

## Capítulo 2

---

# Coberturas comestíveis sobre frutas e hortaliças: fundamentos e prática

Odílio B. G. Assis

Douglas de Britto

---

ing system  
ics, N 417, n 123

n Vegetables and  
1187-3192/2018

JAMS, G. R. E.  
rocess: Acta Mar

for Issue  
1042-7009

Cope

## 1. Introdução

Frutas e hortaliças consistem em organismos vivos sujeitos a processos metabólicos próprios e decorrentes de reações bioquímicas que resultam em alterações de cor, sabor, aroma e textura, aos quais damos o nome de maturação. A rapidez com que a maturação ocorre é específica de cada produto e a degradação das células, sua senescência, depende não somente das reações internas, mas sofre forte influência de fatores externos como manipulação, temperatura e umidade.

Os processos fisiológicos não podem ser interrompidos, contudo podem ser minimizados por procedimentos exógenos que retardam ou reduzam a intensidade de suas reações. A prática mais usualmente empregada na conservação de produtos de origem vegetal é o controle da temperatura, cuja condição ideal é que esta seja reduzida logo após a colheita e a cadeia do frio mantida até a comercialização e consumo. Contudo, a manutenção e o controle efetivo da temperatura em todas as etapas da cadeia não são, na prática, uma condição trivial –considerando-se que existem temperaturas apropriadas para a conservação de cada produto, demandando assim uma estrutura complexa para que estas condições sejam observadas.

Desta forma, tecnologias alternativas e de baixo custo têm sido pesquisadas com o intuito de minimizar os processos de maturação e principalmente reduzir as perdas pós-colheita de frutas e hortaliças. Entre as possibilidades existentes, o uso de coberturas comestíveis protetoras tem sido empregado com sucesso como um procedimento auxiliar na redução dos processos metabólicos e no aumento da vida de prateleira. Os revestimentos comestíveis não têm como objetivo substituir o uso dos materiais convencionais de embalagens ou mesmo eliminar o emprego da cadeia do frio, mas sim o de apresentar uma atuação funcional e coadjuvante que contribua para a preservação da textura e na manutenção do valor nutricional, reduzindo as trocas gasosas superficiais e a perda ou ganho excessivo de água.

As coberturas protetoras ditas ‘comestíveis’ consistem em membranas ou películas de base biopoli-mérica aplicadas ou, mais comumente, formadas diretamente sobre a superfície das frutas. Essas coberturas são normalmente imperceptíveis a olho nu e apresentam características estruturais que são dependentes da solução filmogênica empregada. Por, a princípio, envolverem o produto em toda sua superfície, essas coberturas promovem alterações nas trocas com o ambiente (permeação) e, por conseguinte, na composição gasosa interna, sendo consideradas por alguns autores como embalagens de atmosfera modificada (PARK, 2005; TURHAN, 2010).

Como estas coberturas passam a fazer parte do alimento a ser consumido, os materiais empregados em sua formação devem ser selecionados entre aqueles considerados como GRAS (*Generally Recognized as Safe*), ou seja, serem atóxicos e seguros para o uso em alimentos e ao consumo direto (FDA, 2013). No Brasil, os materiais empregados para este fim são classificados pela ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) dentro de sua “Lista Positiva”, a qual relaciona os materiais apropriados ao contato com alimentos (ANVISA, 2014)<sup>1</sup>. Cabe ressaltar que essas coberturas têm sido com frequência denominadas erroneamente de “biofilmes” (termo totalmente inapropriado a este tipo de material ou aplicação<sup>2</sup>).

## 2. Tipos de coberturas

Diversos são os materiais que podem ser empregados na formação das coberturas e revestimentos comestíveis. Estes consistem essencialmente de polímeros ou compostos de origem animal ou vegetal, aplicados de forma isolada ou pela combinação de ambos. Polissacarídeos, ceras (lipídios) e proteínas são os mais empregados e a escolha, como veremos, depende fundamentalmente das características do produto a ser revestido e do principal objetivo almejado com a cobertura formada.

<sup>1</sup> Para o Mercosul, adotou-se o Regulamento técnico Mercosul sobre preparados formadores de película a base de polímeros e/ou resinas destinados ao revestimento de alimentos. MERCOSUL/GMC/RES. N° 55/99.

<sup>2</sup> “Biofilme” é um termo consolidado em biologia e em ciências hídricas, de uso específico para a designação de colônias de bactérias imobilizadas sobre uma superfície sólida. São estruturas vivas organizadas, embebidas em matrizes poliméricas e dinâmicas, ou seja, apresentam alterações como crescimento ao longo do tempo.

