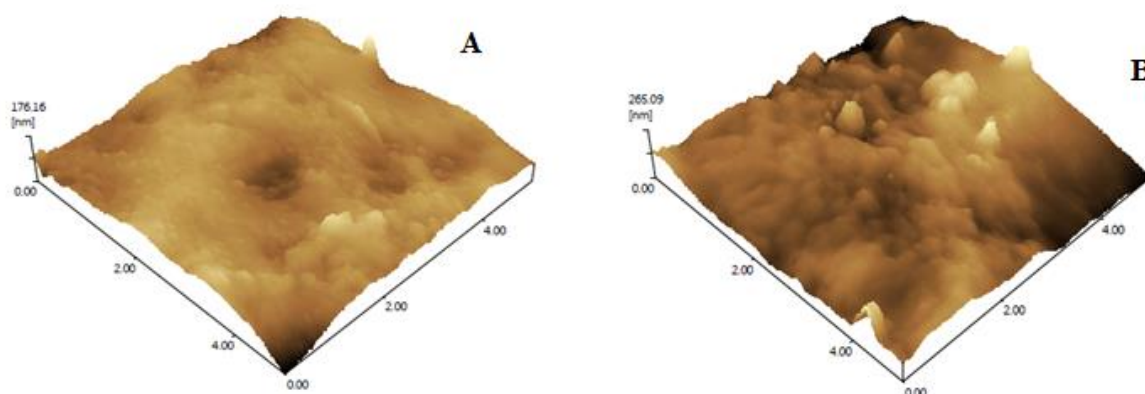


Figura 8: AFM para os filmes sintetizados A: filme 4; B: Filme 6

A Figura 8 mostra o perfil topográfico do Filme 4 (8A) e Filme 6 (8B), onde é possível avaliar a rugosidade dos filmes das superfícies que estavam em contato com o ar durante a secagem. Dois comportamentos diferentes foram observados na obtenção dos filmes, indicando que a incorporação da cera de abelha teve um efeito relevante na topografia da superfície do filme, e, coerentemente, os parâmetros de rugosidade foram afetados. O filme 4 (Figura 8A) apresentou rugosidade menor em comparação ao Filme 6 (Figura 8B). Os parâmetros de rugosidade correspondentes são mostrados no Anexo F.

Os dados de rugosidade indicam que a incorporação de cera de abelha no Filme 6 aumentou significativamente a rugosidade dos filmes de fécula de mandioca, o que pode indicar um aumento de rugosidade com a incorporação de lipídios, corroborando com os dados de ângulo de contato (Tabela 6), pois, segundo KIM et al (2014) a rugosidade aumenta a fração de ar aprisionada na superfície, , aumentando o ângulo de contato da água.

Bonilla et al (2013), Kim et al (2014), Jaramillo et al (2015), relacionaram a rugosidade superficial dos filmes com sua hidrofobicidade, indicando que quanto maior a rugosidade, maior a hidrofobicidade. Os mesmo autores também relataram que o ângulo de contato tem relação direta entre a sua rugosidade e hidrofobicidade, explicando que uma maior rugosidade aumenta o ângulo de hidrofobicidade do material. Estes resultados confirmam também o evidenciado nas análises de MEV (Figura 7).

5.1.6 Análise Termogravimétrica - TGA

A Figura 9 mostra o comportamento das curvas termogravimétricas relacionadas à perda de massa de filme de fécula de mandioca (Filme 4) e à fécula com inclusão de cera de abelha (Filme 6).

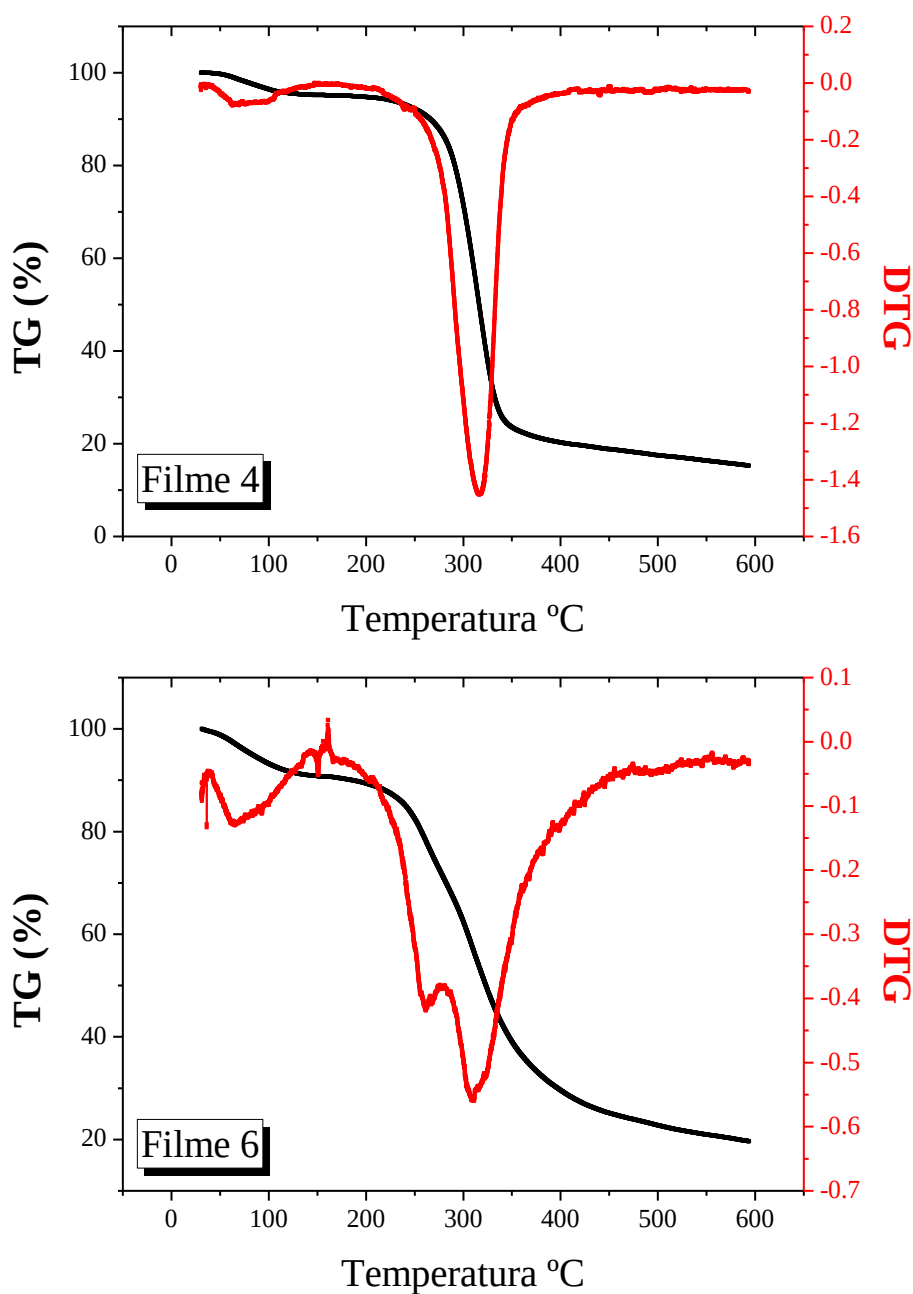


Figura 9: TGA e DTG para os Filmes 4 e 6.

A análise termogravimétrica dos biofilmes foi realizada para determinar se a adição de cera de abelha produziu alterações no comportamento de decomposição térmica da fécula de mandioca. Os filmes 4 e 6 foram submetidos a temperaturas entre 25°C a 600°C. Nesta condição, foram observados dois passos através da curva formada pela perda de massa. A primeira fase, ou a fase inicial de degradação corresponde à evaporação da água adsorvida pelo amido desde as primeiras movimentações de temperatura até cerca de 200°C para o Filme 6, e até cerca de 230°C no Filme 4, sugerindo uma menor dessorção de água no Filme 6, devido principalmente à estrutura cristalina diferente da cera de abelha, que é um material complexo, e contém cerca de 300 substâncias diferentes, principalmente ésteres de ácidos graxos e álcoois, possivelmente, diminuindo a fração de água e elevando a possibilidade de cristalizar (TONGNUANCHAN et al, 2015; PINZON et al, 2013). O segundo passo correspondeu a decomposição de amido. Esse estágio principal de degradação ocorreu inicialmente em 315°C, conforme pico indicado na DTG até próximo a 340°C para o Filme 4 e, inicialmente em 305°C, conforme pico indicado na DTG até próximo de 400°C para o Filme 6, correspondente a cerca de 70% -80% de perda de massa.

A presença de cera de abelha ofereceu ao filme de fécula de mandioca uma menor perda de massa, cerca de 10% em relação ao filme de fécula (Filme 4), bem como o retardamento do ponto de decomposição do mesmo, indicando uma melhoria na estabilidade. Uma tendência semelhante foi relatada por Liu et al (2008); Haq et al (2015); Jafari et al (2015); Rocca-Smith et al (2016); Zhu et al (2017).

Após o estágio de decomposição, a massa residual deve estar relacionada com a natureza do amido, impurezas e componentes inorgânicos. O mecanismo de degradação consistiu na eliminação de grupos poli-hidroxilo acompanhados de despolimerização e decomposição, com a produção final de carbono (ZEPPA, GOUANVÉ & ESPUCHE, 2009).

5.2 Impacto da aplicação dos filmes biopoliméricos, como cobertura, na conservação pós-colheita da goiaba ‘Paluma’

5.2.1 Perda de massa

Foi verificada interação significativa entre os fatores tratamento e período de armazenamento (Anexo C), para perda de massa (PM) das goiabas (Tabela 6).

Tabela 6: Dados de perda de massa para os frutos controle e cobertos com os Filmes 4 e 6, durante 15 dias de armazenamento.

Característica	Tratamento	Tempo de armazenamento a 15 °C (dias)					
		0	3	6	9	12	15
Perda de Massa (%)	Controle	0 ^{aE}	2,11 ^{aD}	3,93 ^{bC}	9,27 ^{aB}	13,30 ^{aA}	17,64 ^{aA}
	Filme 4	0 ^{aC}	1,04 ^{aC}	3,93 ^{bB}	4,89 ^{bB}	8,06 ^{bA}	8,38 ^{bA}
	Filme 6	0 ^{aD}	1,90 ^{aC}	2,11 ^{aCB}	2,43 ^{cCB}	3,38 ^{cBA}	4,45 ^{cA}

*Letras minúsculas indicam diferença estatística ($p < 0,05$) no tratamento, comparando na coluna pelo teste de Tukey 5%. Letras maiúsculas indicam diferença estatística ($p < 0,05$) no tempo de armazenamento, comparando na linha pelo teste de Tukey 5%.

A PM ao longo do tempo de armazenamento variou conforme o tipo de cobertura (Tabela 6), houve um aumento progressivo na PM durante o armazenamento e pode, principalmente, ser atribuída em maior parte à perda de água por transpiração, devido à diferença na pressão de vapor de água entre a atmosfera e a superfície das goiabas (TZOUMAKI, BILIADERIS & VASILAKAKIS, 2009).

A maior PM dos frutos controle e revestidos com os Filmes 4 e 6 ocorreu até quinze dias de armazenamento, onde se observou um aumento médio de 0,84%, 0,49% e 0,17% por dia de armazenamento nos frutos controle, revestidos com o Filme 4 e 6, respectivamente. Dessa forma, é possível avaliar que em todos os tempos de armazenamento registrou-se menor PM dos frutos cobertos quando comparado aos frutos controle, sem cobertura, sendo mais acentuada a diferença, aproximadamente 72% menor para os frutos cobertos com o Filme 6. Os frutos cobertos com o Filme 4 apresentaram PM intermediária, 58% maior que os frutos cobertos com o Filme 6, e cerca de 52% menor que os frutos controle. No final do armazenamento, os frutos cobertos com o Filme 6 apresentaram perda de massa bem inferior (4,45%) aos frutos acondicionados apenas com fécula de mandioca (8,38%) e aos frutos controle (17,64%), com diferença estatística ($p < 0,05$) entre os três tratamentos nos últimos seis dias de armazenamento.

Isso se deve ao fato dos filmes incorporados com cera de abelha (CA) apresentar menor taxa de permeabilidade a vapor de água (TPVA) que os filmes apenas com fécula de mandioca, como visualizado na Tabela 4. Possivelmente, a baixa transferência de vapor d'água tenha prolongado a distância de transferência das moléculas de água, uma vez que a umidade migra mais rapidamente na matriz hidrofílica do que na fase lipídica, logo, diminuindo a capacidade de absorção de água, consequentemente, diminuindo a taxa de

transferência d'água, o que acarretou a perda de massa mais acentuada nas goiabas sem cobertura e cobertas com o Filme 4 (HANG et al, 2012; JOST et al, 2014).

Os dados obtidos a partir destes resultados sugerem que uma cobertura com as características do Filme 6 é eficaz na prevenção da perda de peso fresco em goiabas “Paluma”, até um período de armazenamento de quinze dias.

Ao verificar goiabas “Pedro Sato” cobertas com filmes de fécula de mandioca e óleo essencial de canela e armazenadas por oito dias, Botelho et al (2016), perceberam que o aumento da concentração de óleo essencial de canela provocou uma diminuição de 31% na perda de massa em relação aos frutos controle. Segundo os autores, o resultado da incorporação do óleo essencial na diminuição da taxa de transferência d'água é o motivo pelo qual a perda de massa foi menos acentuada nos frutos revestidos com fécula de mandioca e óleo essencial de canela.

Outros autores avaliaram que a adição de CA ou o aumento da sua concentração como uma camada de cobertura em filmes compostos de uma diversidade de biopolímeros atuou como barreira física à perda de peso e restringiu a desidratação e encolhimento dos frutos (NAVARRO-TARAZAGA et al, 2008; VELICKOVA et al, 2013; MURMU & MISHRA, 2017; LIU et al, 2017).

5.2.2 Firmeza de polpa

Foi detectado efeito isolado do período de armazenamento e cobertura para a firmeza de polpa (FP) (Figura 10).

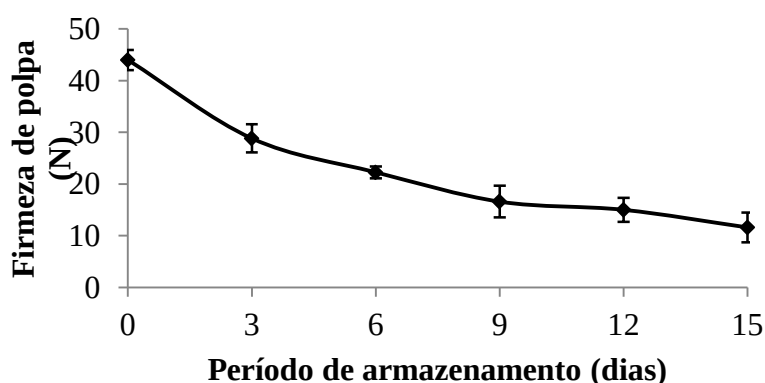


Figura 100: Firmeza de polpa (N) de goiabas “Paluma” para os frutos controle, revestidos com Filmes 4 e 6, mantidos à 15°C, durante 15 dias de armazenamento.

Como visualizado na Figura 10, ao longo de todo período de armazenamento a FP diminuiu cerca de 75% (aproximadamente 44N no tempo zero, até aproximadamente 11N aos 15 dias). Verificou-se também efeito significativo do uso das coberturas, de forma que, apresentou significativo impedimento na diminuição da FP das goiabas cobertas com os Filmes 4 e 6 durante o período de armazenamento, demonstrando um aumento no metabolismo da goiaba principalmente nos frutos controle, o que acelerou a degradação da parede celular de forma mais rápida nesses frutos. Segundo Botelho et al (2016), o decréscimo na FP, está geralmente associada à ação de enzimas que atuam em nível de parede celular, durante o amadurecimento dos frutos. A perda de FP é geralmente estabelecida nas fases iniciais do crescimento, quando a protopectina mantém uma forte coesão das células, e, no amadurecimento, o cálcio é desprendido da protopectina por ação enzimática, solubiliza a pectina e torna o fruto mais macio (AQUINO; BLANK; SANTANA, 2015).

