

O Uso de Biopolímeros como Revestimentos Comestíveis Protetores Para Conservação de Frutas *in natura* e Minimamente Processadas



ISSN 1678-0434

Novembro, 2009

*Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Instrumentação Agropecuária
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento*

***Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento* 29**

O Uso de Biopolímeros como Revestimentos Comestíveis Protetores Para Conservação de Frutas *in natura* e Minimamente Processadas

Odílio Benedito Garrido Assis
Douglas de Britto
Lucimara Aparecida Forato

São Carlos, SP
2009

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Instrumentação Agropecuária

Rua XV de Novembro, 1452
Caixa Postal 741
CEP 13560-970 - São Carlos-SP
Fone: (16) 2107 2800
Fax: (16) 2107 2902
<http://www.cnpdia.embrapa.br>
E-mail: sac@cnpdia.embrapa.br

Comitê de Publicações da Unidade

Presidente: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso
Membros: Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori,
Dr. João de Mendonça Naime,
Dr. Washington Luiz de Barros Melo
Valéria de Fátima Cardoso
Membro Suplente: Dr. Paulo Sérgio de Paula Herrmann Junior

Supervisor editorial: Dr. Victor Bertucci Neto
Normalização bibliográfica: Valéria de Fátima Cardoso
Tratamento de ilustrações: Valentim Monzane
Capa foto: Odílio B.G. Assis
Editoração eletrônica: Manoela Campos

1ª edição

1ª impressão (2009): tiragem 300

Todos os direitos reservados.

A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte,
constitui violação dos direitos autorais (Lei no 9.610).

CIP-Brasil. Catalogação-na-publicação.

Embrapa Instrumentação Agropecuária

A848u Assis, Odílio Benedito Garrido

O uso de biopolímeros como revestimentos comestíveis protetores para conservação de frutas *in natura* e minimamente processadas. / Odílio Benedito Garrido Assis, Douglas de Britto, Lucimara Aparecida Forato. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2009.

23 p. (Embrapa Instrumentação Agropecuária. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, ISSN 1678-0434; 29).

1. Ciência dos alimentos. 2. Frutas e vegetais. 3. Conservação.
4. Revestimentos comestíveis. 5. Minimamente processados. 6. Quitosana.
7. Zeínas. 8. Pós-colheita. I. Britto, Douglas de. II. Forato, Lucimara
Aparecida. III. Título. IV. Série.

CDD 21 ED 664.8

664

664.028

Sumário

Resumo	5
Abstract	6
1. Revestimentos Comestíveis e Perdas Pós-colheita	7
2. Características dos Produtos Minimamente Processados	8
3. Senescência e respiração em Frutos	10
4. Revestimentos Hidrofílicos e Hidrofóbicos	11
5. Procedimento Geral de Preparação das Soluções Filmogênicas	13
6. Revestimento das Frutas	13
7. Características gerais dos frutos revestidos	14
8. Atividade antimicrobiana	17
9. Considerações Finais	18
Referências	18

O Uso de Biopolímeros como Revestimentos Comestíveis Protetores Para Conservação de Frutas *in natura* e Minimamente Processadas

Odílio Benedito Garrido Assis¹

Douglas de Britto²

Lucimara Aparecida Forato³

Resumo

Filmes processados a partir de polímeros naturais não tóxicos têm se firmado como uma nova categoria de materiais de grande potencial para aplicação como revestimentos protetores comestíveis pós-colheita sobre frutos e legumes, principalmente para a conservação e prolongamento da vida de produtos minimamente processados. Esses revestimentos podem ser hidrofílicos ou hidrofóbicos e tem como principal finalidade reduzir a atividade respiratória e o contato com o entorno, preservando por um período maior de tempo suas características fisiológicas originais. Além de limitar a respiração esses materiais atuam contra o escurecimento que ocorrem em frutos minimamente processados e podem apresentar ações bactericidas e fungicidas, reduzindo a incubação e o crescimento de organismos patogênicos. Neste boletim apresentamos uma visão geral dos principais materiais empregados para este fim além de detalhes de preparação das soluções precursoras dos filmes e dos procedimentos de revestimento.

Termos de indexação: revestimentos comestíveis, minimamente processados, quitosana, zeínas, pós-colheita.

¹Física, Dr., Pesquisador, Embrapa Instrumentação Agropecuária, C.P. 741, CEP 13560-970, São Carlos/SP, odilio@cnpdia.embrapa.br

²Química, Dr., Pós-doutorando na Embrapa Instrumentação Agropecuária, C.P. 741, CEP 13560-970, São Carlos/SP, dougbritto@gmail.com

³Química, Dra., Pesquisadora, Embrapa Instrumentação Agropecuária, C.P. 741, CEP 13560-970, São Carlos/SP, lucimara@cnpdia.embrapa.br

The use of biopolymers as protective edible coatings for intact and lightly processed fruits conservation

Odílio Benedito Garrido Assis
Douglas de Britto
Lucimara Aparecida Forato

Abstract

Films processed from natural and non-toxic polymers have been considered a new category of materials for potential applications as protective post-harvest coatings on fruits and vegetables, mainly to extend shelf-life of minimally processed products. Such coatings can be either hydrophilic or hydrophobic and the main aim is to reduce the fruit's respiratory activity, therefore increasing its original physiological characteristics. These materials limit the respiration, have activity against browning, which are common on processed fruits, and also present some antimicrobial activity against bacteria and fungi, reducing microorganism proliferation over the cut surfaces. In this document an overview of the main materials used and details of gel preparation and film processing.

Index terms: Edible film, minimally processed, chitosan, zein, post-harvest.

1. Revestimentos Comestíveis e Perdas Pós-colheita

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

O Brasil apresenta uma das maiores taxas de perdas pós-colheita de frutas e hortaliças do mundo, em torno de 35-40% (BARROS et al., 1994; SOARES, 2009), comparado com a Europa, por exemplo, cujas perdas são, em média, inferiores a 25% (ARTÉS, 2008) e aos EUA onde, em algumas regiões, a perda é de cerca de 16% (BURG, 2004). As perdas de hortifrutícolas em nosso país representam valores superiores a 10 milhões de toneladas/ano de produtos colhidos e não consumidos (SOARES, 2009).

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

A aplicação de revestimentos e coberturas, comestíveis ou não, em produtos naturais, particularmente sobre frutas e hortaliças com o objetivo de aumentar o seu período de conservação não consiste em prática recente. Segundo Hardenburg (1967), emulsões derivadas de óleos minerais têm sido empregadas desde o século 13 na China para elevar a conservação de frutos cítricos e demais produtos perecíveis que eram transportados por longas distâncias.

No período das navegações e das grandes expansões territoriais, frutos e legumes tropicais eram transportados das colônias aos impérios imersos em tonéis com gordura animal ou acondicionados em recipientes saturados de mel.

Na década de 1950, a cera de carnaúba tornou-se o principal produto introduzido para preservar frutos. Contudo, devido à aparência fosca resultante de sua aplicação, polietileno e parafinas foram adicionados para se obter um melhor resultado visual. Nos anos de 1960 vernizes processados a partir de gomas solúveis em água se tornam populares no revestimento de cítricos e frutas em geral. Entretanto, as coberturas denominadas "comestíveis" como hoje conhecemos, são mais recentes e datam das décadas finais do século

passado e vieram acompanhados da expansão na oferta de produtos minimamente processados.

Por processamento mínimo entende-se em submeter hortaliças, verduras e frutos a uma ou mais alterações físicas, como lavagem, descascamento, fatiamento e corte, e em alguns casos a tratamentos químicos, tornando-os prontos para o consumo ou preparo. Após serem processados, os produtos devem apresentar atributos de qualidade, mantendo o máximo de suas características nutritivas e sensoriais, como o frescor, aroma, cor e sabor (MINIMAMENTE..., 2008).

2. Características dos Produtos Minimamente Processados

A indústria dos chamados alimentos *minimamente processados* foi inicialmente introduzida com o objetivo de suprir restaurantes, hotéis, quartéis e instituições similares. Nas últimas décadas, entretanto, em função das conveniências da vida moderna, da redução do tamanho das famílias e do aumento do poder aquisitivo, os produtos processados experimentaram uma significativa aceitação e conseqüente expansão de mercados, com variada oferta de opções no varejo e facilidade de escolha para o consumo direto.

Nos Estados Unidos, o mercado de frutas cortadas e prontas para o consumo é estimado em 10 bilhões de dólares o que representa algo em torno de 10% do total de frutas consumidas (BETT et al., 2001), e segundo Lin (2004), o consumo *per capita* das frutas processadas nos EUA tem crescido em uma escala de 5% ao ano.

No Brasil, frutas e vegetais minimamente processados foram timidamente introduzidos no mercado no início da década de 1990 no estado de São Paulo (CLEMENTE, 1999). Estima-se hoje um crescimento anual próximo a 20%, o que representa um movimento anual próximo a R\$ 450 milhões, só no mercado nacional (FARES e NANTES, 2003). Essa taxa de crescimento é inferior apenas à observada para a China, com dados superiores a 20 % anuais (BARBOSA-CÁNOVAS et al., 2003). Na realidade, o aumento na demanda por frutos processados é mundial, seguindo uma tendência do consumidor em adquirir frutas e hortaliças higienizadas, cortadas e prontas para o consumo.

Contudo, os produtos processados apresentam diversos problemas técnicos e de preservação, o que os tornam consideravelmente mais perecíveis que os frutos *in natura* (não processados). As superfícies expostas desencadeiam uma série de reações fisiológicas, tornam-se inevitavelmente suscetíveis à ação do ar, acelerando a oxidação e subseqüente escurecimento e principalmente facilitando a contaminação por microorganismos (SOLIVA-FORTUNY e MARTIN-BELLOSO, 2003). Paralelamente, uma das respostas comuns da maioria dos tecidos vegetais frente a situações de estresse e danos é a indução da biossíntese de etileno, o que sugere que este hormônio pode atuar como um

sinal que coordena e regula os diferentes mecanismos que se desencadeiam como defesa frente a estas situações adversas (BOLLER, 1991; ZACARIAS, 1993). Ou seja, procedimentos de limpeza, corte, polimento, remoção de pele e mesmo de práticas não cuidadosas de empacotamento e transporte, introduzem alterações nas condições naturais, gerando superfícies danificadas e desprotegidas que aceleram a maturação.

Os chamados “fresh-cut” (cortados fresco) e “ready-to-eat” (prontos para comer) são os seguimentos que mais requerem cuidados e tecnologias específicas para a guarda e manutenção apropriada de suas qualidades nutricionais (WILEY, 1997). Mesmo quando acondicionados em “bandejas” e embalados, as condições de armazenagem são fundamentais. Ambientes inadequados com baixa umidade podem provocar rachaduras e acelerar a desidratação. Por outro lado, condições úmidas favorecem o ataque de fungos e microorganismos, inviabilizando rapidamente o produto ao consumo humano. As dificuldades encontradas para a manutenção de condições aclimatizadas que garantam armazenamento prolongado de forma adequada, têm representado custos que, somados aos prejuízos, atingem a casa dos milhões de reais (ASSIS, 2006).

As alternativas tecnológicas hoje disponíveis para uma melhor preservação, baseiam-se no uso de embalagens poliméricas impermeáveis e na manutenção constante de ambientes refrigerados, e ainda nestas condições, há significativas perdas de qualidade (OSTLER e BRACKMANN, 1999; BENDER e LUNARDI, 2001). Em alguns produtos mais nobres, atmosferas modificadas com a presença de gases, que atuam na redução dos processos metabólicos e na respiração têm sido empregadas. Essas condições, contudo, são na prática complexas, caras e suscetíveis a fatores externos como quedas de energia ou vazamentos, inviabilizando muitas vezes a manutenção desses procedimentos por períodos superiores a três ou quatro dias.