Aquino, Blank & Aquino Santana (2015); Forato et al (2015); Soradech et al (2017) avaliaram o uso de cobertura em goiabas e relataram que a degradação das moléculas poliméricas constituintes da parede celular, como celulose, hemicelulose e pectina geram alterações na parede celular e conduziram ao amolecimento da polpa, diminuindo, consequentemente, a FP.

Maqbool et al (2011); Cerqueira et al (2011) relataram que a diminuição da FP acaba prejudicando a resistência da casca e da polpa em goiabas, deixando-as mais susceptíveis aos danos mecânicos e ao ataque de patógenos e injúrias provocadas pelo manuseio, propiciando, consequentemente, um maior índice de lesões, prejudicando a aparência externa e interna do fruto.

5.2.3 Cor da casca

A cor da casca é um parâmetro físico fundamental para a escolha dos frutos pelos consumidores. A Tabela 7 apresenta os resultados dos padrões de coloração da casca dos frutos controle e revestidos.

Tabela 7: Dados da cromaticidade a^* de goiabas “Paluma” para os frutos controle e revestidos com os Filmes 4 e 6, à 15°C, durante 15 dias. (Filme 4: base polimérica de fécula de mandioca 2%; Filme 6: base polimérica de fécula de mandioca 2% com adição de cera de abelha (10%).

Cor	Tratamento	Tempo de armazenamento a 15 °C (dias)					
		0	3	6	9	12	15
a^*	Controle	-13,19 ^{aD}	-4,03 ^{aC}	-2,84 ^{aC}	3,03 ^{aB}	5,34 ^{aAB}	9,00 ^{aA}
	Filme 4	-13,19 ^{aD}	-8,76 ^{bCD}	-4,24 ^{aCB}	-2,07 ^{bAB}	1,95 ^{aA}	2,29 ^{bA}
	Filme 6	-13,19 ^{aC}	-10,37 ^{bBC}	-9,05 ^{bABC}	-8,96 ^{cABC}	-7,74 ^{bAB}	-4,38 ^{cA}

*Letras minúsculas indicam diferença estatística ($p < 0,05$) no tratamento, comparam na coluna pelo teste de Tukey 5%. Letras maiúsculas indicam diferença estatística ($p < 0,05$) no tempo de armazenamento, comparam na linha pelo teste de Tukey 5%.

Os resultados da cromaticidade a^* (Tabela 7) mostram valores abaixo de zero durante todo o tempo de armazenamento para os frutos com cobertura do Filme 6, indicando uma cor mais esverdeada nesses frutos durante todo o período de armazenamento, o que é devido à predominância de pigmentos de clorofila, indicando diferença significativa ($p < 0,05$) em comparação aos frutos controle, que sofreram incremento da cor amarelada, representado pelo aumento dos valores positivos da coordenada a^* (9,00). Em contra partida, os frutos com cobertura do Filme 4 indicaram resultados medianos em comparação aos frutos controle e aos frutos cobertos com o Filme 6, valores da coordenada a^* positivos, próximos a zero representam frutos amarelado-esverdeados, num processo de transição de estádios de maturação.

A acentuada diferença de cor entre os frutos controle e os frutos cobertos com o Filme 6 indicam que houve uma maturação mais rápida nos frutos controle. Dessa forma, a mudança de cor é um indicador natural de maturidade, e essa intensa mudança da coloração da casca nesses frutos pode ter sido ocasionada por um pico na produção de etileno, pois tal transformação está intimamente ligada a biossíntese de etileno, que promove o aumento da atividade das enzimas clorofilases responsáveis pela degradação da clorofila e induz à síntese de novas enzimas responsáveis pela biossíntese de carotenoides, de forma acentuada nos frutos controle (SIQUEIRA et al, 2011; GONZÁLEZ et al, 2011).

Forato et al (2015), avaliaram o uso de coberturas de carboxi-metilcelulose em goiabas e identificaram resultados semelhantes, indicando que o tratamento com o uso de coberturas foi eficiente e retardou a fase de senescência nas goiabas.

Foi verificado efeito isolado durante o período de armazenamento ($p < 0,05$) (Ver Anexo C) para os valores de b^* e efeito isolado de tratamento e durante o período de armazenamento para os parâmetros de Luminosidade (Figura 11).

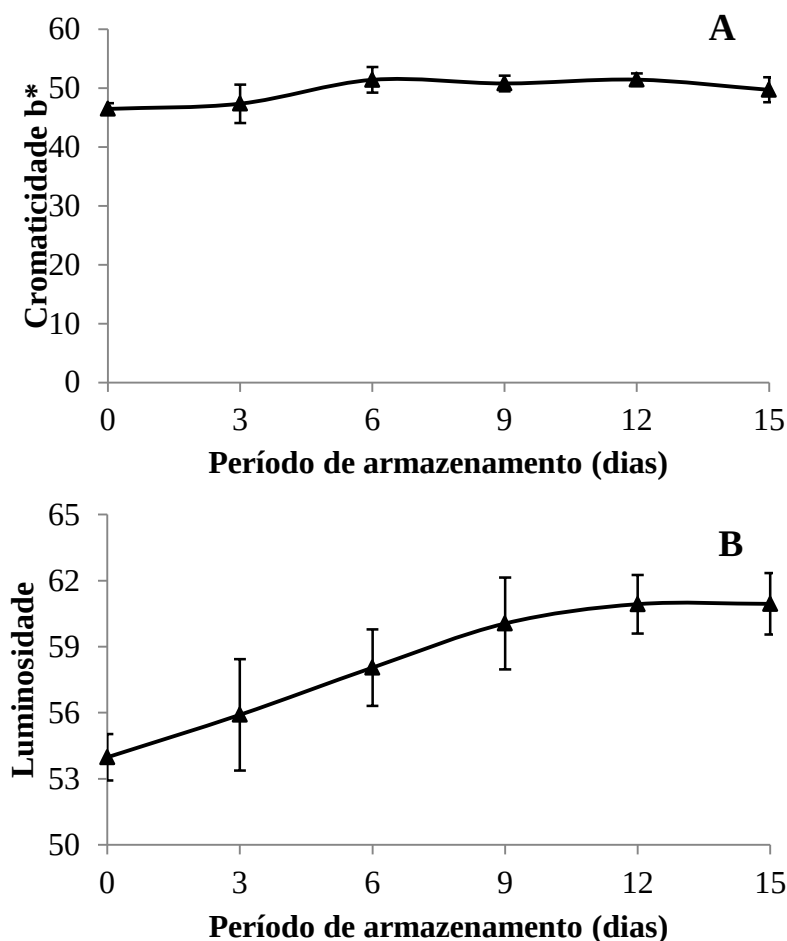


Figura 11: Valores (A): Cromaticidade b^* e (B): Luminosidade para goiabas "Paluma", mantidas a 15°C, durante 15 dias de armazenamento.

O uso da cobertura não alterou significativamente os resultados da coordenada b^* , que apresentaram aumento durante todo o período de armazenamento, demonstrando uma mudança de tom para o amarelo (SIQUEIRA et al, 2011). A mesma alteração foi também confirmada a partir da observação visual das amostras controle e as cobertas até o final do armazenamento. Alterações visuais na cor da casca podem ser visualizadas no Anexo E.

A luminosidade (coordenada L^*) da casca ou brilho dos frutos pode variar do zero (preto) a 100 (branco) e as goiabas, neste estudo, apresentaram luminosidade variando com o tempo de armazenamento e tratamento. Os valores de L^* apesar de apresentarem efeito

isolado de armazenamento, apresentaram um largo incremento entre os dias 6 e 12, indicando, possivelmente, que, durante o armazenamento, os frutos controle sofreram um processo de amadurecimento mais rápido nesses dias. Análises da cromaticidade a^* indicam a mesma tendência entre os dias 6 e 12 para esses frutos (Tabela 7), corroborando com os demais resultados de cor. Castricini et al (2009) observaram durante o período de armazenamento de goiaba, que a elevada taxa de respiração e produção de etileno coincidiram com o amarelecimento do fruto.

Forato et al, (2015) relataram que as coberturas com carboxi-metilcelulose retardaram o aparecimento da cor amarela em goiabas, e que os filmes tornaram o fruto mais opaco e retardaram a síntese e degradação dos pigmentos que fazem com que o fruto adquira brilho, retardando o aparecimento de brilho mais acentuado. Rana; Siddiqui; Goyal (2015); Sahoo et al (2015); Aquino et al (2015) e Murmu; Mishra (2017) sintetizaram biofilmes para cobertura em goiabas e obtiveram resultados semelhantes para os parâmetros de cor (a^* , b^* e L^*), sendo os frutos com cobertura os que apresentaram atividade enzimática reduzida, diminuindo a maturação, e aumentando a vida útil das goiabas.

Fuchs; Mattinson; Fellman, (2008) utilizando caseinato de sódio associado a cera de abelha, como cobertura verificaram nível interno de CO_2 com 6% de modificação, sendo suficiente para preservar a cor verde de aspargo por maior tempo.

5.3 Caracterização química da goiaba

Foi verificada interação significativa entre os fatores tratamento e período de armazenamento para acidez titulável, índice de maturação, vitamina C e pH (Tabela 8).

Tabela 8: Características químicas de goiabas "Paluma" para os frutos controle e revestidos com os Filmes 4 e 6, à 15°C, durante 15 dias. (Filme 4: base polimérica de fécula de mandioca 2%; Filme 6: base polimérica de fécula de mandioca 2% com adição de cera de abelha (10%).

Características Químicas	Cobertura	Tempo de armazenamento a 15 °C (dias)					
		0	3	6	9	12	15
Vitamina C (mg/100 mL)	Controle	56,94 ^{aC}	58,04 ^{aC}	112,79 ^{aB}	87,6 ^{aAB}	106,22 ^{aA}	117,83 ^{aA}
	Filme 4	56,94 ^{aC}	62,42 ^{aC}	83,33 ^{bB}	85,41 ^{aB}	108,41 ^{aAB}	98,55 ^{bA}
	Filme 6	56,94 ^{aC}	67,89 ^{aC}	87,6 ^{bB}	93,08 ^{aAB}	113,88 ^{aAB}	95,81 ^{bA}
Acidez titulável (%)	Controle	0,66 ^{aB}	0,66 ^{aB}	0,66 ^{bB}	0,70 ^{aAB}	0,80 ^{aA}	0,72 ^{aAB}
	Filme 4	0,66 ^{aB}	0,70 ^{aAB}	0,78 ^{abA}	0,74 ^{aAB}	0,72 ^{aAB}	0,70 ^{aAB}
	Filme 6	0,66 ^{aC}	0,68 ^{aBC}	0,75 ^{aABC}	0,78 ^{aAB}	0,80 ^{aA}	0,70 ^{aABC}
pH	Controle	3,83 ^{aA}	3,83 ^{abA}	3,78 ^{aAB}	3,82 ^{aA}	3,74 ^{bB}	3,80 ^{aAB}
	Filme 4	3,83 ^{aA}	3,78 ^{bA}	3,79 ^{aA}	3,80 ^{aA}	3,79 ^{abA}	3,77 ^{aA}
	Filme 6	3,83 ^{aAB}	3,86 ^{aA}	3,82 ^{aAB}	3,80 ^{aAB}	3,81 ^{aAB}	3,78 ^{aB}
Relação SS/AT	Controle	15,48 ^{aAB}	15,99 ^{aA}	16,15 ^{aA}	15,07 ^{aAB}	12,55 ^{bC}	13,52 ^{aBC}
	Filme 4	15,48 ^{aAB}	15,92 ^{aA}	13,39 ^{bB}	14,14 ^{aAB}	14,47 ^{aAB}	14,64 ^{aAB}
	Filme 6	15,48 ^{aA}	15,00 ^{aA}	13,96 ^{bA}	13,69 ^{aA}	13,40 ^{abA}	14,46 ^{aA}

*Letras minúsculas indicam diferença estatística ($p < 0,05$) no tratamento, comparam na coluna pelo teste de Tukey 5%. Letras maiúsculas indicam diferença estatística ($p < 0,05$) no tempo de armazenamento, comparam na linha pelo teste de Tukey 5%.

Há um incremento nos valores de vitamina C para todos os tratamentos, com o tempo de armazenamento (Tabela 8). Os frutos controle apresentam aumento significativo ($p < 0,05$) no teor de vitamina C, em relação aos frutos revestidos, aos seis e 15 dias, quando atingiram 113 e 117mg de vitamina C/100g de polpa, respectivamente. Incremento no teor de vitamina C, também, foi observado durante o amadurecimento de goiaba por Vila et al, (2007).

A cobertura retardou o processo de amadurecimento do fruto, visto que atrasaram o processo de maturação, com consequente afastamento do período de senescência. Esse retardo no amadurecimento do fruto, provocado pela cobertura, propicia diminuição no teor de vitamina C, em relação aos frutos controle, evidenciado principalmente aos 15 dias.

Morgado et al, (2010); Oshiro, Dresch; Scalón (2012) avaliaram o uso de coberturas em goiabas e relataram que a degradação de polissacarídeos da parede celular possivelmente resultaram num aumento da galactose que é um dos precursores da biossíntese do ácido ascórbico mais acentuado em frutos controle, e que, com o decorrer do amadurecimento, a oxidação dos ácidos com consequente redução do teor de ácido ascórbico, indicaram a senescência do fruto.

Ao longo do período de armazenamento, observa-se menor teor de vitamina C até o 3º dia em todos os tratamentos. A partir desse período observa-se diferença conforme o tratamento. Observa-se incremento significativo do sexto ao 12º dia (controle); do nono ao 15º dia (Filme 4) e do sexto ao 15º dia (Filme 6).

Segundo Pereira et al (2005), alguns frutos apresentam aumento no teor de vitamina C ao logo do amadurecimento, devido à um incremento de metabólitos intermediários, que promovem a síntese de glucose-6-fosfato, precursor imediato do ácido ascórbico, desencadeando um aumento do teor de vitamina C nas fases iniciais, todavia na senescência, os ácidos são oxidados, implicando na redução do teor de ácido ascórbico.

Os dados de AT, na Tabela 8, mostram que os frutos controle apresentam em torno de 0,65% e atingiram ponto máximo no 12º dia (0,80%); os frutos revestidos com o Filme 4 apresentam pico já no 6º dia, com 0,78%, diferindo significativamente ($p < 0,05$) dos frutos controle (0,66%). Já para os frutos revestidos com o Filme 6, o pico ocorreu ao 12º dia, com valores semelhantes (0,80%) aos frutos controle. Aos 15 dias, todos os tratamentos apresentam decréscimos nos valores de AT, atingindo cerca de 0,70%. Essa tendência de incremento até um pico, seguido de diminuição do teor de acidez, segundo Perdones et al, (2012) está relacionado com o período de máxima produção de etileno, já que essa diminuição é um processo esperado, em função da oxidação dos ácidos orgânicos na respiração dos frutos climatéricos.

O processo visualizado nos resultados de AT indica a mudança do estágio de maturação para senescência, pois a acidez vai diminuindo com o decorrer do processo de amadurecimento, o que pode representar o aumento do teor de açúcar e a baixa ou nula degradação dos ácidos orgânicos em ambos os casos (MARTINÕN et al, 2014).

Corroborando com estes resultados, Genovese et al (2009) compararam o percentual de acidez titulável entre goiabas “Pedro Sato” e “Kumagai” em diferentes estádios de maturação e evidenciaram diminuição da AT nas goiabas “Pedro Sato” ao 9º dia quando armazenadas a 5°C.

Por outro lado, ao longo do armazenamento, os valores de AT apresentaram baixa oscilação (Tabela 8). Nos frutos revestidos com Filme 6 observa-se incremento significativo do zero ao 9º e do zero ao 12º dia. Os frutos revestidos com Filme 4, apresentaram no sexto dia, AT superior aos frutos no período inicial de armazenamento, não apresentando diferença estatística ($p < 0,05$) nos demais dias de armazenamento. Já os frutos controle, apresentaram

AT no 12º superiores aos dias 0, 3 e 6, contudo não houve diferença entre esses e os valores de AT dos frutos no final do armazenamento.