O uso de revestimentos comestíveis, não tem como objetivo, substituir o emprego dos materiais convencionais de embalagens. Os revestimentos comestíveis devem ter uma atuação funcional, de preservar a textura e o valor nutricional, de reduzir os fenômenos de transporte superficial e principalmente limitar a perda ou o ganho excessivo de água pelo fruto (BALDWIN, 1999). Além disso, os revestimentos comestíveis sobre alimentos devem apresentar certas peculiaridades como serem invisíveis, terem aderência suficiente para não serem facilmente removidos no manuseio e não introduzirem alterações no gosto ou odores originais.

Embora atributos de qualidade sejam os objetivos principais de um revestimento, pesquisas indicam que o consumidor dá ênfase às características visuais. Conforme dados apresentados nos trabalhos de Ahvenainen (1996) e de Nassu et al. (2001), a principal preocupação de consumidores padrões está em adquirir produtos com aparência de frescos e saudáveis, com cores vivazes e razoavelmente livres de defeitos.

3. Senescência e respiração em Frutos

Após a colheita, frutos e vegetais continuam a respirar, transpirar e produzir hormônios de amadurecimento, alterando o equilíbrio inicial, o que resulta em variações nas concentrações de dióxido de carbono, oxigênio, água e etileno ao longo da estocagem. Flutuações na composição gasosa nem sempre resultam em influência negativa nas características de cor, textura ou qualidade nutricional (LEE et al., 1995). Sob condições ideais, a maioria das plantas, incluídos seus frutos, respira aerobicamente. A respiração aeróbica envolve a quebra de moléculas de carboidratos obtidos durante a fotossíntese. A queima lenta desses compostos ricos em energia, dos quais um dos mais simples é a glicose, constitui atividades metabólicas bem conhecidas e são usadas na formação de adenosina trifosfatado (ATP). Durante o processo respiratório normal, a planta usa o oxigênio da atmosfera como um acceptor de elétrons no processo de fosforilação e libera dióxido de carbono.

Quando o fruto é colhido, há uma interrupção neste balanço gasoso, ocorrendo um alto influxo do oxigênio com proporcional perda do CO₂. Nessa nova condição (alta concentração de O₂ com baixa de CO₂), as células internas não são mais renovadas e a respiração aumenta, o que provoca uma queda metabólica levando o fruto a um gradual amadurecimento. Com o corte e processamento esta condição é favorecida.

Com a aplicação de revestimentos, tem-se a formação de uma cobertura com preenchimento parcial dos estômatos e lenticelas, reduzindo dessa forma a transferência de umidade (transpiração) e as trocas gasosas (respiração). Como o início do processo de maturação está estreitamente associado ao aumento na produção de etileno e considerando que O₂ é necessário para a sua produção, a redução da permeação de O₂ para o interior do fruto gerará uma correspondente redução na produção de etileno (QI et al., 1999), o que permite, em princípio, prolongar a vida do fruto. Deve ser observado que uma redução significativa de O₂ pode acarretar em uma mudança para respiração anaeróbica resultando ao longo do tempo em um aumento de metabolismos indesejáveis, principalmente a ocorrência de fermentação (SOLOMOS, 1997). Por exemplo, a literatura indica empregar revestimentos que mantêm concentrações internas de O₂ entre 2-3% para maçãs e 3-5% para melões (PARK, 2003).

Em alguns produtos vegetais, a desidratação superficial é que é o principal responsável pela alteração de cores e fuga de solutos. Esse fenômeno se traduz na perda de massa o que geralmente ocorre pela saída na forma de vapor de água para o meio circundante. Lipídios, polissacarídeos e proteínas são os produtos comumente empregados na formação das coberturas comestíveis sobre frutas, com vantagens e desvantagens específicas de cada material (BALDWIN et al., 1995). Têm sido tentativas recorrentes na pesquisa de superfícies ativas a deposição de multicamadas ou de estruturas compósitas e combinações destes ou adição de demais materiais.

A Figura 1 resume as principais trocas que ocorrem na superfície.

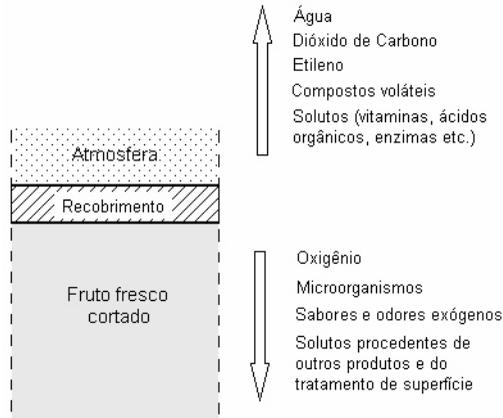


Fig. 1. Fenômenos de transporte que se estabelecem entre superfícies frescas cortadas e o ambiente externo. Baseado em Martín-Belloso et al. (2005).

4. Revestimentos Hidrofílicos e Hidrofóbicos

Na Unidade da Embrapa Instrumentação Agropecuária, em São Carlos, SP, estamos avaliando formulações de polissacarídeos e de proteínas que geram filmes poliméricos hidrofílicos e hidrofóbicos, respectivamente. Polissacarídeos são materiais naturalmente hidrofílicos cuja afinidade por água está associada à predominância de grupos altamente polares como hidroxila e amino. Os grupos amino ocorrem por ligações covalentes (R-N-H₂), onde a eletronegatividade das ligações geram sítios de elevada polaridade tornando assim favorável o rearranjo e estabelecimento de moléculas de água em torno desses sítios. Isto ocorre, por exemplo, em polissacarídeos como quitina e quitosana, onde o átomo de nitrogênio está envolvido em três ligações covalentes, uma com o carbono do anel glicosídico e duas com hidrogênio. Nesta condição o átomo de nitrogênio fica com um par de elétrons sem envolvimento em qualquer ligação química, tornando o grupo amino muito reativo e pronto a estabelecer interações com moléculas polares como a água. Características estruturais dos polissacarídeos, tais como ligação hidrogênio intra e intermoleculares, bem como a presença da carbonila associada com grupos hidroxila e amino gerando outros grupos polares, *e. g.*, grupo acetamido, ácido carboxílico, definem um material com alto grau de retenção de água (ASSIS e SILVA, 2003).