Morgado et al (2010) compararam a influência do estágio de maturação em goiabas “Pedro Sato” e observaram que a AT diminuíram com o amadurecimento. Aquino; Blank; Aquino Santana, (2015), perceberam que houve um incremento da AT nas goiabas no 7º dia, sendo seu pico, seguido por um decréscimo no 10º dia de armazenamento.

O pH dos frutos revestidos com Filme 6 foi superior aos revestidos com Filme 4, aos três dias de armazenamento mas ambos foram estatisticamente semelhante ao controle (Tabela 7). Também verificou-se em frutos revestidos com o Filme 6 valores de pH, aos 12 dias, superiores ao controle, todavia ambos foram semelhantes aos valores de pH dos frutos revestidos Filme 4. Não obstante, aos 6, 9 e 15 dias não houve diferença estatística nos valores de pH dos frutos com os tratamentos.

Comportamento semelhante foi observado por Aquino, Blank & Aquino Santana, (2015) também verificaram aumento de pH em goiabas com cobertura de fécula de mandioca e quitosana durante o armazenamento em relação ao controle.

Por outro lado, ao longo do armazenamento, os valores de pH oscilaram bastante, conforme o tratamento (Tabela 7). Exceto para os frutos revestidos com Filme 4, cujos valores de pH não diferiram até 15 dias de armazenamento. Porém, os frutos revestidos com Filme 6, apresentaram no terceiro dia, pH superior aos frutos armazenados aos 15 dias. E os frutos controle, apresentaram pH superiores nos dias 0, 3 e 9 em relação aos 12 dias, contudo não houve diferença entre esses e os valores de pH dos frutos no final do armazenamento.

Os dados sugerem que os valores de pH, de uma forma geral, tendem a aumentar com o amadurecimento da fruta, o que pode ser visualizado entre os dias 6 e 12, corroborando com os resultados da cromaticidade a^* (Tabela 7), decrescendo ao final do período de armazenamento, sendo influenciado pelo decréscimo da AT no dia 15 (Tabela 8).

Essa tendência de consumo de ácidos orgânicos visualizados na AT durante a maturação pode explicar os dados de pH, também visualizados na Tabela 8. Essas duas variáveis estão intimamente relacionadas, pois há uma tendência quando da redução ou aumento da acidez, para que haja uma elevação ou diminuição no pH, respectivamente, em decorrência do consumo dos ácidos durante a maturação, o que, possivelmente foi descrito nos dados apresentados (FERNANDES et al, 2010).

Houve diferença na relação SS/AT dos frutos conforme a cobertura no tempo de armazenamento (Tabela 8). Os frutos controle apresentaram relação SS/AT superior aos

frutos cobertos, que não diferiram entre si, aos seis dias de armazenamento, o que possivelmente está relacionado com o maior pico de AT para esses frutos nesse período. Porém, aos 12 dias de armazenamento, os frutos com cobertura apresentaram relação SS/AT semelhantes entre si e significativamente superiores aos frutos controle.

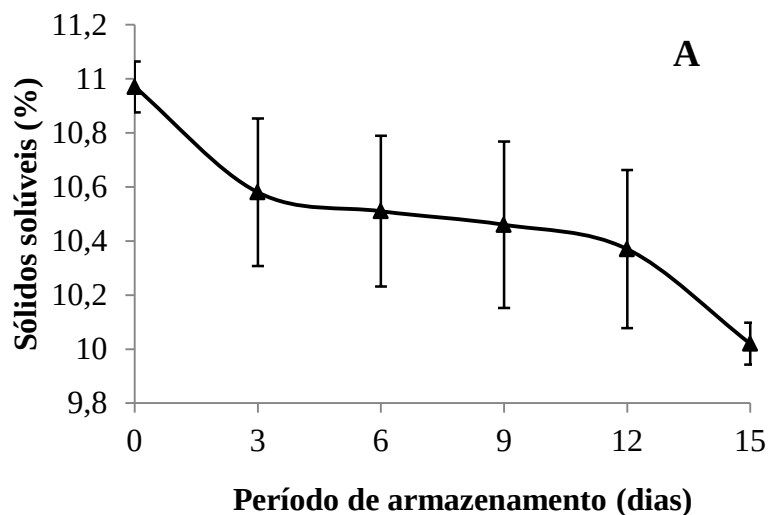
A relação SS/AT foi afetada principalmente pelo acréscimo da acidez titulável ao longo do tempo de armazenamento, principalmente para o período de pico, entre 6 e 9 dias de armazenamento, uma vez que não se verificou acréscimo significativo dos teores de sólidos solúveis com o amadurecimento do fruto (Figura 12A). Essas alterações na relação SS/AT são, aparentemente, em virtude da degradação dos polissacarídeos, evidenciadas pela diminuição de açúcares solúveis também entre os dias 6 e 9 (Figura 12B), ou ainda, pela oxidação dos ácidos no ciclo dos ácidos tricarboxílicos na respiração (AZZOLINI et al, 2004).

Ao longo do armazenamento, os valores da relação SS/AT não diferiram estatisticamente nos frutos cobertos com Filme 6. Porém, nos frutos cobertos com o Filme 4, a relação SS/AT aos três dias foi superior aos detectados ao 6º dia.

Não obstante, os frutos controle apresentaram aos 12 dias relação SS/AT semelhantes aos detectados aos 15 dias, mas diferiram de 0, 3, 6 e 9 dias. E os valores dos frutos aos 15 dias foram inferiores aos dos frutos armazenados aos três e seis dias.

Trabalhos com goiabas “Pedro Sato” apontam resultados semelhantes. Os autores atribuem os índices da relação SS/AT à diminuição da AT durante o período de armazenamento (WERNER et al, 2009; OSHIRO, DRESCH & SCALON, 2012).

Não foi detectado efeito de tratamento ou armazenamento no teor de sólidos solúveis (Figura 12A). Verifica-se efeito isolado de armazenamento para o conteúdo de açúcares solúveis totais (Figura 12B) a 5% de significância.



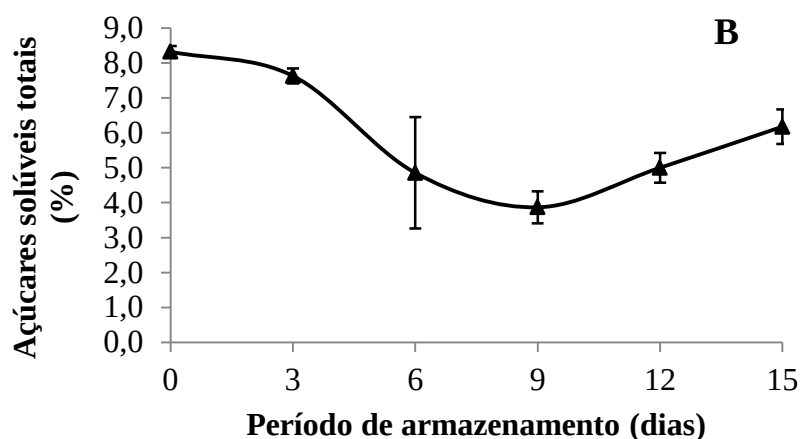


Figura 12: Valores (A): sólidos solúveis e (B): açúcares solúveis totais para goiabas "Paluma", mantidas a 15°C, durante 15 dias de armazenamento.

Não foi detectado efeito do uso das coberturas no teor de SS nas goiabas, que também não diferiram estatisticamente ($p < 0,05$) durante o tempo de armazenamento. Verificou-se 9 % decréscimo dos sólidos solúveis dos frutos do tempo zero até 15 dias de armazenamento (Figura 12A). Essa redução de SS pode ter ocasionado o maior índice de vitamina C (Tabela 8) no final do armazenamento, possivelmente, devido ao elevado consumo de açúcares, durante o amadurecimento, para a síntese de vitamina C, pois segundo Soares et al (2007), essa tendência está associada ao precursor imediato do ácido ascórbico, a glucose-6-fostato, que pode ser vertida em menores concentrações na medição do teor de SS quando há um consumo alto de açúcar durante o amadurecimento.

A redução no teor de SS também está relacionada com a respiração natural dos frutos, que utilizam a glicose como substrato para a produção de energia necessária à manutenção dos processos vitais (PERDONES et al, 2012). Resultados semelhantes em goiabas foram relatados por Bilck et al (2011); Hong et al (2012); Oshiro, Dresch & Scalón (2012); Gol, Patel & Rao (2013).

A Figura 12B mostra a relação da diminuição do teor de açúcares totais durante o período de armazenamento. Os dados obtidos sugerem contemplar os parâmetros normais para frutos em processo de maturação, que segundo Chitarra & Chitarra (2005) para a goiaba pode variar entre 4% e 9%. Nos dias iniciais, há um declínio da quantidade de açúcares totais, chegando a menos de 4%, demonstrando que há um período de baixa quantidade de açúcares associada ao consumo desses como substrato na respiração no período de maturação, num processo relacionado com a oxidação predominante de substâncias orgânicas, que ocorre em três fases: quebra ou hidrólise de polissacarídeos em açúcares simples; oxidação dos açúcares

a ácido pirúvico (ciclo glicolítico); transformação aeróbica do ácido pirúvico e outros ácidos orgânicos em CO₂, água e energia (ciclo de Krebs) (JACOMINO et al, 2003; CHITARRA & CHITARRA, 2005).

Esses dados sugerem ainda uma aceleração no metabolismo dos frutos a partir do 12º dia, com o incremento do teor de açúcares, sem ultrapassar a quantidade inicial, provavelmente, pela desidratação dos frutos e degradação de polissacarídeos da parede celular (Vila et al, 2007).

5.4 Análise sensorial

A avaliação sensorial foi realizada nas goiabas mantidas sob refrigeração após 15 dias de armazenamento em todas as condições de tratamento (controle, Filmes 4 e 6), considerado os atributos de aparência global: aroma, textura e aceitação e intenção de compra, de acordo com os valores mostrados na Figura 14 (escala hedônica).

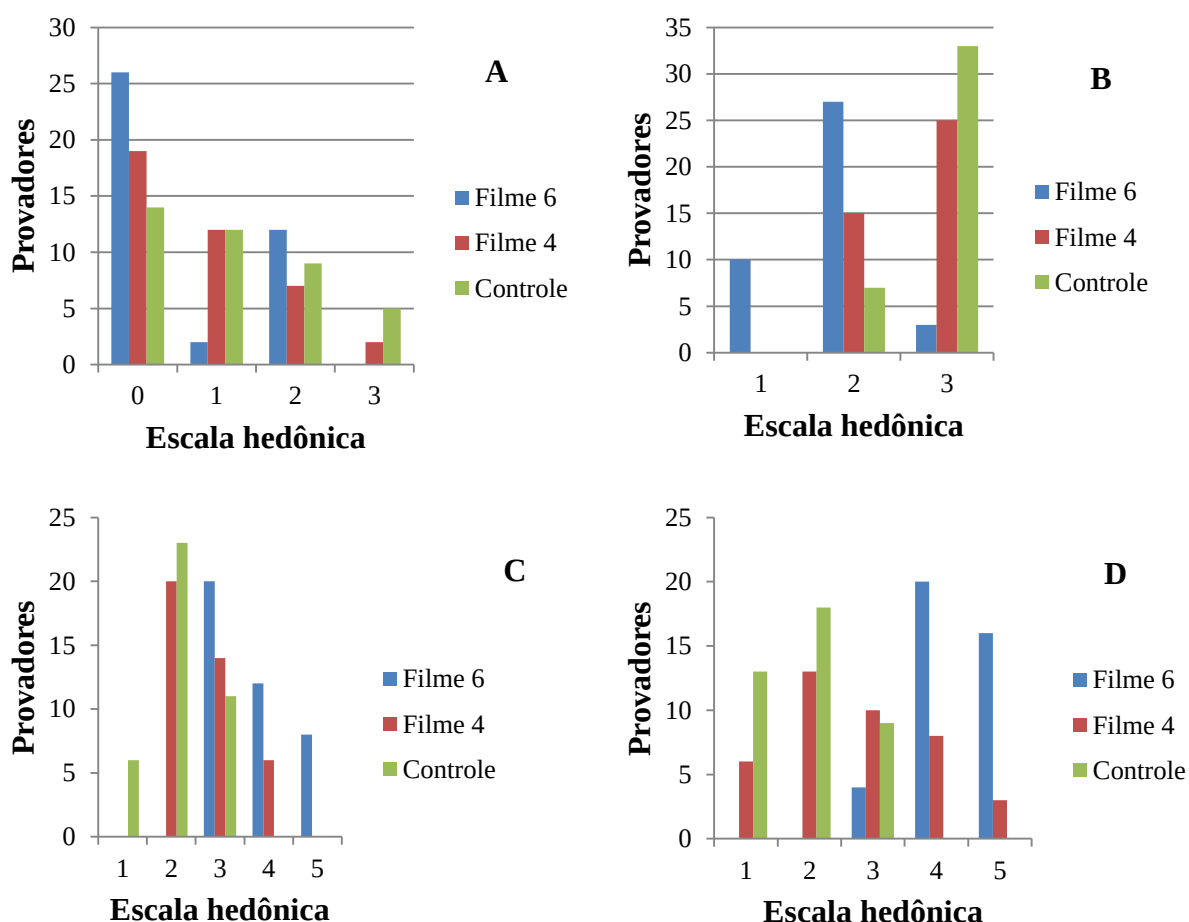


Figura13: sensorial de goiabas armazenadas durante 15 dias sob condições refrigeradas, utilizando uma escala hedônica (a) Aroma; (b) Textura, (c) Aceitação e (d) Intenção de compra. Média de 40 consumidores para cada amostra.

Pontuações para aroma: 0 = sem aroma anormal; 1 = alguns aromas anormais 2 = aroma anormal moderado; 3 = elevado aroma anormal (odor estranho). Pontuações para textura: 1 = muito firme; 2 = firme; 3 = muito macia. Pontuações para aceitação: 1 = muito ruim, associado com elevado aroma anormal; 2 = ruim; 3 = bom (aceitável); 4 = muito bom; 5 = excelente. Pontuações para intenção de compra: 1 = certamente não compraria; 2 = provavelmente não compraria; 3 = talvez comprasse, talvez não comprasse; 4 = provavelmente compraria; 5 = certamente compraria.

As amostras cobertas com o Filme 6 foram classificadas como "excelentes" ou "muito boas"; as amostras cobertas com o Filme 4 foram classificadas como "boa" ou "aceitável", em contrapartida, os frutos controle se apresentaram na categoria "ruim", conforme Figura 13C, quanto à aceitabilidade, já que as goiabas não cobertas apresentaram uma superfície mais desidratada com a elevada perda de água e massa (Tabela 6) que as goiabas com cobertura, o que, provavelmente, aumentou as injúrias e os danos mecânicos nos frutos controle, conferindo, inclusive, aparência de menor brilho.

Devido à alta suscetibilidade ao ataque de patógenos e seu alto desgaste e período de senescência, as avaliações de aroma e textura (Figuras 13A e 13B) apresentaram-se abaixo do limite de aceitabilidade nos frutos controle, indicando um fruto com textura muito frágil e macia, conforme o que se constata na FP (Figura 10) desses frutos, evidenciando efeito isolado de tratamento, sugerindo FP abaixo dos parâmetros de aceitabilidade nos frutos controle. Os frutos cobertos com o Filme 4 mantiveram esses índices no nível de aceitabilidade, já os frutos cobertos com o Filme 6 mantiveram sua qualidade aromática e de textura acima do índice de aceitação mesmo após os 15 dias de armazenamento, esses resultados corroboram com os dados de FP (Figura 10) e PM (Tabela 6) nos frutos cobertos com os Filmes 4 e 6.

Os dados de intenção de compra (Figura 13D), refletiam os itens avaliados anteriormente, quando 90% dos provadores indicaram notas 4 e 5 (provavelmente compraria e certamente compraria) para os frutos cobertos com o Filme 6, diferentemente dos frutos controle, quando 78% dos provadores indicaram notas 1 e 2 (certamente não compraria e provavelmente não compraria), demonstrando efeito positivo do uso da cobertura, indicando também o aumento da vida útil das goiabas, conforme o que se analisa quando se observa os resultados de cor (Tabela 7), FP (Figura 10), PM (Tabela 6) e propriedades químicas (Tabela 8) nas goiabas, mostrando diferença estatística ($p < 0,05$) e efeito do uso de coberturas em todos os casos.