Os filmes hidrofóbicos são geralmente à base de lipídios ou proteínas e agem como barreiras controladoras de umidade, oxigênio, dióxido de carbono, óleos e demais compostos voláteis, atuando eficientemente contra a deterioração natural. Entretanto, as proteínas por si só formam filmes frágeis e com baixa flexibilidade, tornando-se quebradiços principalmente com alterações de

umidade e temperatura. Para essas formulações há quase sempre a necessidade da adição de plastificantes como os poli álcoois, *e. g.*, glicerol, propileno glicol, e ácidos graxos insaturados ou saturados, *e. g.*, ácidos caprílico, palmítico esteárico, etc. para elevar a plasticidade, gerando um material com maior alongamento e flexibilidade (BRITTO et al., 2005). Do mesmo modo, formulações a base de proteínas com adição e plastificantes geram filmes com propriedades mecânicas superiores aos filmes produzidos a partir de polissacarídeos (SOBRAL, 2000).

Na Tabela 1 encontra-se listados os principais materiais empregados para o revestimento de frutos e legumes e suas principais ações conforme apresentado na literatura (em formulações sem aditivos) (KESTER e FENNEMA, 1988; BALDWIN et al., 1995; HOFFMAN et al., 2001; MARTÍN-BELLOSO et al., 2005).

Tabela 1. Materiais usualmente empregados como revestimento e suas principais ações.

Recobrimento	Principal ação
Alginato	Redução das perdas de água
Caseína /Monoglicérido acetilado Monoglicérido de ácido graxo	Barreira a gases, manutenção da cor
Amilose/ amilopectina	Barreira a gases; melhora da cor e da firmeza; ação antifúngica
Zeínas	Barreira a gases; redução de perdas de água, ação antimicrobiana e manutenção da firmeza
Pectina	Barreira a gases; ação antifúngica, manutenção da firmeza
Lipídios	Barreira a gases; redução de perdas de água
Carboximetilcelulose (CMC)	Barreira a gases, manutenção da cor
Albúmen do ovo	Manutenção da cor e redução do escurecimento
Proteína do soro do leite	Barreira a gases; redução de perdas de água; manutenção da cor
Proteínas de soja	Barreira a gases; redução de perdas de água; manutenção da firmeza
Cera de carnaúba	Barreira a gases; redução de perdas de água; diminuição da desidratação superficial
Cera de abelhas	Barreira a gases; redução de perdas de água; diminuição da desidratação superficial
Quitosana	Ação antimicrobiana; manutenção da cor e redução do escurecimento
Goma xantana	Redução de perdas de água, diminuição da desidratação superficial
Carragenato	Redução de perdas de água

A principal classe de proteínas avaliadas para produção de filmes comestíveis são as chamadas zeínas, que são proteínas de reserva do milho e classificadas de acordo com a sua seqüência de resíduos de aminoácidos e solubilidade. As mais abundantes são conhecidas como zeínas e são solúveis em soluções aquosas de etanol a 70% e constituídas por duas frações protéicas com 19 e 22 kDa de massa relativa (FORATO et al., 2004). Essas proteínas são hidrofóbicas devido à presença de resíduos de aminoácidos apolares e, portanto insolúveis em água (POL et al., 2002).

5. Procedimento Geral de Preparação das Soluções Filmogênicas

As soluções precursoras para o processamento dos filmes devem ser preparadas de preferência no dia do revestimento, na forma de gel, seguindo as concentrações próprias para cada fruto. Não existe uma formulação universal, ou seja, uma composição adequada a todo tipo de fruto. A cobertura deve ser primeiramente testada e sua eficiência avaliada em diversas condições de armazenamento. Na literatura encontramos diversas concentrações para um mesmo composto, muitas vezes com resultados conflitantes para uma mesma cobertura em um mesmo tipo de fruto (BALDWIN et al., 1995; MARTÍN-BELLOSO et al., 2005).

As soluções para revestimento são normalmente obtidas por dissolução sob agitação moderada em solvente apropriado, por exemplo, água destilada para gomas, ácido acético diluído a 1% para quitosana, soluções alcoólicas para prolaminas etc. Após a definição da composição, é importante que as soluções apresentem boa homogeneidade. Para polissacarídeos como a quitosana em concentrações superiores a 2,0 g/L, é necessário cerca de 5 horas de agitação para a homogeneização da solução (ASSIS e PESSOA, 2004). Para proteínas solúveis em álcool, a dissolução é rápida, necessitando apenas agitação moderada por curto período de tempo (FORATO et al., 2004). O procedimento de preparo pode ser realizado na temperatura ambiente.

6. Revestimento das Frutas

Os frutos a serem revestidos devem ser lavados e higienizados adequadamente. A lavagem deve ser conduzida por imersão em água, com sanitizantes em concentrações próximas de 200 ppm de cloro ativo, durante aproximadamente três minutos. Os frutos deverão ser em seguida enxaguados através da imersão em água destilada ou corrente, com concentrações próximas a 3 ppm de cloro ativo, para a remoção do excesso de sanitizante. Cabe observar que para cada produto também existe um procedimento adequado de processamento e higienização (MORETTI, 2007).