Resultados semelhantes em análises sensoriais de goiaba controle e tratadas em atmosfera modificada foram relatadas por Antala et al, (2014); Sahoo et al, (2015); Murmu & Misha (2017a). Outros estudos com goiabas controle e tratadas com coberturas de

biopolímeros também indicaram aceitação positiva de goiabas tratadas Pinto et al, (2009); Wijewardane, (2013).

CONCLUSÃO

As soluções filmogênicas de amido de milho, fécula de mandioca e gelatina apresentaram características apropriadas para obtenção de filmes biopoliméricos. Os filmes de fécula de mandioca com incorporação de cera de abelha apresentaram propriedades de barreira com acentuada melhora e diminuição abrupta da taxa de permeabilidade vapor d'água. As análises de MEV, AFM e molhabilidade mostraram que coberturas apresentaram diferenças significativas em comparação aos filmes formados apenas com fécula de mandioca, indicando um incremento nas propriedades de barreira, mecânicas e estruturais.

A aplicação da cobertura de fécula de mandioca incorporada com cera de abelha mostrou-se benéfica na manutenção de qualidade de goiabas “Paluma” por um maior período de armazenamento, retardando sua perda de peso e mantendo-as em níveis de alta qualidade quando da capacidade da cobertura de atuar como uma barreira protetora. Caracterização físico-química e organoléptica das goiabas comprovou os melhores resultados e indicou um prolongamento da vida útil desses frutos.

Análises sensoriais no final do período de armazenamento das goiabas com e sem cobertura indicaram aceitação positiva para as goiabas com cobertura de fécula de mandioca incorporada com cera de abelha.

REFERÊNCIAS

AGRIANUAL 2009. FNP. Consultoria e comércio. Anuário da agricultura brasileira. São Paulo, 2009.

ALI, A.; MUHAMMAD, M.T.M.; SIJAM, K.; SIDDIQUI. Effect of chitosan coatings on the physicochemical characteristics of Eksotika II papaya (*Carica papaya* L.) fruit during cold storage. *Food Chemistry*, v.124, p. 620-626, 2011.doi: 10.1016/j.foodchem.2010.06.085. <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030881461000796X>>.

ALVES, V. D.; MALI, S. M.; BELÉIA, A.; GROSSMAN, M. V. E. Effect of glycerol and amylose enrichment on cassava starch film properties. *Journal of Food Engineering*, v. 78, p. 941-946, 2007. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2005.12.007. <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0260877405007983>>

ANDRADE-MOLINA, T. P. C.; SHIRAI, M. A.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Active biodegradable packaging for fresh pasta. *LWT- Food Science and Technology*, 2013. 54, 25-29. doi: 10.1016/j.lwt.2013.05.011. <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643813001722>>.

ANTALA, D. K.; VARSHNEY, A. K.; DAVARA, P. R.; SANGANI, V. P. Modified Atmosphere Packaging of Guava Fruit. 28(6), 2015, 557–564. doi: 10.1002/pts.2110. <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pts.2110/full>>.

ARIENTE, M.; Giuliani, A. C.; Farah, O. E.; PIZZINATTO, N. K.; Espers, E. E.Competitividade na indústria de fécula de mandioca: estudo exploratório. *Revista FAE*, Curitiba, v. 8, n. 2, p. 53-60, 2005. doi: <<https://revistafae.fae.edu/revistafae/article/download/385/269>>.

ASSIS, O. B. G.; FORATO, L. A.; BRITTO, D. Revestimentos Comestíveis Protetores em Frutos Minimamente Processados. *Higiene Alimentar*, São Paulo, v.22, n.160, p.99-106, 2008. doi: não disponível. <<http://bases.bireme.br/cgi-bin/wxislind.exe/iah/online/?IsisScript=iah/iah.xis&src=google&base=LILACS&lang=p&nextAction=lnk&exprSearch=531972&indexSearch=ID>>.

AL-HASSAN, A. A.; NORZIAH, M. H. Starch–gelatin edible films: Water vapor permeability and mechanical properties as affected by plasticizers. *Food Hydrocolloids*. 26(1), 2012, 108–117. doi: 10.1016/j.foodhyd.2011.04.015. <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X11001275>>.

ALVES, V. D.; MALI, S. M.; BELÉIA, A.; GROSSMAN, M. V. E. Effect of glycerol and amylose enrichment on cassava starch film properties. *Journal of Food Engineering*, v. 78, p. 941-946, 2007. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2005.12.007. <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0260877405007983>>

ANDRADE-MOLINA, T. P. C.; SHIRAI, M. A.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Active biodegradable packaging for fresh pasta. *LWT- Food Science and Technology*, 2013. 54, 25-29. doi: 10.1016/j.lwt.2013.05.011. <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643813001722>>.

ANDREUCCETTI, C.; CARVALHO, R. A.; GALICIA-GARCÍA, T.; MARTÍNEZ-BUSTOS, F.; GROSSO, C.R. F. Effect of surfactants on the functional properties of gelatin-based edible films. *Journal of Food Engineering*. 103, 2, 2011, 129–136. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2010.10.007. <

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0260877410004954>>.

AOAC – ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTRY. *Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemistry*. 11. Ed. Washington: AOAC, 1992. 1115 p.

ASSIS, O. B. G.; FORATO, L. A.; BRITTO, D. Revestimentos Comestíveis Protetores em Frutos Minimamente Processados. *Higiene Alimentar*, São Paulo, v.22, n.160, p.99-106, 2008. doi: não disponível. < <http://bases.bireme.br/cgi-bin/wxislind.exe/iah/online/?IsisScript=iah/iah.xis&src=google&base=LILACS&lang=p&nextAction=lnk&exprSearch=531972&indexSearch=ID>>.

ASTM D882-91. (1996). Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting. *Annual Book of Standards*.

ASTM E96/E96M-12. (1993). Standard test methods for water vapour transmission of materials. *Annual Book of Standards*.

ASTM E480-44 (1984). Standard practice for establishing conditions for laboratory evaluation of foods and beverages. *Annual Book of Standards*.

AQUINO, A. B. DE.; BLANK, A. F.; SANTANA, L. C. L. A. Impact of edible chitosan–cassava starch coatings enriched with *Lippia gracilis* Schauer genotype mixtures on the shelf life of guavas (*Psidium guajava* L.) during storage at room temperature. *Food Chemistry*. 171, 2015, 108–116. doi: 10.1016/j.foodchem.2014.08.077. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814614013016>>.

ATARÉS, L.; PÉREZ-MASIÁ, R.; CHIRALT, A. The role of some antioxidants in the HPMC film properties and lipid protection in coated toasted almonds. *Journal of Food Engineering*, 104 (4), 2011, 649–656. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2011.02.005. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0260877411000586>>.

AURAS, R.; ARROYO, B.; SELKE, S. Production and Properties of Spin-Coated Cassava-Starch-Glycerol-Beeswax Films. *Starch - Stärke*, 2009. 61(8), 463–471. doi: 10.1002/star.200700701. < <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/star.200700701/full>>.

AZARAKHSHA, N.; OSMANA, A.; GHAZALIA, H.M.; TANB, C.P.; MOHD ADZAHANB, N.M. Lemongrass essential oil incorporated into alginate-based edible coating for shelf-life extension and quality retention of fresh-cut pineapple. *Postharvest Biol. Technol.* 2014, 88, 1–7. doi: 10.1016/j.postharvbio.2013.09.004. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925521413002792>>.

AZZOLINI, M.; JACOMINO, A. P.; BRON, I. U. Índices para avaliar qualidade pós-colheita de goiabas em diferentes estádios de maturação. *Pesq. Agropec. Bras.*, Brasília, 39(2), 139–145, 2004. doi: não disponível. < <http://www.scielo.br/pdf/%0D/pab/v39n2/19847.pdf>>.

BALBINO, J.M.S., COSTA, A.F.S. Crescimento e desenvolvimento dos frutos do mamoeiro do ‘ Grupo Solo’ e padrão de qualidade In: Martins, D.S., COSTA, A.F.S. (eds.) A cultura do mamoeiro: tecnologias de produção. Vitória - ES, p. 389-401, 2003.

BOINOVICH, L. EMEL'YANENKO A. M.; KOROLEV V. V.; PASHININ A. S. Effect of wettability on sessile drop freezing: When superhydrophobicity stimulates an extreme freezing delay. *Langmuir*. 30(6), 1659-1668, 2014 doi: 10.1021/la403796g. <<http://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/la403796g>>.

BONILLA, J.; VARGAS, M.; ATARÉS, L.; CHIRALT, A. 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. doi: 10.1016/j.profoo.2011.09.009. <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211601X11000101>>.

BONILLA, J.; ATARÉS, L.; VARGAS, M.; CHIRALT, A. Edible films and coatings to prevent the detrimental effect of oxygen on food quality: Possibilities and limitations. *Journal of Food Engineering*, 110 (2) (2012), 208–213. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2011.05.034. <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0260877411002901>>.

BONILLA, J.; TALÓN, E.; ATARÉS, L.; VARGAS, M.; A. Effect of the incorporation of antioxidants on physicochemical and antioxidant properties of wheat starch–chitosan films. *Journal of Food Engineering*. 118, 3, October 2013, 271–278. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2013.04.008. <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0260877413001726>>.

BOTELHO, L. N. S.; Rocha, D. A.; Braga, M. A.; Silva, A.; Abreu, C. M. P. de. Quality of guava cv. ‘Pedro Sato’ treated with cassava starch and cinnamon essential oil. *Scientia Horticulturae*. 209, 2016, 214–220. doi: 10.1016/j.scienta.2016.06.012. <www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304423816302862>.

BRITO, G.F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E.M.; MELO, T.J.A. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, Campina Grande, v6, nº2. 127-139, 2011. doi: não disponível. <<http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/view/222/204>>.

CANEVAROLO Jr., S. V. Técnicas de Caracterização de Polímeros. In: *Ciência dos Polímeros*, cap. 4, Artliber, 3ª edição. São Paulo, 2004.

CANO, A.; JIMÉNEZ, A.; CHÁFER, M.; GÓNZALEZ, C.; CHIRALT, A. Effect of amylose:amylopectin ratio and rice bran addition on starch films properties. *Carbohydrate Polymers*. 111, 2014, 543–555. doi: 10.1016/j.carbpol.2014.04.075. <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861714004329>>.

CAO, N.; FU, Y.; HE, J. Preparation and physical properties of soy protein isolate and gelatin composite films. *Food Hydrocolloids*. 21(7), 2007, 1153–1162. doi: 10.1016/j.foodhyd.2006.09.001. <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X06002037>>.

CASTRICINI, A.; CONEGLIAN, R. C. C.; VASCONCELLOS, M. A. S. Qualidade e amadurecimento de mamões ‘golden’ revestidos por película de fécula de mandioca. *Revista Trópica – Ciências Agrárias e Biológicas*, v.4, p.32-36, 2009. doi: não disponível. < <http://www.periodicoseletronicos.ufma.br/index.php/ccaatropica/article/view/82>>.

CAVALINI, F. C.; JACOMINO, A. P.; LOCHOSKI, M. A.; KLUGE, R. A.; ORTEGA, E. M. Maturity indexes for 'Kumagai' and 'Paluma' guavas. *Revista Brasileira de Fruticultura*. 28(2), 2006. doi: 10.1590/S0100-29452006000200005. < http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-29452006000200005&script=sci_arttext>.

CERQUEIRA, T.S.; JACOMINO, A.P.; SASAKI, F.F.; ALLEONI, A.C.C. Recobrimento de goiabas com filmes proteicos e de quitosana. *BRAGANTIA*. Campinas, 70(1), 216-221, 2011. doi: não disponível. < <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=90818713028>>

CHEN, C. H.; KUO, W. S.; LAI, L. S. Effect of surfactants on water barrier and physical properties of tapioca starch/decolorized hsian-tsao leaf gum films. *Food Hydrocolloids*. 2009, 23, 714-721. doi: 10.1016/j.foodhyd.2008.06.006. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X08001379>>.

CHIPLUNKAR, P. P.; PRATAP, A. P. Utilization of sunflower acid oil for synthesis of alkyd resin. *Progress in Organic Coatings*. 93, 2016, 61–67. doi: 10.1016/j.porgcoat.2016.01.002. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944016300078>>.

CHITARRA, M. I. F.; CHITARRA, A. B. Pós-colheita de frutos hortaliças: fisiologia e manuseio. 2. ed. Lavras: UFLA, 2005. 785p.

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*. 28(1), 2012, 59–67. doi: 10.1016/j.foodhyd.2011.12.006. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X11003195>>.

CHIUMARELLI, M.; HUBINGER, M. D. Evaluation of edible films and coatings formulated with cassava starch, glycerol, carnauba wax and stearic acid. *Food Hydrocolloids* 38. 2014. 20-27. doi: 10.1016/j.foodhyd.2013.11.013. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X13003743>>.

COLUSSI, R.; PINTO, V. Z.; EL HALAL, S. L. M.; BIDUSKI, B.; PRIETTO, L.; CASTILHOS, D. D.; ZAVAREZE, E. R. Acetylated rice starches films with different levels of amylose: Mechanical, water vapor barrier, thermal, and biodegradability properties. *Food Chemistry*. 221, 2017, 1614–1620. doi: 10.1016/j.foodchem.2016.10.129. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814616318088>>.

CORRADINI, E.; LOTTI, C. ; MEDEIROS, E. S. DE ; CARVALHO, A. J. F. ; CURVELO, A. A. S. ; MATTOSO, L. H. C. Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose. *Polímeros*; 15(4), 268-273, 2005. doi: 10.1590/S0104-14282005000400011. < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282005000400011&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt>.

CORRADINI, E.; TEIXEIRA, E. M.; AGNELLI, J. A. M.; MATTOSO, L. H. C. Amido Termoplástico. Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos, SP, 2007. 27 páginas. < https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/CNPEDIA-2009-09/11042/1/DOC30_2007.pdf>.

CORTEZ-VEGA, W.R.; PIZATO, S.; SOUZA, J.T.A.; PRENTICE, C. Using edible coatings from Whitemouth croaker (*Micropogonias furnieri*) protein isolate and organo-clay nanocomposite for improve the conservation properties of fresh-cut 'Formosa' papaya. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 2014. 22, 197–202. doi: 10.1016/j.ifset.2013.12.007. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1466856413002051>>.

CYRAS, V. P.; MANFREDI, L. B.; TON-THAT, M. T.; VÁZQUEZ, A. Physical and mechanical properties of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers*. 73,(1), 2008, 55–63. doi: 10.1016/j.carbpol.2007.11.014. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014486170700553X>>.

DAVANÇO, T.; TANADA-PALMU, P.; GROSSO, C. Filmes compostos de gelatina, triacetina, ácido esteárico ou capríco: efeito do pH e da adição de surfactantes sobre a funcionalidade dos filmes. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas, 27(2): 408-416, abr.-jun. 2007. doi: 10.1590/S0101-20612007000200034. < file:///C:/Users/vrafa/Downloads/Filmes_compostos_de_gelatina_triacetina_acido_este.pdf>.

DENARDIN, C. C.; L SILVA L. P. da. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. *Cienc. Rural*. 39(3), 2009. doi: 10.1590/S0103-847820090005000003. < http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0103-84782009000300052&script=sci_arttext&tlng=es>.

DE OLIVEIRA, T. A.; LEITE, R. H. L.; AROUCHA, E. M. M.; NOBRE, D. L.; DOS SANTOS, F. K. G. Biofilmes de gelatina: efeito da adição de surfactante e ácidos graxos de óleo de coco na permeabilidade ao vapor de água. *Revista Verde*, 7(4), 2012, 76-80. doi: não disponível. < <http://gvaa.org.br/revista/index.php/rvads/article/view/1749/1378>>.

DÍAZ, A. P.; LOURDIN, D.; VALLE, G. D.; QUINTERO, A.F.; CEBALLOS, H.; TRAN, T.; Dufour, D. Thermomechanical characterization of an amylose-free starch extracted from cassava (*Manihot esculenta*, Crantz). *Carbohydrate Polymers*. 157, 2017, 1777–1784. doi: 10.1016/j.carbpol.2016.11.058. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861716313339>>.