O revestimento pode ser realizado por imersão na solução filmogênica ou fazendo uso de um aspersor. Após a cobertura deve-se permitir o livre escoamento do excesso de gel e as amostras secas em condição ambiente, sem auxílio de ar forçado ou aquecimento. A formação do filme dá-se espontaneamente como consequência da evaporação do solvente e agregação das moléculas do polímero. As características estruturais, como o volume depositado e textura dos filmes, estão relacionados com a concentração e massa molecular do polímero dissolvido (ASSIS e CAMPANA-FILHO, 2002). Os filmes finais formados por ambos os processos (imersão e "spray") apresentam resultados similares quanto à proteção embora estes também diferem ligeiramente quanto à microestrutura formada (ASSIS e LEONI, 2003). A Figura 2 ilustra a seqüência geral de revestimento.



Fig. 2. Seqüência geral da preparação do gel e deposição sobre frutos fatiados.

7. Características gerais dos frutos revestidos

Análises microscópicas têm indicado que os filmes depositados têm espessuras variadas (de 1 a 100 m), dependendo da região e do formato do fruto. Apresenta topografia irregular, recobrimento contínuo (ausência de falhas) e baixa porosidade (ASSIS et al., 2002; BRAVIN et al., 2006). Evidentemente

estas características dos filmes estão sujeitas às irregularidades da superfície cortada (LAKSMANA et al., 2009). Além disso, temos que a película formada por um material polimérico tem sua espessura final dependente da concentração e da massa molecular do polímero dissolvido.

Independente da espessura e da composição do filme protetor, a aplicação causa mudanças na coloração tanto na casca do fruto como na superfície cortada. Para filmes de quitosana aplicados sobre as cascas de frutos, tem-se uma ligeira elevação do brilho e nenhuma alteração na coloração, embora os filmes propriamente ditos sejam todos imperceptíveis a olho nu. Para proteínas como a zeínas, há uma redução do brilho e tendências de tons tirantes a amarelo ou a verde suave (conseqüência da presença de carotenóides como β -caroteno, zeaxantina e luteína em sua composição (SESSA et al., 2003). Após a secagem, os filmes resultantes apresentam boa aderência e em geral são totalmente imperceptíveis.

Para deposição em superfícies fatiadas, variações mais significativas podem ser observadas com respeito a cor da polpa ou do pericarpo, visto que ao se cortar o fruto as células cortadas liberam muitos tipos de metabólitos como enzimas as quais prontamente reagem com o solvente, grupos reativos do filmes polimérico e também com o oxigênio do ar.

O escurecimento é um processo natural em frutas e em certos vegetais, sendo iniciado pela oxidação enzimática de compostos fenólicos pelos polifenóis oxidases (PPO). O produto final da oxidação é a quinona, que se polimeriza formando um pigmento escuro insolúvel denominado melanina. Segundo Soliva-Fortuny e Martin-Belloso (2003), nos frutos em que os PPO são as principais causas do escurecimento, como nas maçãs e abacaxis, temperaturas superiores a 20°C são determinantes para desencadear essas reações. Agravando esta situação, o meio ácido usado como solvente também contribui para uma maior oxidação superficial (LUPETTI et al., 2005). Com respeito a isto, tem sido observado que para revestimentos de quitosana diretamente sobre a casca, com tempo de contato com as soluções de 3 a 10 segundos, implica em pouca influência na cor final do fruto revestido (ASSIS e PESSOA, 2004). Uma formulação ideal para o desenvolvimento de filmes sobre superfícies cortadas, sem adições de antioxidantes ou clarificantes, seria o uso de revestimentos poliméricos solubilizados em meio inerte. Por exemplo, para a quitosana, que é solúvel somente em pH abaixo de 6, o uso de derivados hidrosolúveis (N,N,N-trimetil quitosana) em pH acima de 7 mostrou uma redução significativa das ações negativas sobre a coloração do pericarpo (BRITTO e ASSIS, 2007).

Com respeito à perda de massa, esta acontece principalmente por desidratação. A Figura 3 ilustra a variação de perda relativa de massa de maçãs, cv. Gala, fatiadas ao longo de 20 dias de armazenamento.

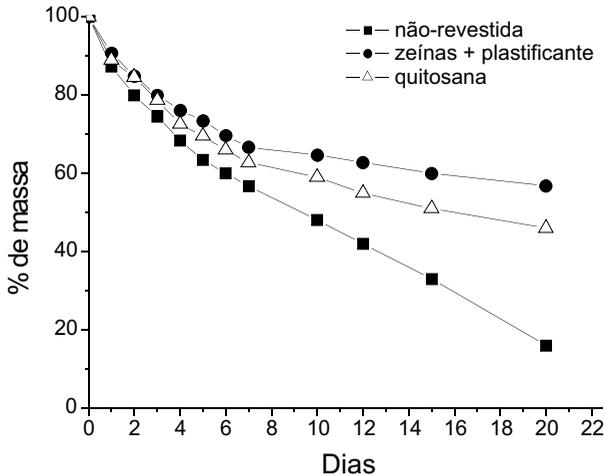


Fig. 3. Variação de massa ao longo do tempo para amostras fatiadas (cv. Gala), não revestidas e revestidas, com filme hidrofílico (quitosana) e hidrofóbico (zeínas). Estocagem na temperatura ambiente sem controle de umidade.

Como as perdas de massa ocorrem essencialmente pelo processo de desidratação, as zeínas, por serem hidrofóbicas, geram filmes que apresentam barreiras mais eficientes à permeação do vapor de água. Este, contudo, não é um resultado universal. O comportamento pode ser diferente para diferentes frutos, com características climáticas ou não, ou em função do tipo de processamento, da temperatura e umidade local.

Os resultados indicam também que mesmo para a quitosana, um material tipicamente hidrofílico, há a redução da permeação de vapores de água e voláteis, devido à baixa difusão através da matriz polimérica (ITO et al., 1997) em concordância com a literatura, que tem mostrado que mesmo polímeros hidrofílicos, especialmente os altamente polares como a quitosana, podem, em função da umidade relativa em sua matriz, mudar significativamente sua permeabilidade a gases. Resultados apresentados por Despond et al. (2001), indicam que para uma espessura constante e uma porosidade específica, a permeação torna-se sensível à concentração de água adsorvida pela película. De fato, a permeabilidade do filme pode ser alterada não somente devido à umidade ambiente, mas principalmente pela incorporação de elementos aquosos oriundos da polpa da fruta (BALDWIN, 1999), o que provavelmente ocorre no revestimento dos frutos processados.

Worrell et al. (2002), têm destacado que coberturas que apresentam as melhores propriedades são aquelas que estruturalmente conseguem estabelecer uma boa diferença entre a pressão de vapor internamente ao fruto e de sua vizinhança.

8. Atividade antimicrobiana

Vários polissacarídeos como a quitosana e seus derivados têm sido empregados como coberturas comestíveis com excelentes propriedades antimicrobianas (bactericidas e fungistáticas). Isto ocorre devido à habilidade da quitosana em induzir alterações morfológicas nas paredes celulares dos microorganismos (DEVLIEGHERE et al., 2004).

Diversos modelos de interação têm sido propostos na literatura, e para a quitosana o mais aceito é a interação que ocorre entre as cargas protonadas (positivas) com os sítios negativos das paredes celulares das bactérias. Este modelo é mediado por forças eletrostáticas entre os grupos NH_3^+ e resíduos negativos, provavelmente competindo com os íons Ca^{2+} na membrana microbiana. Essa interação eletrostática resulta em uma dupla interferência: i) promove alterações na permeabilidade da membrana causando desequilíbrios osmóticos que inibem o crescimento bacteriano e ii) promove a hidrólise dos compostos peptidoglicanos levando ao vazamento de eletrólitos intracelulares (GOY et al., 2009).

Neste mecanismo fica evidenciado que quanto maior o número de grupos amino protonados maior será a atividade antimicrobiana. O segundo mecanismo proposto é a interação da quitosana com o DNA microbiano, que leva à inibição da síntese do m-RNA. Esse mecanismo se dá pela penetração da quitosana no interior do microorganismo. Raafat et al. (2008) apontam que embora este seja um mecanismo possível, sua probabilidade de ocorrência é pequena.

Um terceiro mecanismo é baseado na capacidade de quelação de metais pelo polissacarídeos. As moléculas do polímero se entrelaçariam no entorno das bactérias, gerando uma barreira física para a penetração de nutrientes essenciais para o crescimento microbiano. Evidentemente, embora possível este não é um mecanismo determinante da quitosana em sua atividade antimicrobiana.

De forma similar se dá a ação contra fungos. Alguns polímeros com cargas são efetivos na inibição da germinação por esporos (EWEIS et al., 2006). A atividade antifúngica envolve morfogênese nas paredes celulares interferindo no crescimento das hifas de modo similar aos mecanismos observados para as bactérias (GOY et al., 2009).

Como ilustração, para simples acompanhamento da evolução da área infectada por fungos não classificados (predominantemente *Penicillium* e *Alternaria alternata*), tem-se a evidência do efeito protetor de revestimentos de quitosana a 2,0 g/L (Fig. 4). Esta figura apresenta o perfil cinético da evolução, na qual se observa uma redução significativa da taxa de proliferação, principalmente nos 4 primeiros dias de exposição aos fungos.

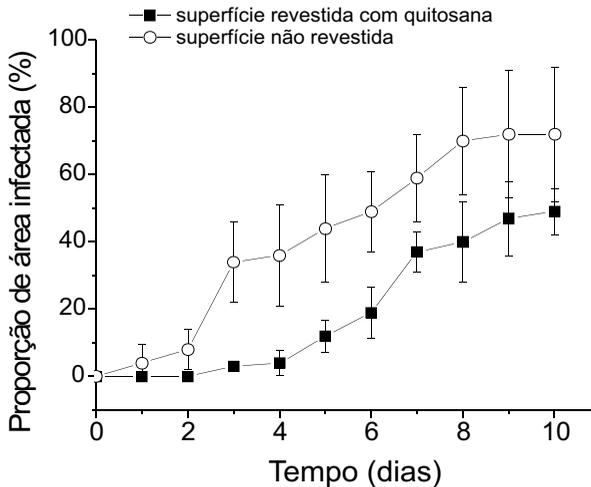


Fig. 4. Evolução de área infectada por *Penicillium* e *Alternaria alternata* sp ao longo de 10 dias, em superfície cortada, revestida e não revestida por quitosana, de acordo com avaliação por análise de imagens (ASSIS, 2008).

9. Considerações Finais

Filmes e coberturas comestíveis elaborados a partir de polissacarídeos ou proteínas podem satisfatoriamente ser empregados como revestimento protetor sobre frutos fatiados ou in natura. As mais importantes funções dessas coberturas são o controle sobre a transferência de massa, proteção mecânica durante o transporte e a preservação por um maior período o aspecto visual, gerando assim um apelo sensorial. De um modo geral, tanto filmes hidrofílicos quanto hidrofóbicos atuam razoavelmente na preservação de frutos fatiados, reduzindo sua desidratação e inibindo o ataque por microorganismos. Em alguns tipos de produtos, certamente o emprego de coberturas poderá potencialmente vir a substituir as embalagens comerciais ou reduzir o emprego de condições favoráveis de conservação como refrigeração ou atmosferas controladas, reduzindo os custos de preservação.

Referências

AHVAINEN, R. New approaches in improving the shelf life of minimally processed fruits and vegetables. **Trends in Food Science and Technology**, Cambridge, v. 7, n. 6, p. 179-187, 1996.

ARTÉS, F. Panoràmica actual de la Postcosecha Hortofrutícola y de los Productos Vegetales Mínimamente Procesados. In: CURSO INTERNACIONAL DE TECNOLOGIA POSTCOSECHA Y PROCESADO MÍNIMO HORTOFRUTICOLA, 2., 2008, Cartagena, Espanha. [Cartagena: UPCT, 2008].