DICASTILLO, C. L.; CASTRO-LOPEZ, M. D. M.; LOPEZ-VILARINO, J.M.; GONZALEZ-RODRÍGUEZ, M. V. Immobilization of green tea extract on polypropylene films to control the antioxidant activity in food packaging. *Food Res. Int.* 2013, 53, 522–528. doi: 10.1016/j.foodres.2013.05.022. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0963996913003116>>.

DICK, M.; COSTA, T. M. H.; GOMAA, A; SUBIRADE, M.; RIOS, A. D. O.; FLÔRES, S. H. Edible film production from chia seed mucilage: Effect of glycerol concentration on its physicochemical and mechanical properties. *Carbohydrate Polymers*, 2015. 130, 198–205. doi: 10.1016/j.carbpol.2015.05.040. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861715004464>>.

DUCONSEILLE, A.; ASTRUC, T.; QUINTANA, N.; MEERSMAN, F.; SANTE-LHOUTELLIER, V. Gelatin structure and composition linked to hard capsule dissolution: A review. *Food Hydrocolloids*, 43, 2015, 360–376. doi: 10.1016/j.foodhyd.2014.06.006. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X1400232X> >

ERBIL, H. Y.; DEMIREL, A. L.; AVC, A.; MERT, O. Transformation of a Simple Plastic into a Superhydrophobic Surface. *Science*. 2003. Vol. 299, Issue 5611, pp. 1377-1380. DOI: 10.1126/science.1078365. < <http://science-sciencemag.org.ez13.periodicos.capes.gov.br/content/299/5611/1377.full>>.

ESPITIA, P.J.P.; DU, W. X.; AVENA-BUSTILLOS, R. J. DE.; SOARES, N. F.F.; MCHUGH, T. H. Edible films from pectin: Physical-mechanical and antimicrobial properties – A review. *Food Hydrocolloids*, 35, 2014, 287–296. doi: 10.1016/j.foodhyd.2013.06.005. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X13001835>>.

FAGUNDES, C.; PALOU, L.; MONTEIRO, A. R.; PÉREZ-GAGO, M. B. Effect of antifungal hydroxypropyl methylcellulose-beeswax edible coatings on gray mold development and quality attributes of cold-stored cherry tomato fruit. *Postharvest Biology and Technology*. 92, 2014, 1–8. doi: 10.1016/j.postharvbio.2014.01.006. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925521414000143>>.

FAGUNDES, G. R.; YAMANISHI, O. K. Características Físicas E Químicas De Frutos De Mamoeiro Do Grupo “ Solo ” Comercializados em 4 Estabelecimentos. *Revista Brasileira de Fruticultura*, 2001.1, 541–545.

FAI, E. C.; SOUZA, M. R. A.; BARROS, S. T.; BRUNO, N. V.; FERREIRA, M. S. L.; GONÇALVES, E. C. B. A. Development and evaluation of biodegradable films and coatings obtained from fruit and vegetable residues applied to fresh-cut carrot (*Daucus carota* L.). *Postharvest Biology and Technology*. 112. 2016. 194–204. doi: 10.1016/j.postharvbio.2015.09.021. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925521415301265>>.

FAKHOURY, F.M.; MARIA MARTELLI, S.; CANHADAS BERTAN, L.; YAMASHITA, F.; INNOCENTINI MEI, L.H.; COLLARES QUEIROZ, F.P. Edible films made from blends of manioc starch and gelatin—influence of different types of plasticizer and different levels of macromolecules on their properties. *LWT Food Sci. Technol.* 2012. 49, 149–154. doi: 10.1016/j.lwt.2012.04.017. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643812001880>>.

FAKHOURI, F. M.; MARTELLI, S. M.; CAON, T.; VELASCO, J. I.; MEI, L. H. I. Edible films and coatings based on starch/gelatin: Film properties and effect of coatings on quality of refrigerated Red Crimson grapes. *Postharvest Biology and Technology*, 2015. 109, 57–64. doi: 10.1016/j.postharvbio.2015.05.015. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925521415300272>>.

FARAHNAKY, A.; DADFAR, S.M.M.; SHAHBAZI, M. Physical and mechanical properties of gelatin–clay nanocomposite, *Journal of Food Engineering*, 122, p. 78–83, 2014. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2013.06.016 < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0260877413003178>>.

FERREIRA DF. 2010. Sistemas de análises de variância para dados balanceados: Programa de análises estatísticas e planejamento de experimentos. **Sisvar versão 5.3** (Biud 75). Lavras, Universidade Federal de Lavras.

FLAKER, C. H.C.; LOURENÇO, R. V.; BITTANTE, A. M. Q. B.; SOBRAL, P. J. A. Gelatin-based nanocomposite films: A study on montmorillonite dispersion methods and concentration. *Journal of Food Engineering*. v.167, p.65–70, 2015. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2014.11.009. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0260877414004828>>.

FELDMAN, D. Polymer Barrier Films. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 9(2), p. 49-55, 2001. doi: 10.1023/A:1020231821526. < <http://link.springer.com/article/10.1023/A:1020231821526>.

FUCHS, S. J.; MATTINSON, D. S.; FELLMAN, J. K. Effect of edible coatings on postharvest quality of fresh green asparagus. *Journal of Food Processing and Preservation*. 32, 2008, 951–971. doi: 10.1111/j.1745-4549.2008.00226.x. < <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1745-4549.2008.00226.x/full>>.

GALDEANO, M. C.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F.; GARCÍA, M. A. Effects of plasticizers on the properties of oat starch films. *Materials Science and Engineering: C*. 29(2), 2009, 532–538. doi: 10.1016/j.msec.2008.09.034. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0928493108002737>>.

GALUS, S., KADZI, J. Food applications of emulsion-based edible films and coatings. *Trends in Food Science & Technology*. 2015. 45, 273–283. doi: 10.1016/j.tifs.2015.07.011. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924224415001788>>.

GE, L.; LI, X.; ZHANG, R.; YANG, T.; YE, X.; LI, D.; MU, C. Development and characterization of dialdehyde xanthan gum crosslinked gelatin based edible films incorporated with amino-functionalized montmorillonite. *Food Hydrocolloids*. 51, 2015, 129 – 135. doi: 10.1016/j.foodhyd.2015.04.029. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X15001940>>.

GENOVESE, M. I. PINTO, M.S.; GONÇALVES, A. E. S. S.; LAJOLO, F. M. Bioactive Compounds and Antioxidant Capacity of Exotic Fruits and Commercial Frozen Pulps from Brazil. *Food Science and Technology International*, 14(3), 2008, 207-214. doi: < <http://journals.sagepub.com/doi/abs/10.1177/1082013208092151>>.

GHANBARZADEH, B.; MUSAVI, M.; OROMIEHIE, A. R.; REZAYI, K.; RAD, E. R.; MILANI, J. Effect of plasticizing sugars on water vapor permeability, surface energy and microstructure properties of zein films. *LWT - Food Science and Technology*. 40(7), 2007, 1191–1197. doi: 10.1016/j.lwt.2006.07.008. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643806001976>>.

GHANBARZADEH, B.; ALMASI, H. Physical properties of edible emulsified films based on carboxymethyl cellulose and oleic acid. *International Journal of Biological Macromolecules*. 48(1), 2011, 44–49. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2010.09.014. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813010002941>>.

GHASEMLOU, M.; KHODAIYAN, F.; OROMIEHIE, A. Rheological and structural characterisation of film-forming solutions and biodegradable edible film made from kefir as affected by various plasticizer types. *International Journal of Biological Macromolecules*, 49, 2011, 814–821. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2011.07.018. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813011002960>>.

GHASEMLOU, M.; ALIHEIDARI, N.; FAHMI, R.; SHOJAEE-ALIABADI, S.; KESHAVARZ, B.; CRAN, M. J.; KHAKSAR, R. Physical, mechanical and barrier properties of corn starch films incorporated with plant essential oils. *Carbohydrate Polymers*. 98(1), 2013, 1117–1126. doi: 10.1016/j.carbpol.2013.07.026. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861713007108>>.

GHEBREMESKEL, A. N.; VEMAVARAPU, C.; LODAYA, M. Use of surfactants as plasticizers in preparing solid dispersions of poorly soluble API: selection of polymeresurfactant combinations using solubility parameters and testing the processability. *International Journal of Pharmaceutics*. 2007, 328, 119–129. doi: 10.1016/j.ijpharm.2006.08.010. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378517306006491>>.

GOL, N. B.; PATEL, P. R.; RAO, T. V. R. Improvement of quality and shelf-life of strawberries with edible coatings enriched with chitosan. *Postharvest Biology and Technology*, 2013. 85, 185–195.

GUERREIRO, A. C.; GAGO, C. M. L.; FALEIRO, M. L.; MIGUEL, M. G. C.; ANTUNES, M. D. C. Raspberry fresh fruit quality as affected by pectin- and alginate-based edible coatings enriched with essential oils. *Scientia Horticulturae* 194, 2015, 138–146. doi: 10.1016/j.scienta.2015.08.004. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304423815301230>>.

GUINESI, L. S.; CAVALHEIRO, E. T. G.; The use of DSC curves to determine the acetylation degree of chitin/chitosan samples. *Thermochimica Acta*. 444(2), 2006, 128–133. doi: 10.1016/j.tca.2006.03.003. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040603106001638>>.

GUTIÉRREZ, T. J.; MORALES, N. J.; TAPIA, M. S.; PÉREZ, E.; FAMÁ, L. Corn Starch 80:20 “Waxy”:Regular, “Native” and Phosphated, as Bio-Matrixes for Edible Films. *Procedia Materials Science*, 8, 2015, 304–310. doi: 10.1016/j.mspro.2015.04.077. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211812815000784>>.

GUTIÉRREZ, T. J.; MORALES, N. J.; PÉREZ, E.; TAPIA, M. S.; FAMÁ, L. Physico-chemical properties of edible films derived from native and phosphated cush-cush yam and cassava starches. *Food Packaging and Shelf Life*. 3, 2015a, 1–8. doi: 10.1016/j.fpsl.2014.09.002. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214289414000684>>.

GUTIÉRREZ, T. J.; PÉREZ, E.; TAPIA, M. S.; FAMÁ, L. Structural and mechanical properties of edible films made from native and modified cush-cush yam and cassava starch. *Food Hydrocolloids*. 45, 2015b, 211–217. doi: 10.1016/j.foodhyd.2014.11.017. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X14004275>> .

HANDOJO, A.; ZHAI, Y.;FRANKEL, G.; PASCALL, M.A. Measurement of adhesion strength between various milk products on glass surfaces using contact angle measurement and atomic force microscopy. *Journal of Food Engineering*, 92, 2009, 305–311. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2008.11.018. <

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0260877408005669>>.

HANG, C.Z.; MA, Y.; GUO, K.; ZHAO, X. High-pressure homogenization lowers watervapor permeability of soybean protein isolate-beeswax films, *Journal of Agri-cultural and Food Chemistry* 60 (2012) 2219–2223. doi: 10.1021/jf2035109. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jf2035109>

HAN, J. H.; ARISTIPPOS, G. Edible films and coatings-15:A review. Em: Han, J. H., *Innovations in food packaging. Food Science and Technology*. 2005. 239-262. doi: 10.1016/B978-012311632-1/50047-4. <

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123116321500474>>.

HAQ, M. A.; HASNAIN, A.; JAFRI, F. A.; AKBAR, M. F.; KHAN, A. Characterization of edible gum cordia film: Effects of beeswax. *LWT - Food Science and Technology*.68, 2016, 674–680. doi: 10.1016/j.lwt.2016.01.011. <

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643816300111>>.

HENRIQUE, C. M.; CEREDA, M. P.; SARMENTO, S. B. S. Características físicas de filmes biodegradáveis produzidos a partir de amidos modificados de mandioca. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas. 28, 2008, 231-240. doi: não disponível. <

https://www.researchgate.net/profile/Marney_Cereda/publication/250045430_Caracteristicas_fisicas_de_filmes_biodegradaveis_produzidos_a_partir_de_amidos_modificados_de_mandioca/links/00b7d53b1cde715f3b000000/Caracteristicas-fisicas-de-filmes-biodegradaveis-produzidos-a-partir-de-amidos-modificados-de-mandioca.pdf>

HOSSEINI, S.F.; REZAEI, M.; ZANDI, M.; GHAVI, F.F. Preparation and functional properties of fish gelatin–chitosan blend edible films. *Food Chemistry*, 136, 2013, 1490–1495. doi: 10.1016/j.foodchem.2012.09.081. < [http://www.sciencedirect-com.ez13.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0308814612014859](http://www.sciencedirect.com.ez13.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0308814612014859)>.

HROMIS, N. M; LAZIC, V.L.; MARKOV, S. L.; VASTAG, Z. G.; POPOVIC, S. Z.; SUPUT, D. Z.; DZINIC, N. R.; VELICANSKI, A. S.; POPOVIC, L. M. Optimization of chitosan biofilm properties by addition of caraway essential oil and beeswax. *Journal of Food Engineering* 158, 2015, 86–93. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2015.01.001. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0260877415000023>>.

IBRAF - Instituto Brasileiro de Fruticultura, 2017. Disponível em: < http://abrafrutas.org/index.php?option=com_content&view=category&layout=blog&id=95&Itemid=259&lang=pt-br> Acesso em: 10/04/2017.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: métodos químicos e físicos para análise de alimentos. 3. Ed. São Paulo: IAL, 1, 1985, 533.

JACOMINO, A. P.; OJEDA, R. M.; KLUGE, R. A.; SCARPARE FILHO, J. A. Conservação de goiabas tratadas com emulsões de cera de carnaúba. *Rev. Bras. Frutic.*, Jaboticabal - SP, 25(3), 2003, 401-405. doi: não disponível. < <http://www.scielo.br/pdf/%0D/rbf/v25n3/18653.pdf>>.

JAFARI, S. M.; KHANZADI, M.; MIRZAEI, H.; DEHNAD, D.; CHEGINI, F. K.; MAGHSOUDLOU, Y. Hydrophobicity, thermal and micro-structural properties of whey protein concentrate–pullulan–beeswax films. *International Journal of Biological Macromolecules*. 80, 2015, 506–511. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2015.07.017. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014181301500478X>>.

JARAMILLO, C. M.; SELIGRA, P. G.; GOYANES, S.; BERNAL, C.; FAMÁ, L. Biofilms based on cassava starch containing extract of yerba mate as antioxidant and plasticizer. *Starch/Stärke*. 67, 2015, 780–789. doi: 10.1002/star.201500033. < <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/star.201500033/full>>.

JARAMILLO, C. M.; GUTIÉRREZ, T.J.; GOYANES, S.; BERNAL, C.; FAMÁ, L. Biodegradability and plasticizing effect of yerba mate extract on cassava starch edible films. *Carbohydrate Polymers*, 151, 2016, 150–159. doi: 10.1016/j.carbpol.2016.05.025. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861716305471>>.

JAYASEKARA, R.; HARDING, I.; BOWATER, I.; CHRISTIE, G. B. Y.; LONERGAN, G. T. Preparation, surface modification and characterisation of solution cast starch PVA blended films. *Polymer Testing*, 23, 2004, 17-27. doi: 10.1016/S0142-9418(03)00049-7. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941803000497>>.

JIMÉNEZ, A.; FABRA, M. J.; TALENS, P.; CHIRALT, A. Effect of lipid self-association on the microstructure and physical properties of hydroxypropyl-methylcellulose edible films containing fatty acids. *Carbohydrate Polymers*, 82, 2010, 585–593. doi: 10.1016/j.carbpol.2010.05.014. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861710003899>>.

JIMÉNEZ, A.; FABRA, M. J.; TALENS, P.; CHIRALT, A. Effect of re-crystallization on tensile, optical and water vapour barrier properties of corn starch films containing fatty acids. *Food Hydrocolloids*, 2012. 26, 302-310. doi: 10.1016/j.foodhyd.2011.06.009. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X11001834>>.