ASSIS, O. B. G. Filmes Comestíveis: uma tecnologia emergente. **Food Ingredients**, São Paulo, p. 24-26, 2006.

ASSIS, O. B. G. The effect of chitosan as a fungistatic agent on cut apples. **Revista Iberoamericana de Tecnologia Postcosecha**, [S. l.], v. 9, n. 2, p. 148-152, 2008.

ASSIS, O. B. G.; SILVA, V. L. Caracterização Estrutural e da Capacidade de Absorção de Água em Filmes Finos de Quitosana Processados em Diversas Concentrações. **Polímeros**, São Carlos, v. 13, n. 4, p. 223-228, 2003.

ASSIS, O. B. G.; CAMPANA FILHO, S. P. Chitosan self-assembled Thin-film: Influence of Solution concentration on The Film roughness and thickness. In: **LATINAMERICAN SYMPOSIUM ON POLYMERS**, 8., 2002, Acapulco. [S. l.: s. N.], 2002. p. 599-600. Proceedings of SLAP' 2002.

ASSIS, O. B. G.; LEONI, A. M. Filmes comestíveis de quitosana: ação biofungicida sobre frutas fatiadas. **Biotecnologia ciência & desenvolvimento**, Brasília, DF, v. 6, n. 30, p. 33-38, 2003.

ASSIS, O. B. G.; BERNARDES-FILHO, R.; VIERA, D. C.; CAMPANA-FILHO, S. P. AFM Characterization of Chitosan Self-Assembled Films. **International Journal of Polymeric Materials**, New York, v. 51, n. 7, p. 633-638, 2002.

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

ASSIS, O. B. G.; PESSOA, J. D. C. Preparation of thin-film of Chitosan for use as edible coating to inhibit fungal growth on sliced fruits. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 7, n. 1, p. 17-22, 2004.

BALDWIN, E. A. Surface treatment and edible coatings in food preservation. In: RAHMAN, S. (Ed.). **Handbook of food preservation**. New York: Marcel Decker, 1999. p. 615-648.

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

BARBOSA-CÁNOVAS, G. V.; FERNÁNDEZ-MOLINA, J. J.; ALZAMORA, S. M.; TAPIA, M. S.; LÓPEZ-MALO, A.; CHANES, J. W. **Handling and Preservation of Fruits and Vegetables by Combined Methods for Rural Areas**. Rome: FAO, 2003. (Technical Manual FAO Agricultural Services Bulletin, 149). 106 p.

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

BENDER, R. J.; LUNARDI, R. Perdas qualitativas de maçãs cv Gala em armazenamento refrigerado. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Cruz das Almas, v. 23, n. 3, p. 563-567, 2001.

BETT, K. L.; INGRAM, D. A.; GRIMM, C. C.; LLOYD, S. W.; SPANIER, A. M.; MILLER, J. M.; GROSS, K. C.; BALDWIN, E. A.; VINYARD, B. T. Flavor of fresh-cut gala apples, in barrier film packaging as affected by storage time. **Journal of Food Quality**, Wastport, v. 24, n. 2, p. 141-156, 2001.

BOLLER, T. Ethylene in pathogenesis and disease resistance. In: MATTOO, A. K.; SUTTLE, J. C. (Ed.). **The plant hormone ethylene**. Boca Raton: CRC Press, 1991. p. 293-314.

BRAVIN, B.; PERESSINI, D.; SENSIDONI, A. Development and application of polysaccharide-lipid edible coating to extend shelf-life of dry bakery products. **Journal of food engineering**, Essex, v. 76, n. 3, p. 280-290, 2006.

BRITTO, D.; ASSIS, O. B. G. Synthesis and mechanical properties of quaternary salts of chitosan-based films for food application. **International Journal of Biological Macromolecules**, Guildford, v. 41, p. 198-203, 2007.

BRITTO, D.; CAMPANA FILHO, S. P.; ASSIS, O. B. G. Mechanical Properties of N,N,N-trimethylchitosan Chloride Films. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 15, n. 2, p. 129-132, 2005.

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

CLEMENTE, E. S. O. O mercado de vegetais minimamente processados. In: SEMINÁRIO SOBRE HORTALIÇAS MINIMAMENTE PROCESSADAS, 1999, Piracicaba. Piracicaba: ESALQ, 1999.

DESPOND, S.; ESPUCHE, E.; DOMARD, A. Water Sorption and Permeation in Chitosan Films: Relation between Gas Permeability and Relative Humidity. **Journal of Polymer Science**.: Part B: Polymer Physics, New York, v. 39, p. 3114-3127, 2001.

DEVLIEGHERE, F.; VERMEULEN, A.; DEBEVERE, J. Chitosan: antimicrobial activity, interactions with food components and applicability as a coating on fruit and vegetables. **Food Microbiology**, London, v. 421, p. 703-714, 2004.

EWEIS, M.; ELKHOLY, S. S.; ELSABEE, M. Z. Antifungal efficacy of chitosan and its thiourea derivatives upon the growth of some sugar-beet pathogens. **International journal of biological macromolecules**, Guildford, v. 38, p. 18, 2006.

FARES, C. B.; NANTES, J. F. D. Transações comerciais entre a indústria de vegetais minimamente processados e o setor varejista. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE ECONOMIA E GESTÃO DE REDES AGROALIMENTARES, 4., Ribeirão Preto, 2003. Ribeirão Preto: FEA/USP, 2003.

FORATO, L. A.; YUSHMANOV, V.; COLNAGO, L. A. The interaction of two prolamins with 1-13C oleic acid by 13C NMR. **Biochemistry**, Easton, v. 43, p. 7121-7126, 2004.

GOY, R. C.; BRITTO, D.; ASSIS, O. B. G. A Review of the Antimicrobial Activity of Chitosan. **Polímeros**, São Carlos, v. 19, n. 3, p. 241-247, 2009.

HARDENBURG, R. E. Wax and Related Coatings for Horticultural Products: a bibliography. **Agriculture Research Service Bulletin**, 51-15, Washington, DC, 1967.

HOFFMAN, H. I.; HAN, I.Y.; DAWSON, O. I. Antimicrobial effects of corn zein films impregnated with Nisin, Lauric acid and EDTA. **Journal of food Protection**, Des Moines, v. 64, n. 6, p. 885-889, 2001.

ITO, A.; SATO, M.; ANMA, T. Permeability of CO₂ through chitosan membrane swollen by water vapor in feed gas. **Die Angewandnte Makromolekulare Chemie**, [S. l.], n. 248, p. 85-94, 1997.

KESTER, J. J.; FENNEMA, O. R. Edible films and coatings: a review. **Food Technology**, Chicago, v. 42, p. 47-59, 1988.

LAKSMANA, F. L.; VAN VLIET, L. J.; KOK, P. J. A. H.; VROMANS, H.; FRIJLINK, H. W.; VAN DER VOORT MAARSCHALK, K. Quantitative Image Analysis for Evaluating the Coating Thickness and Pore Distribution in Coated Small Particles. **Pharmaceutical Research**, New York, v. 26, n. 4, p. 965-976, 2009.

LEE, L.; ARUL, J.; LENCKI, R.; CASTAIGNE, F. A review on modified atmosphere packaging and preservation of fresh fruits and vegetables: Physiological basis and practical aspects Part 1. **Packing Technology and Science**, [S. l.], n. 8, p. 315-331, 1995.

LIN, B-H. Fruit and Vegetable Consumption Looking Ahead to 2020. **Agriculture Information Bulletin**, 792-7, Washington DC, 2004.

LUPETTI, K. O.; CARVALHO, L. C.; MOURA, A. F. Image analysis in analytical chemistry: didactic and simple methodologies to understand and prevent the browning of vegetable tissues. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 3, p. 548-554, 2005.

MARTÍN-BELLOSO, O.; SOLIVA-FORTUNY, R. C.; BALDWIN, E. A. Conservación mediante recubrimientos comestibles. In: GONZÁLEZ-AGUILAR, et al. (Ed.). **Nuevas tecnologías de conservación: productos vegetales frescos cortados**. Guadajarara: Ciad, 2005. cap.15. p. 340-356.

MINIMAMENTE Processados ou “Picadinhos”. **Técnico em agropecuária**, Rio de Janeiro, 7 ago. 2008. Disponível em: < http://tecnicoemagropecuaria.blogspot.com/2008/08/mnimamente-processados-ou-picadinhos_1266.html>. Acesso em: 22 set. 2009.

MORETTI, C. L. (Ed.). **Manual de processamento mínimo de frutas e hortaliças**. Brasília, DF: Embrapa Hortaliças: Sebrae, 2007. 527 p.

NASSU, R. T.; LIMA, J. R.; SOUZA-FILHO, M.S. M. Consumer´s acceptance of fresh and combined methods processed melon, mango and cashew apple. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Cruz das Almas, v. 23, n. 3, p. 551-554, 2001.

OSTLER, A. H.; BRACKMANN, A. Condições de armazenamento refrigerado e atmosfera controlada para maçã (*Malus domestical*, Borkh) “Golden Delicious”. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Cruz das Almas, v. 21, n. 1st, p. 40-44, 1999.

PARK, H. J. Edible Coatings. In: ZEUTHEN, P.; BOGH-SORENSEN, L. (Ed.). **Food Preservation Techniques**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, 2003. p. 91.

POL, H.; DAWSON, P.; ACTON, J.; OGALE, A. Soy protein isolate/corn-zein laminated films: transport and mechanical properties. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 67, p. 212-217, 2002.

QI, L.; WU, T.; WATADA, A. E. Quality changes of fresh-cut honeydew melons during controlled atmosphere storage. **Journal of Food Quality**, Wastport, n. 22, p. 513-521, 1999.

RAAFAT, D.; VON BARGEN, K.; HAAS, A.; SAHL, H-G. Insights into the mode of action of chitosan as an antibacterial compound. **Appl. Environ. Microbiol.**, [S. l.], v. 74, p. 3764-3773, 2008.

SESSA, D. J.; ELLER, F. J.; PALMQUIST, D. E.; LAWTON, J. W. Improved methods for decolorizing corn zein. **Industrial Crops and Products**, [S. l.], v. 18, p. 55-65, 2003.

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

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

SOLIVA-FORTUNY, R. C.; MARTIN-BELLOSO, O. New advances in extending the shelf-life of fresh cut fruits: a review. **Trends in Food Science and Technology**, Cambridge, v. 14, p. 341-353, 2003.

SOLOMOS, T. Principles underlying modified atmosphere packaging. In: WILEY, R. C. (Ed.). **Minimally processed refrigerated fruits & vegetables**. New York: Chapman and Hall, 1997. p. 183-225.

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

WILEY, R. C. Métodos de conservación de las frutas y hortalizas mínimamente procesadas y refrigeradas. In: WILEY, R. C. (Ed.). **Frutas y hortalizas mínimamente procesadas y refrigeradas**. Zaragoza: Ed. Acribia, 1997. p. 65-129.

WORRELL, D. B.; CARRINGTON, C. M. S.; HUBER, D. J. The use of low temperature and coating to maintain storage quality of breadfruit, *Artocarpus altilis* (Parks.) Fosb. **Postharvest Biology and Technology**, Amsterdam, v. 25, n. 1, p. 33-40, 2002.

ZACARÍAS, L. Etileno. In: AZCÓN-BIETO, J.; TALÓN, M. (Ed.). **Fisiología y bioquímica vegetal**. [S. l.]: McGraw-Interamericana, 1993. p. 343-356.



Embrapa Instrumentação Agropecuária

**Ministério da
Agricultura, Pecuária
e Abastecimento**