JONGJAREONRAK, A.; BENJAKUL, S.; VISESSANGUAN, W.; TANAKA, M. Effects of plasticizers on the properties of edible films from skin gelatin of bigeye snapper and brownstripe red snapper. *February 2006*, 222(3), 229–235. doi: 10.1007/s00217-005-0004-3. < <http://link.springer.com/article/10.1007/s00217-005-0004-3>>.

JOST, V.; KOBSIK, K.; SCHMID, M.; NOLLER, K. Influence of plasticiser on the barrier, mechanical and grease resistance properties of alginate cast films. *Carbohydrate Polymers*, 2014. 110, 309–19. doi: 10.1016/j.carbpol.2014.03.096. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861714003476>>.

KAVOOSI, G.; DADFAR, S. M. M.; PURFARD, A. M. Mechanical, Physical, Antioxidant, and Antimicrobial Properties of Gelatin Films Incorporated with Thymol for Potential Use as Nano Wound Dressing. *Journal of Food Science*. 78(2), 2013, E244–E250. doi: 10.1111/1750-3841.12015. < <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/1750-3841.12015/full>>.

KLANGMUANG, P.; SOTHORNVIT, R. Combination of beeswax and nanoclay on barriers, sorption isotherm and mechanical properties of hydroxypropyl methylcellulose-based composite films. *LWT - Food Science and Technology*. 65, 2016, 222–227. doi: 10.1016/j.lwt.2015.08.003. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643815300979>>.

KHANZADI, M.; JAFARI, S. M.; MIRZAEI, H.; CHEGINI, F. K.; MAGHSOUDLOU, Y.; DEHNAD, D. Physical and mechanical properties in biodegradable films of whey protein concentrate–pullulan by application of beeswax. *Carbohydrate Polymers*. 118, 2015, 24–29. doi: 10.1016/j.carbpol.2014.11.015. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861714011138>>.

KIM, S. I.; LEE, B. R.; LIM, J. I.; MUN, C. H.; JUNG, Y.; KIM, J. H.; KIM, S. H. Preparation of topographically modified poly(L-lactic acid)-b-Poly(b-caprolactone)-b-poly(L-lactic acid) tri-block copolymer film surfaces and its blood compatibility. *Macromolecular Research*. 2014, 22, 1229–1237. doi: 10.1007/s13233-014-2168-9. < https://www.researchgate.net/profile/Seungil_Kim5/publication/264897043_Preparation_of_topographically_modified_polyL-lactic_acid-b-Polye-caprolactone-b-polyL-lactic_acid_tri-block_copolymer_film_surfaces_and_its_blood_compatibility/links/543411480cf294006f734a28/Preparation-of-topographically-modified-polyL-lactic-acid-b-Polye-caprolactone-b-polyL-lactic-acid-tri-block-copolymer-film-surfaces-and-its-blood-compatibility.pdf>.

KIM, S. R. B; CHOI, Y.G.; KIM, J. Y.; LIM, S. T. Improvement of water solubility and humidity stability of tapioca starch film by incorporating various gums. *LWT - Food Science and Technology* 64 (2015) 475e482. doi: 10.1016/j.lwt.2015.05.009. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643815003588>>.

KOKOSZKA, S.; DEBEAUFORT, F.; HAMBLETON, A.; LENART, A.; VOILLEY, A. 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, 2010. doi: 10.1016/j.ifset.2010.01.006. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1466856410000081>>.

KOWALCZYK, D. Biopolymer/candelilla wax emulsion films as carriers of ascorbic acid – A comparative study. *Food Hydrocolloids*. 52, 2016, 543–553. doi: 10.1016/j.foodhyd.2015.07.034. <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X15300448>>.

KRISTO, E.; KOUTSOUMANIS, K. P.; BILIADEIRS, C. G. Thermal, mechanical and water barrier properties of sodium caseinate films containing antimicrobials and their inhibitory action on *Listeria monocytogenes*. *Food Hydrocolloids*. 22, 2008, 373-386. doi: 10.1016/j.foodhyd.2006.12.003. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X06003043>>

KULKARNI, B. M.; PUJAR, B. G.; SHANMUKHAPPA, S. Investigation of acid oil as a source of biodiesel. *Ind. J. Chem. Technol.*, 15, 2008, 467–471. doi: não disponível. <<https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-61549127890&origin=inward&txGid=3F4ECD2508ABF11792FD2F514B5F9F72.wsnAw8kcdt7IPYLO0V48gA%3a2#>>>.

LAGARÓN, J. M.; LÓPEZ-RUBIO, A.; JOSÉ FABRA, M. Bio-based packaging. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016. 133(2). doi: 10.1002/app.42971. <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.42971/full>>.

LAJOLO, F.M.; MENEZES, E.W. Carbohidratos em alimentos regionales Iberoamericanos. *Rev. Bras. Cienc. Farm.* vol.42 no.4 São Paulo, 2006. 646p. doi: 10.1590/S1516-93322006000400018. <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1516-93322006000400018&script=sci_arttext&tlng=pt>.

LAOHAKUNJIT, N.; NOOMHORM, A. Effect of Plasticizers on Mechanical and Barrier Properties of Rice Starch Film. *Starch*. 56(8), 2004, 348–356. doi: 10.1002/star.200300249. <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/star.200300249/full>>

LIU, X.; YU, L.; LIU, H.; CHEN, L.; LI, L. In situ thermal decomposition of starch with constant moisture in a sealed system. *Polymer Degradation and Stability* 93, 2008, 260-262. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2007.09.004. <http://ac.els-cdn.com/S0141391007002844/1-s2.0-S0141391007002844-main.pdf?_tid=76e65938-2e63-11e7-b4e9-00000aab0f02&acdnat=1493639219_c13ee06f84c0f224647f1419b53f7dfc>.

LIU, F.; CHIOU, B. S.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; ZHANG, Y.; LI, Y.; MCHUGH, T. H; ZHONG, F. Study of combined effects of glycerol and transglutaminase on properties of gelatin films. *Food Hydrocolloids*. 65, 2017, 1–9. doi: 10.1016/j.foodhyd.2016.10.004. <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X16305240>>.

LIU, X.; ZHANG, N.; YU, L.; ZHOU, S.; SHANKS, R.; ZHENG, J. Imaging the phase of starch–gelatin blends by confocal Raman microscopy. *Food HydrocolloidS*. 60, 2016, 7–10. doi: 10.1016/j.foodhyd.2016.03.005. <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X16300868>>.

LIU, Z.; DONG, Y.; MEN, H.; JIANG, M.; TONG, J.; ZHOU, J. Post-crosslinking modification of thermoplastic starch/PVA blend films by using sodium hexametaphosphate. *Carbohydrate Polymers*, v. 89, n. 02, p. 473-477, 2012. doi: 10.1016/j.carbpol.2012.02.076. <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861712002433>>.

LÓPEZ, O. V. LECOT, C. J.; ZARITZKY, N. E.; GARCÍA, M. A. Biodegradable packages development from starch based heat sealable films. *Journal of Food Engineering* , v. 105, n. 02, p. 254-263, 2011. doi:10.1016/j.jfoodeng.2011.02.029<https://www.researchgate.net/profile/Olivia_Lopez/publication/236018282_Biodegradable_packages_development_from_starch_based_heat_sealable_films/links/54a153810cf256bf8baf6762.pdf>.

LUCHESI, L.; FRICK, J. M.; PATZER, V. L.; SPADA, J. C.; TESSARO, I. C. Synthesis

and characterization of biofilms using native and modified pinhão starch. *Food Hydrocolloids*, 45, 2015, 203–210. doi: 10.1016/j.foodhyd.2014.11.015. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X14004251>>.

MAHAJAN, P.V.; OLIVEIRA, F.A.R.; MACEDO, I. Effect of temperature and humidity on the transpiration rate of the whole mushrooms. *Journal of Food Engineering*. 84(2), 2008, 281–288. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2007.05.021. < <http://www.sciencedirect.com.ez13.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0260877407003081>>.

MALI, S.; SAKANAKA, L. S.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M.V.E. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. *Carbohydrate Polymers*, v. 60, n. 03, p. 283-289, 2005. doi: 10.1016/j.carbpol.2005.01.003. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861705000214>>.

MANGARAJ, S.; GOSWAMI, T.K.; GIRI, S.K.; JOSHY, C. G. Design and development of modified atmosphere packaging system for guava (cv. *Baruipur*). *J Food Sci Technol* 51, 2014, 2925. doi:10.1007/s13197-012-0860-3 < <https://link.springer.com.ez13.periodicos.capes.gov.br/article/10.1007/s13197-012-0860-3> >.

MARQUES, P. T.; LIMA, A.M.F.; BIANCO, G.; LAURINDO, J. B.; BORSALI, R.; LE MEINS, J. F.; SOLDI, V. Thermal properties and stability of cassava starch films crosslinked with tetraethylene glycol diacrylate. *Polymer Degradation and Stability*, v. 91, n. 04, 726-732, 2006. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.05.020. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391005002752>>.

MAQBOOL, M.; ALI, A.; ALDERSON, P. G.; MOHAMED, M. T. M.; SIDDIQUI, Y.; ZAHID, N. Postharvest application of gum arabic and essential oils for controlling anthracnose and quality of banana and papaya during cold storage. *Postharvest Biology and Technology*. 62(1), 2011, 71–76. doi: 10.1016/j.postharvbio.2011.04.002. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925521411000949>>.

MAYACHIEW, P.; DEVAHASTIN, S.; MACKEY, B. M.; NIRANJAN, K. Effects of drying methods and conditions on antimicrobial activity of edible chitosan films enriched with galangal extract. *Food Research International*, 2010. 43(1), 125–132. doi: 10.1016/j.foodres.2009.09.006. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0963996909002713>>.

MINOLTA CORP. *Precise Color Communication: Color Control from Feeling to Instrumentation*. Osaka: MINOLTA Corp. Ltda., 2007. 60p.
MONDRAGÓN, M.; ARROYO, K.; ROMERO-GARCÍA, J. Biocomposites of thermoplastic starch with surfactant. *Carbohydrate Polymers*. 2008, 74, 201-208. doi: 10.1016/j.carbpol.2008.02.004. < www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861708000805>.

MONEDERO, F. M.; FABRA, M. J.; TALENS, P.; CHIRALT, A. Effect of oleic acid–beeswax mixtures on mechanical, optical and water barrier properties of soy protein isolate based films. *Journal of Food Engineering*. 91(4), 2009, 509–515. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2008.09.034. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0260877408004895>>.

MORALES, N.J.; CANDAL, R.; FAMÁ, L.; GOYANES, S.; RUBIOLO, G. H. Improving the physical properties of starch using a new kind of water dispersible nano-hybrid reinforcement. *Carbohydrate Polymers*. 127, 2015, 291–299. doi: 10.1016/j.carbpol.2015.03.071. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861715002842>>.

MORELLI, F. C.; RUVOLO FILHO, A. Nanocompósitos de polipropileno e argila organofílica: difração de raio X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e permeação ao vapor d'água. *Polímeros*. 20(2), 2010. doi: 10.1590/S0104-14282010005000014. < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282010000200008>.

MORGADO, C. M. A.; DURIGAN, J. F.; LOPES, V. G.; SANTOS, L. O. Conservação pós-colheita de goiabas 'Kumagai': efeito do estágio de maturação e da temperatura de armazenamento. *Rev. Bras. Frutic., Jaboticabal - SP*, 32(4), 1001-1008, 2010. doi: 10.1590/S0100-29452010000400008. < <https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/4164/S0100-29452010000400008.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>.

MOTEDAYEN, A. A.; KHODAIYAN, F.; SALEHI, E. A. Development and characterisation of composite films made of kefir and starch. *Food Chemistry* 136 (2013) 1231–1238. doi: 10.1016/j.foodchem.2012.08.073. < http://ac.els-cdn.com/S0308814612013672/1-s2.0-S0308814612013672-main.pdf?_tid=04c141a2-2e94-11e7-add1-00000aacb35e&acdnat=1493660072_1a761016ca2aa43eee5dbd515bcaae95>.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. de. *Análise térmica de materiais*. São Paulo: Editora, p. 113-115, 2002.

MOURA NETO, L. G. de.; AMARAL, D. S. do.; MOURA, S. M. A.; PEIXOTO, L. G. Qualidade pós-colheita de goiabas cv. Paluma submetidas à aplicação de cloreto de cálcio armazenadas em temperaturas ambiente. *Agropecuária Científica no Semi-Árido*, Patos, 04, p. 27-31, 2008. doi: < <http://revistas.ufcg.edu.br/acsa/index.php/ACSA/article/view/37/pdf>>.

MÜLLER, C. M. O.; LAURINDO, J. B.; YAMASHITA, F. Effect of cellulose fibers addition on the mechanical properties and water vapor barrier of starch-based films. *Food Hydrocolloids*. 23(5), 2009, 1328–1333. doi: 10.1016/j.foodhyd.2008.09.002. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X08002245>>.

MÜLLER, 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*. 23(1), 2008, P 82–87. doi: 10.1016/j.carbpol.2007.07.026. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861707003736>>.

MURMU, S. B.; MISHRA, H. N. Measurement and modeling the effect of temperature, relative humidity and storage duration on the transpiration rate of three banana cultivars. *Scientia Horticulturae*, 209 (2016), pp. 124–131. doi: 10.1016/j.scienta.2016.06.011. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304423816302850>>.

MURMU, S. B.; MISHRA, H. N. Optimization of the arabic gum based edible coating formulations with sodium caseinate and tulsi extract for guava. *LWT - Food Science and Technology*, 80, 2017, 271–279. doi: 10.1016/j.lwt.2017.02.018. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643817301172>>

MURMU, S. B.; MISHRA, H. N. Engineering evaluation of thickness and type of packaging materials based on the modified atmosphere packaging requirements of guava (Cv. Baruipur). *LWT - Food Science and Technology*. 78, 2017, 273–280. doi: 10.1016/j.lwt.2016.12.043 < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643816308271>>.

MUSCAT, D.; ADHIKARI, B.; ADHIKARI, R.; CHAUDHARY, D. S. Comparative study of film forming behaviour of low and high amylose starches using glycerol and xylitol as plasticizers. *Journal of Food Engineering*, v. 109, n. 02, 189–201, 2012. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2011.10.019. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0260877411005589>>

NAVARRO-TARAZAGA, M.L.; SOTHORNVIT, R.; PÉREZ-GAGO, M.B. Effect of Plasticizer Type and Amount on Hydroxypropyl Methylcellulose–Beeswax Edible Film Properties and Postharvest Quality of Coated Plums (Cv. Angeleno). *J. Agric. Food Chem.*, 56(20), 2008, 9502–9509. doi: 10.1021/jf801708k. < <http://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/jf801708k>>.

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*, 44(2011) 2328–2334. doi: 10.1016/j.lwt.2011.03.011. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643811000983>>.

NAWAB, A.; ALAM, F. HAQ, M. A.; LUTFI, Z.; HASNAIN, A. Mango kernel starch-gum composite films: Physical, mechanical and barrier properties. *International Journal of Biological Macromolecules*. 98, 2017, 869–876. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2017.02.054. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813016329312>>.

NOGUEIRA, M.A.; MAGARAVITE, E.; FERREIRA, M.F.S.; FERREIRA, A.; SARAIVA, S.H. Avaliação de caracteres multicategóricos em goiabeiras de ocorrência espontânea na região Sul do Espírito Santo e Caparaó (MG) e da variedade Paluma. In: XIV Encontro Latino-Americano de Iniciação Científica, X Encontro Latino Americano de Pós-Graduação e IV Encontro Latino-Americano de Iniciação Científica Júnior, São José dos Campos, 2010.

NUR HAZIRAH, M.A.S.P.; ISA, M.I.N. SARBON, N.M. Effect of xanthan gum on the physical and mechanical properties of gelatin-carboxymethyl cellulose film blends. *Food Packaging and Shelf Life*. 9, 2016, 55–63. doi: 10.1016/j.fpsl.2016.05.008. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214289416300497>>.

OLIVAS, G. I; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. Alginate–calcium films: Water vapor permeability and mechanical properties as affected by plasticizer and relative humidity. *LWT* 41, 2008, 359–366. doi: 10.1016/j.lwt.2007.02.015. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643807001053>>

OLIVEIRA, D.S.; AQUINO, P.P.; RIBEIRO, S.M.R.; PROENÇA, R.P.C.; SANT'ANA, H.M.P. Vitamina C, carotenóides, fenólicos totais, e atividade antioxidante de goiaba, manga e mamão procedentes da Ceasa do Estado de Minas Gerais. *Acta Scientiarum*. Maringá, v.33, n.1, p. 89-98, 2011. doi: 10.4025/actascihealthsci.v33i1.8052. < <http://eduem.uem.br/ojs/index.php/ActaSciHealthSci/article/view/8052/8052>>.

ORTEGA-TORO, R.; JIMÉNEZ, A.; TALENS, P.; CHIRALT A. Effect of the incorporation of surfactants on the physical properties of corn starch films. *Food Hydrocolloids*. 38, 2014, 66–75. doi: 10.1016/j.foodhyd.2013.11.011. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X1300372X>>.

OSÉS, J.; FABREGAT-VÁZQUEZ, M.; PEDROZA-ISLAS, R.; TOMÁS, S. A.; CRUZ-OREA, A.; MATÉ, J. I. Development and characterization of composite edible films based on whey protein isolate and mesquite gum. *Journal of Food Engineering*. 92(1), 2009, 56–62. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2008.10.029. <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0260877408005165>>.

PALIYATH, G.; MURR, D. P.; HANDA, A. K.; LURIE, S. Postharvest biology and technology of fruits, vegetables, and flowers. 2008. Editora: Wiley-BlackWell, 1ª edição, Estados Unidos da América. < https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=SB9nWGzJ00QC&oi=fnd&pg=PR5&dq=ostharvest+biology+and+technology+of+fruits,+vegetables,+and+flowers.+&ots=_zLGZqhF7R&sig=wIO8I00-8JnAyl0z5qzVw3JN-Fc#v=onepage&q=ostharvest%20biology%20and%20technology%20of%20fruits%2C%20vegetables%2C%20and%20flowers.&f=false>.

PARRA, D. F.; TADINI, C. C.; PONCE, P.; LUGÃO, A. B. Mechanical properties and water vapor transmission in some blends of cassava starch edible films. *Carbohydrate Polymers*, 2004, 58(4), 475-481. doi: 10.1016/j.carbpol.2004.08.021. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861704003212>>.

PASCALL, M.A.; LIN, S.J. The application of edible polymeric films and coatings in the food industry. *Food Process. Technol.* 2013, 4, 116. doi: não disponível.

PERDONES, A.; SÁNCHEZ-GONZÁLEZ, L.; CHIRALT, A.; VARGAS, M. Effect of chitosan–lemon essential oil coatings on storage-keeping quality of strawberry. *Postharvest Biology and Technology*. 70, 2012, 32–41. doi: 10.1016/j.postharvbio.2012.04.002. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925521412000786>>.

PEREIRA, T.; CARLOS, L. A.; OLIVEIRA, J. G de.; MONTEIRO, A. R. Características físicas e químicas de goiaba cv. Cortibel (*Psidium guajava*) estocadas sob refrigeração em filmes X-tend. *Araraquara, Alimentos e nutrição*, v. 16, n. 1, p. 11-16. 2005. doi: < https://www.researchgate.net/profile/Jurandi_Oliveira/publication/49599692_Caracteristicas_fisicas_e_quimicas_de_goiaba_cv_Cortibel_Psidium_guajava_estocadas_sob_refrigeracao_e_m_filmes_x-tend/links/560abd6008ae1396914cdc01.pdf>.

PEREIRA, F.M.; CARVALHO, C.A.; NACHTIGAL, J.C. Século XXI: nova cultivar de goiabeira de dupla finalidade. *Revista Brasileira de Fruticultura*. v. 25, n.3, p. 498-500, 2003. doi: < <http://www.scielo.br/pdf/%0D/rbf/v25n3/18677.pdf>>.

PÉREZ-GALLARDO, A; GARCÍA-ALMENDÁREZ, B.; BARBOSA-CÁNOVAS, G; PIMENTEL-GONZÁLEZ, D.; REYES-GONZÁLEZ, L. R.; REGALADO, C. Effect of starch-beeswax coatings on quality parameters of blackberries (*Rubus* spp.). *Journal of Food Science and Technology*. 52(9), 2015, 5601–5610. 10.1007/s13197-014-1665-3. < [http://link-springer-com.ez13.periodicos.capes.gov.br/article/10.1007/s13197-014-1665-3](http://link.springer-com.ez13.periodicos.capes.gov.br/article/10.1007/s13197-014-1665-3)>.

PIÑEROS-HERNANDEZ, D.; MEDINA-JARAMILLO, C.; LÓPEZ-CÓRDOBA, A.; GOYANES, S. Edible cassava starch films carrying rosemary antioxidant extracts for potential use as active food packaging. *Food Hydrocolloids*. 63, 2017, 488–495. doi: 10.1016/j.foodhyd.2016.09.034.< <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X16304659>>.

PINTO, P. M.; JACOMINO, A. P.; CAVALINI, F. C.; CUNHA JUNIOR, L. C.; INOUE, K. N.; Maturity stages of 'Kumagai' and 'Pedro Sato' guava fruits for fresh cut. *Ciência Rural*. 2010, 40(1), 37-43. doi: 10.1590/S0103-84782009005000244. < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-84782010000100007&lng=en&nrm=iso&tlng=pt>.

PIZATO, S.; CORTEZ-VEGA, W. R.; PRENTICE-HERNÁNDEZ, C.; BORGES, C. D. Effect of applying different edible coatings on conservation of minimally processed 'Royal Gala' apples. *Semin: Ciênc. Agrár.* 34(1), 2013. doi: 10.5433/1679-0359.2013v34n1p253. < <http://www.uel.br/revistas/uel/index.php/semagrarias/article/view/13144/12030>>.

PINZON, F.; TORRES, A.; HOFFMANN, W.; LAMPRECHT, I. Thermoanalytical and infrared spectroscopic investigations on wax samples of native Colombian bees living in different altitudes. *Engineering in Life Sciences*, 13 (6) (2013), pp. 520–527. doi: 10.1002/elsc.201200103. < <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/elsc.201200103/epdf>>.

PODSHIVALOV, A; ZAKHAROVA, M; GLAZACHEVA, E; USPENSKAYA, M. Gelatin/potato starch edible biocomposite films: Correlation between morphology and physical properties. *Carbohydrate Polymers*. 152, 2017, 351–360. doi: 10.1016/j.carbpol.2016.10.079. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861716312061>>.

PUTAUX, J. L.; BULÉON, A.; CHANZY, H. Network Formation in Dilute Amylose and Amylopectin Studied by TEM. *Macromolecules*, 33(17), 2000, 6416–6422. DOI: 10.1021/ma000242j. < <http://pubs-acsc-org.ez13.periodicos.capes.gov.br/doi/full/10.1021/ma000242j>>.

QI, G.; LI, N.; SUN, X. S.; SHI, Y. C.; WANG, D. Effects of glycerol and nanoclay on physiochemical properties of camelina gum-based films. *Carbohydrate Polymers*. 152, 2016, 747–754. doi: 10.1016/j.carbpol.2016.07.068. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861716308669>>.

RANA, S.; SIDDIQUI, S.; GOYAL, A. Extension of the shelf life of guava by individual packaging with cling and shrink films. *Journal of Food Science and Technology*. 2015, 52, 12, 8148–8155. doi: 10.1007/s13197-015-1881-5. < <http://link.springer.com/article/10.1007/s13197-015-1881-5>>.

RESTREPO-FLÓREZ, J.; BASSI, A.; THOMPSON, M. R. International Biodeterioration &

Biodegradation Microbial degradation and deterioration of polyethylene e A review, 2014. 88.

RIBEIRO, V. G.; ASSIS, J. S. de; SILVA, F. F.; SIQUEIRA, P. P. X.; VILARONGA, C. P. P. Armazenamento de goiabas "Paluma" sob refrigeração e em condições ambiente, com e sem tratamento com cera de carnaúba. *Revista Brasileira de Fruticultura*, Jaboticabal, 27(2), 2005, 203-206. doi: < <http://www.scielo.br/pdf/%0D/rbf/v27n2/a05v27n2.pdf>>.

RINDLAV-WESTLING, A.; STADING, M.; GATENHOLM, P. Crystallinity and Morphology in Films of Starch, Amylose and Amylopectin Blends. *Biomacromolecules*. 3 (1), 2002, 84–91. DOI: 10.1021/bm010114i. < <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/bm010114i>>.

ROCCA-SMITH, J. R.; MARCUZZO, E.; KARBOWIAK, T.; CENTA, J.; GIACOMETTI, M.; SCAPIN, F.; VENIR, E.; SENSIDONI, S.; DEBEAUFORT, F. Effect of lipid incorporation on functional properties of wheat gluten based edible films. *Journal of Cereal Science*. 69, 2016, 275–282. doi: 10.1016/j.jcs.2016.04.001. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0733521016300510>>.

RODRÍGUEZ, M.; OSÉS, J.; ZIANI, K.; MATÉ, J. I. Combined effect of plasticizers and surfactants on the physical properties of starch based edible film. *Food Research International*, 39, 2006, 840–846. doi: 10.1016/j.foodres.2006.04.002. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0963996906000652>>.

ROLLAND-SABATÉ, A.; SÁNCHEZ, T.; BULÉON, A.; COLONNA, P.; JAILLAIS, B.; CEBALLOS, H.; DUFOUR, D. Structural characterization of novel cassava starches with low and high-amylose contents in comparison with other commercial sources. *Food Hydrocolloids*. 27(1), 2012, 161–174. doi: 10.1016/j.foodhyd.2011.07.008. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X11002098>>.

ROMERA A, C. O.; DE MORAES, J. O.; ZOLDAN, V. C. PASA, A. A. LAURINDO, J. B. Use of transient and steady-state methods and AFM technique for investigating the water transfer through starch-based films. *Journal of Food Engineering*. 109, 2012, 62–68. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2011.09.033. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0260877411005279>>.

ROMERO-BASTIDA, C.A.; TAPIA-BLÁCIDO, D.R.; MÉNDEZ-MONTEALVO, G.; VELÁZQUEZ, G.; RAMÍREZ, A. Effect of amylose content and nanoclay incorporation order in physicochemical properties of starch/montmorillonite composites. *Carbohydrate Polymers*. 152, 2016, 351–360. doi: 10.1016/j.carbpol.2016.07.009. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861716307986>>.

SALEHUDIN, M. H.; SALLEH, E.; MAMAT, S. N. H.; MUHAMAD, I. I. Starch based Active Packaging Film Reinforced with Empty Fruit Bunch (EFB) Cellulose Nanofiber. *Procedia Chemistry*. 9, 2014, 23-33. doi: 10.1016/j.proche.2014.05.004. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876619614000059>>.

SAHOO, N. R.; PANDA, M. K.; BAL, L. M.; PAL, U. S.; SAHOO, D. Comparative study of MAP and shrink wrap packaging techniques for shelf life extension of fresh guava. *Scientia Horticulturae*. 182, 2015, 1–7. doi: 10.1016/j.scienta.2014.10.02. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304423814005780>>.

SÁNCHEZ, C.; LIDON, F. C.; VIVAS, M.; RAMOS, P.; SANTOS, M.; BARREIRO, M. G. Effect of chitosan coating on quality and nutritional value of fresh-cut 'Rocha' pear. *Emirates. J. of Food and Agric.* 2015. 27(2), 206-214. doi: 10.9755/ejfa.v27i2.19288. <
<http://search.proquest.com/docview/1670219608?pq-origsite=gscholar>>.

SANTACRUZ, E.; RIVADENEIRA, C.; CASTRO, M. Edible films based on starch and chitosan. Effect of starch source and concentration, plasticizer, surfactant's hydrophobic tail and mechanical treatment. *Food Hydrocolloids*. 49, 2015, 89–94. doi: 10.1016/j.foodhyd.2015.03.019. <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X15001320>>.

SANTOS, F. K. G.; ALVES, J. V. A.; DANTAS, T. N. C.; DANTAS NETO, A. A.; DUTRA JUNIOR, T. V.; BARROS NETO, E. L. Determinação da concentração micelar crítica de tensoativos obtidos a partir de óleos vegetais para uso da recuperação avançada de petróleo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS, 4., 2007. Campinas, Anais... Campinas: Associação Brasileira de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás, 2007. <
<http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/4/>>.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; OLIVEIRA, L. M.; PADULA, M.; COLTRO, L.; ALVES, R. M. V.; GARCIA, E. E. C. Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades. 3ª ed. Campinas: CETEA/ITAL, 2002. 267p.

SAVADEKAR, N.R.; MHASKE, S.T. Synthesis of nano cellulose fibers and effect on thermoplastics starch based films. *Carbohydrate Polymers*. 89(1), 2012, 146–151. doi: 10.1016/j.carbpol.2012.02.063 <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861712002007>>.

SELIGRA, P.G.; JARAMILLO, C.M. ; FAMÁ, L.; GOYANES, S. Biodegradable and non-retrogradable eco-films based on starch-glycerol with citric acid as crosslinking agent. *Carbohydrate Polymers*, 138 (2015), pp. 66–74. doi: 10.1016/j.carbpol.2015.11.041. <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861715011315>>.

SILVA, W.A.; PEREIRA, J.; CARVALHO, C.W.P.; FERRUA, F.Q. Determinação da cor, imagem superficial topográfica e ângulo de contato de filmes de diferentes fontes de amido. *Ciência Agrotécnica*, v. 31, p.154-163,2007. doi: 10.1590/S1413-70542007000100023. <
http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-70542007000100023>.

SINGH, J.; KAUR, L.; MCCARTHY, O.J. Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications—A review. *Food Hydrocolloids*, 21(1), 2007, 1–22. doi: 10.1016/j.foodhyd.2006.02.006. <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X0600049X>>.

SINGH, S.P.; PAL, R.K. Controlled atmosphere storage of guava (*Psidium guajava* L.) fruit. *Postharvest Biology and Technology*. 47, 2008, 296–306. doi: 10.1016/j.postharvbio.2007.08.009. <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925521407002669>>.

SIQUEIRA, A. M. A.; COSTA, J. M. C.; AFONSO, M. R. A.; CLEMENTE, E. Pigments of guava paluma cultivar stored under environmental conditions. *African Journal of Food Science*. 5(6), 2011, 320-323, 2011. doi: não disponível <<http://www.academicjournals.org/journal/AJFS/article-full-text-pdf/2F1FB9D3513>>.

SIRACUSA, V.; INGRAO, C. Correlation amongst gas barrier behaviour, temperature and thickness in BOPP films for food packaging usage: A lab-scale testing experience. *Polymer Testing*. 59, 2017, 277–289. doi: 10.1016/j.polymertesting.2017.02.011. <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941816309461>>.

SORADECH, S.; NUNTHANID, J.; LIMMATVAPIRAT, S.; LUANGTANA-ANAN, M. Utilization of shellac and gelatin composite film for coating to extend the shelf life of banana. *Food Control*. 73, 2017, 1310–1317. doi: 10.1016/j.foodcont.2016.10.059. <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956713516306089>>.

SOTHORNVIT, R. Effect of hydroxypropyl methylcellulose and lipid on mechanical properties and water vapor permeability of coated paper, *Food Research International* 42, 2009, 307–311. doi: 10.1016/j.foodres.2008.12.003. <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0963996908002408>>.

SOUZA, H.A.; AMORIM, D.A.; ROZANE, D.E.; NATALE, W. Pesquisas com goiabeira (*Psidium guajava* L.) no Brasil: breve histórico e perspectivas futuras. Jaboticabal, 2,28p., 2009.

SOUZA, C. O. D.; SILVA, L. T.; DRUZIAN, J. I. Estudo comparativo da caracterização de filmes biodegradáveis de amido de mandioca contendo polpa de manga e acerola. *Química Nova*. 35(2), 2012, 262-267. doi: não disponível. <<https://repositorio.ufba.br/ri/bitstream/ri/15589/1/Carolina%20Oliveira%20de%20Souza.pdf>>

SPADA, J. C.; SILVA, E. M.; TESSARO, I. C. Production and characterization of pinhão starch biofilms. *Agrária - Revista Brasileira de Ciências Agrárias*. 9(3), 2014, 365-369. doi: não disponível. <<http://eds.b.ebscohost.com/abstract?site=eds&scope=site&jrnl=19811160&AN=98890987&h=%2b3pklhqv5%2ffSTbQPvAyDVVeODH2z1xUkJ5y8vlgD7Q2MT0FEy4aplhS5zvTpREO6RKAVaVyA%2fl3C2elWtA%2bbSg%3d%3d&crl=c&resultLocal=ErrCrlNoResults&resultNs=Ehost&crlhashurl=login.aspx%3fdirect%3dtrue%26profile%3dehost%26scope%3dsite%26authtype%3dcrawler%26jrnl%3d19811160%26AN%3d98890987>>.

STEFFENS, C. A.; AMARANTE, C. V. T do.; SILVEIRA, J. P. G da.; CHECI, R.; EXPINDOLA, B. P. Tolerância ao dano pelo frio e qualidade pós-colheita em goiabas "Pedro-Sato" submetidas ao condicionamento térmico. *Biotemas*, 21 (3), 2008, 75-80. doi: 10.5007/2175-7925.2008v21n3p75 <<https://periodicos.ufsc.br/index.php/biotemas/article/view/2175-7925.2008v21n3p75/18863>>.

SUN, Q.; SUN, C.; XIONG, L. Mechanical, barrier and morphological properties of pea starch and peanut protein isolate blend films. *Carbohydrate Polymers*. 98(1), 2013, s 630–637. doi: 10.1016/j.carbpol.2013.06.040. <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014486171300636X?np=y&npKey=9b0db15b200c0bef59382b7dbd173af2610c475e39e05940f0d79c8c7c221f10>>.

TONGDEESOONTORN, W.; MAUER, L. J.; WONGRUONG, S.; SRIBURI, P.; RACHTANAPUN, P. Effect of carboxymethyl cellulose concentration on physical properties of biodegradable cassava starch-based films. *Chemistry Central Journal*. 5(6), 2011. doi: 10.1186/1752-153X-5-6. < <https://ccj.springeropen.com/articles/10.1186/1752-153X-5-6>>.

TONGNUANCHAN, P.; BENJAKUL, S.; PRODPRAN, T.; NILSUWAN, K. Emulsion film based on fish skin gelatin and palm oil: Physical, structural and thermal properties. *Food Hydrocolloids*. 48, 2015, 248–259. doi: 10.1016/j.foodhyd.2015.02.025. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X15000867>>.

TZOUMAKI, M. V.; BILIADERIS, C. G.; VASILAKAKIS, M. Impact of edible coatings and packaging on quality of white asparagus (*Asparagus officinalis*, L.) during cold storage. *Food Chemistry*. 117(1), 2009, 55–63. doi: 10.1016/j.foodchem.2009.03.076. < <http://www.sciencedirect-com.ez13.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0308814609003951>>.

ULMAN, A. An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly. Corporate Research Laboratories, Rochester, New York, p. 48-58, 2013. < https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=4qb8BAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=n+Introduction+to+Ultrathin+Organic+Films+from+Langmuir-Blodgett+to+Self-Assembly.+&ots=93dGMPyflm&sig=IHL8Vwgiun5U_pAFxzKhSfs_mT8#v=onepage&q=n%20Introduction%20to%20Ultrathin%20Organic%20Films%20from%20Langmuir-Blodgett%20to%20Self-Assembly.&f=false>

VARAVINIT, S.; Shobsngob, S.; Varanyanond, W.; Chinachoti, P.; Naivikul, O. Effect of Amylose Content on Gelatinization, Retrogradation and Pasting Properties of Flours from Different Cultivars of Thai Rice. *Starch/Stärke* 55, 2003, 410–415. doi: 10.1002/star.200300185. < <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/star.200300185/epdf>>.

VARGAS, M.; PASTOR, C.; CHIRALT, A.; MICCLEMENTS, D. J.; GONZÁLEZMARTÍNEZ, C. Recent Advances in Edible Coatings for Fresh and Minimally Processed Fruits. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, Boca Raton. 48(6), 2008, 496-511. doi: 10.1080/10408390701537344. < <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10408390701537344>>

VEIGA-SANTOS, P.; OLIVEIRA, L.M.; CEREDA, M.P.; ALVES, A.J.; SCAMPARINI, A.R.P. Mechanical properties, hydrophilicity and water activity of starch-gum films: effect of additives and deacetylated xanthan gum. *Food Hydrocolloids*. 19, 2005, 341-349. doi: 10.1016/j.foodhyd.2004.07.006. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X04001262>>.

VELICKOVA, E.; WINKELHAUSEN, E.; KUZMANOVA, S.; MOLDAO-MARTINS, M.; ALVES, V. D. Characterization of multilayered and composite edible films from chitosan and beeswax. *Food Science and Technology International*. 21(2), 2015, 83–93.

VILLALOBOS, R.; HERNÁNDEZ-MUÑOZ, P.; CHIRALT, A. Effect of surfactants on water sorption and barrier properties of hydroxypropyl methylcellulose films. *Food Hydrocolloids*. 20, 2006, 502-509. doi: 10.1016/j.foodhyd.2005.04.006. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X0500072X>>.

VILA, M.T.R.; LIMA, L.C.O.; BOAS, E.V.B.V.; HOJO, E.T.D.; RODRIGUES, L.J.; PAULA, N.R.F. Chemical and biochemical characterization of guavas stored under refrigeration and modified atmosphere. *Ciência e Agrotecnologia, Lavras*. 31(5), 2007, 1435-1442. doi: 10.1590/S1413-70542007000500025. <
http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1413-70542007000500025&script=sci_arttext&tlng=es>.

WIJEWARDANE, R.M.N.A. Application of polysaccharide based composite film wax coating for shelf life extension of guava (var. Bangkok Giant). *Journal of Postharvest Technology*. 01(1), 2013, 16-21. doi: não disponível. <
<http://ipht.lk/Publications/Nilanthi/Application%20of%20polysaccharide%20based%20composite%20film%20wax.pdf>>.

YANG, L.; PAULSON, A. T. Effects of lipids on mechanical and moisture barrier properties of edible gellan film. *Food Research International*. 33(7), 2000, 571–578. doi: 10.1016/S0963-9969(00)00093-4. <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0963996900000934>>.

YEMN, E. W.; WILLIS, A. J. The estimation of carbohydrate in plant extracts by antrona. *The Biochemical Journal, Cambridge*. 57(2), 1954, 504-541. doi: não disponível.

ZACTITI, E. M.; KIECKBUSCH, T. G. Potassium sorbate permeability in biodegradable alginate films: effect of the antimicrobial agent concentration and crosslinking degree. *Journal of Food Engineering*. 77, 2006, 462-467. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2005.07.015. <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0260877405005169>>.

ZAMBRANO-ZARAGOZA, M.L.; MERCADO-SILVA, E.; RAMIREZ-ZAMORANO, P.; CORNEJO-VILLEGAS, M.A.; GUTIÉRREZ-CORTEZ, E.; QUINTANAR-GUERRERO, D. Use of solid lipid nanoparticles (SLNs) in edible coatings to increase guava (*Psidium guajava* L.) shelf-life. *Food Research International*. 51(2), 2013, 946–953. doi: 10.1016/j.foodres.2013.02.012. <
<http://www-sciencedirect-com.ez13.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0963996913001051>>.

ZAVAREZE, E. R.; EL HALAL, S. L. M; PEREIRA, J. M; RADÜNZ, A. L.; ELIAS, M. C.; DIAS, A. R. G. Caracterização química e rendimento de extração de amido de arroz com diferentes teores de amilose. *Braz. J. Food. Technol. Preprint Series*. 5, 2009. doi: não disponível. <
http://bjft.ital.sp.gov.br/artigos/especiais/especial_2009/pp_06.pdf>

ZEPPA, C.; GOUANVÉ, F.; ESPUCHE, E. Effect of a plasticizer on the structure of biodegradable starch/clay nanocomposites: Thermal, water-sorption, and oxygen-barrier properties. 112(4), 2009, 2044–2056. doi: 10.1002/app.29588. <
<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.29588/full>>.

ZHANG, W.; XIAO, H.; QIAN, L. Beeswax–chitosan emulsion coated paper with enhanced water vapor barrier efficiency. *Appl Surf Sci* 300, 2014. 80–85. doi: 10.1016/j.apsusc.2014.02.005. <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016943321400289X>>.

ZHU, J.; ZHANG, S.; ZHANG, B.; QIAO, D.; PU, H. LIU, S.; LI, L. Structural features and thermal property of propionylated starches with different amylose/amylopectin ratio.

International Journal of Biological Macromolecules.97, 2017, 123–130. doi:
10.1016/j.ijbiomac.2017.01.033. <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813016328550>>.

ANEXOS

Anexo A: Ficha de Avaliação de análise sensorial para as goiabas

Sexo: M() F() **Idade:** _____

Amostra: _____.

Indique, conforme escala abaixo, seu julgamento quanto:

Ao aroma

3 () Elevado aroma anormal (odor estranho).

2 () Aroma anormal moderado

1 () Alguns aromas anormais

0 () Sem aroma anormal

À textura

3 () Muito macia

2 () Firme

1 () Muito firme

À aceitação

5 () Excelente

4 () Muito bom

3 () Bom (aceitável)

2 () Ruim

1 () Muito ruim, associado com elevado aroma anormal

Qual sua atitude se você encontrasse esta amostra à venda?

5 () Certamente compraria

4 () Provavelmente compraria

3 () Talvez comprasse/talvez não comprasse

2 () Provavelmente não compraria

1 () Certamente não compraria

Comentários: _____

Anexo B - Valores de F da análise da variância com parcela subdividida (2 erros), para as características químicas da goiaba.

FV	GL	F					
		SS	AT	IM	pH	AST	VC
Tratamento	2	1,53 ^{ns}	2,04 ^{ns}	1,76 ^{ns}	1,61 ^{ns}	1,90 ^{ns}	2,13 ^{ns}
Erro 1	9						
Armazenamento	5	0,78 ^{ns}	7,71 ^{**}	7,40 ^{**}	4,53 ^{**}	51,00 ^{**}	64,37 ^{**}
Trat x Arm	10	1,04 ^{ns}	2,18 [*]	2,83 ^{**}	2,08 [*]	1,47 ^{ns}	3,47 ^{**}
Erro 2	45						
CV 1 (%)		12,07	6,93	6,05	1,22	13,71	13,70
CV 2 (%)		11,56	7,27	7,16	0,85	14,03	10,86
Média Geral		10,48	0,71	14,60	3,80	5,97	86,09

ns: não significativo; *: significativo a 5% de probabilidade; **: significativo a 1%. SS- Sólidos solúveis; AT- acidez titulável; IM- índice de maturação; pH- potencial hidrogeniônico; AST - açúcares solúveis totais; VC- vitamina C.

Anexo C - Valores de F da análise da variância com parcela subdividida (2 erros), para as características físicas das goiabas.

FV	GL	F				
		L*	a*	b*	FP	PM
Tratamento	2	14,77**	61,81**	1,04 ^{ns}	4,98*	52,77**
Erro 1	9					
Armazenamento	5	11,88**	65,85**	10,26**	17,51**	365,96**
Trat x Arm	10	0,98 ^{ns}	5,54**	1,50 ^{ns}	1,01 ^{ns}	55,11**
Erro 2	45					
CV 1 (%)		4,66	-59,55	3,59	44,04	34,83
CV 2 (%)		4,70	-53,26	4,67	42,82	14,01
Média Geral		58,14	-4,47	49,53	23,05	4,69

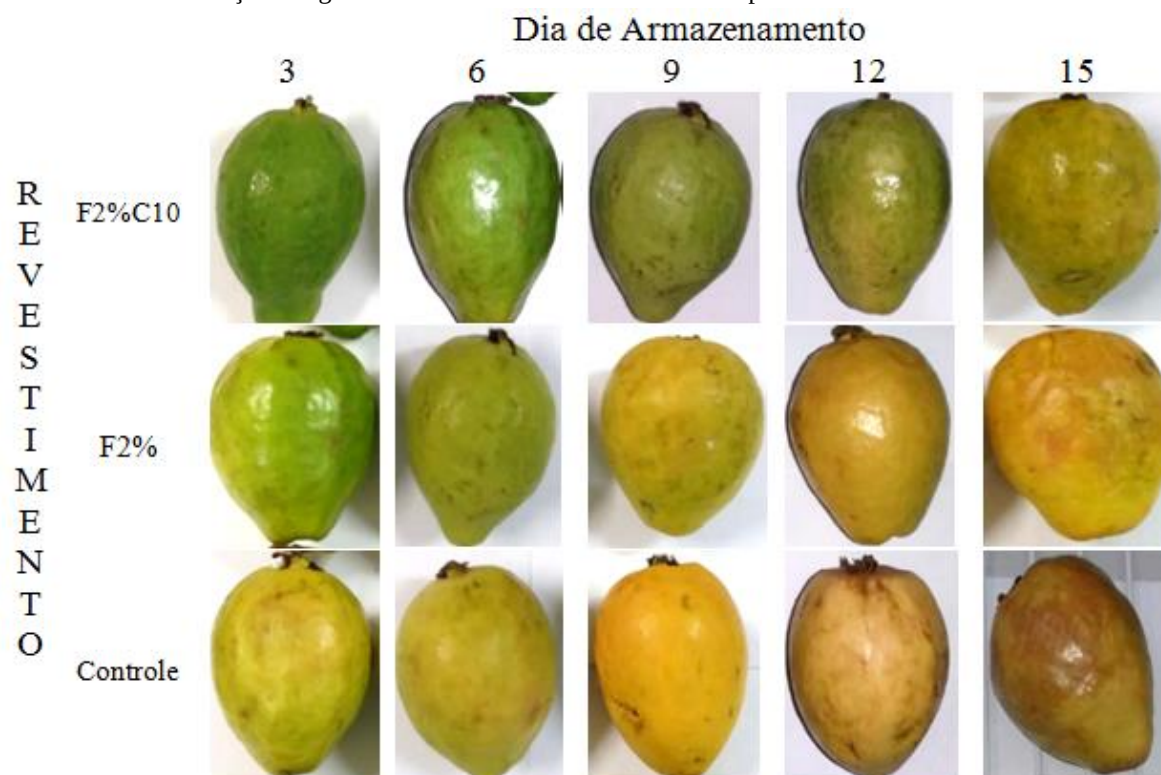
ns: não significativo; *: significativo a 5% de probabilidade; **: significativo a 1%. L*- Luminosidade; a*- Cromaticidade a; b*- Cromaticidade b; FP- Firmeza de Polpa; PM- Perda de Massa.

Anexo D: Teste de médias para as características físico-químicas da goiaba.

Tratamentos	Características Físico-Químicas				
	SS	FP	L*	b*	AST
Controle	10,25 ^a	18,04 ^b	60,11 ^a	49,14 ^a	6,08 ^a
Fécula (Filme 4)	10,85 ^a	23,96 ^{ab}	58,43 ^a	49,87 ^a	5,71 ^a
Fécula + Cera (Filme 6)	10,35 ^a	27,15 ^a	55,89 ^b	49,58 ^a	6,13 ^a
CV 1 (%)	12,07	44,04	4,66	3,59	13,71
CV 2 (%)	11,56	42,84	4,70	4,67	14,03
Média Geral	10,48	23,05	58,14	49,53	5,97

Letras iguais na coluna não diferem pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade. Letras diferentes na coluna indicam diferença estatística ($p < 0,05$). SS - Sólidos solúveis; FP – Firmeza de polpa; L – Luminosidade; b*: Cromaticidade b; AST: Açúcares solúveis totais.

Anexo E: Visualização das goiabas do 1º ao 15º de armazenamento para todos os tratamentos.



Anexo F: Dados de rugosidade para os Filmes 4 e 6.

Filmes	Dados de Rugosidade	
	R _a (Rugosidade média - nm)	R _q (Rugosidade média quadrática - nm)
Filme 4	12,584	16,105
Filme 6	26,668	35,210