Na literatura científica existe a tendência atual de classificar os materiais para revestimentos em duas amplas categorias: hidrofóbicos e hidrofílicos que podem ser genericamente definidos como (ASSIS; BRITTO, 2014):

- **Hidrofílicos:** são os materiais com estruturas nas quais predominam grupos amino ou hidroxilas e carboxilas ( $\text{OH}$ ,  $\text{COO}^-$ ,  $\text{NH}_3^+$ ), ou funcionalidades caracterizadas por ligações covalentes polares. Nestes grupos as cadeias carbônicas se consolidam por interações entre espécies com eletronegatividades diferentes, configurando sítios parcialmente carregados positivamente e regiões carregadas negativamente, favorecendo uma distribuição espacialmente assimétrica de cargas. Esta configuração gera um rearranjo de moléculas polares, principalmente de água, em torno desses sítios (solvatação) caracterizando a hidrofiliidade (afinidade por água). Alguns exemplos de materiais hidrofílicos são os polissacarídeos como celulose, quitina, gomas (arábica, xantana, guar), pectina, amido e polissacarídeos polieletrólitos como a carboximetilcelulose, a quitosana, o alginato etc. Normalmente os materiais hidrofílicos são solúveis em soluções aquosas neutras ou levemente ácidas ou alcalinas. Apresentam uma melhor dispersão no soluto e a formação de coberturas mais homogêneas.

- **Hidrofóbicos:** são aqueles materiais constituídos por moléculas nas quais predominam ligações que tendem a formarem estruturas ou grupos eletricamente neutros, isto é, não configuram regiões ou sítios polares definidos. Na presença de água esses materiais tendem a se aglomerarem e excluírem as moléculas polares de sua redondeza. Incluem nesta categoria grupos alquilas ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ , etc), anéis aromáticos, proteínas com predominância de aminoácidos apolares (glicina, alanina, leucina, valina, etc.), óleos e ácidos graxos em que predominam substituintes de cadeia alifática, parafinas e álcoois de cadeia longa. Para esta classe de materiais os solventes adequados devem ser também apolares (hidrocarbonetos em geral) como o álcool, a acetona e o hexano.

As coberturas a base de materiais hidrofílicos são mais indicadas para superfícies fatiadas ou para o revestimento de frutas com aspectos brilhantes. Essas coberturas, por terem uma maior afinidade por água, mantém por um maior período a superfície hidratada e com aspecto brilhante. As formulações hidrofóbicas, por sua vez, são indicadas para o revestimento de frutas que tenham alta taxa de transpiração, nas quais a degradação ocorre essencialmente por perda de água levando a uma rápida desidratação e alteração do aspecto superficial. Embora de um modo geral as coberturas hidrofóbicas sejam mais foscas, estas reduzem significativamente a permeabilidade ao vapor de água, sendo efetivas na redução de perda de massa e conservação da firmeza.

Essas indicações, contudo, são bastante genéricas e servem apenas como um indicativo inicial para a escolha do material. Na prática, demais aspectos, tanto da estrutura polimérica quanto das frutas a serem revestidas, devem ser avaliados para que a seleção de uma formulação tenha um resultado final satisfatório.

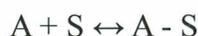
## 2.1. Formação da cobertura ou filme superficial

Uma solução ou formulação filmogênica consiste em uma emulsão (uma fase com características coloidais, normalmente moléculas poliméricas) dispersa em um meio contínuo (água ou solvente ácido ou alcalino) formando uma mistura estável (sistema coloidal binário). Particularmente em polímeros de origem natural (biopolímeros), a massa molar polimérica e o solvente empregado têm papéis fundamentais na homogeneidade da dispersão e na elaboração das formulações (SEMENOVA; DICKINSON, 2010). Tem-se como referência geral que cadeias poliméricas maiores que 1000 nm geralmente são instáveis e passíveis de sedimentação, enquanto estruturas menores que 50 nm apresentam dispersões estáveis, favorecendo a formação de filmes homogêneos (DELPECH et al., 1996).

Ao imergir uma fruta em uma solução filmogênica polimérica, estabelece-se uma atração entre as espécies em solução a superfície sólida imersa. Ao depositarem sobre a superfície (epicarpo para os frutos intactos ou no pericarpo nos fatiados), há o estabelecimento de ligações inter e intramoleculares, fracas e

fortes. A cinética que rege esse tipo de deposição é dependente de diversos fatores além do solvente e da massa molar, tendo também papel importante a agitação do meio, temperatura, concentração e o pH da solução (COOPER; BAMFORD; TSURUTA, 1995).

Diversos modelos têm sido propostos para a deposição de estruturas poliméricas dispersas sobre as interfaces sólidas e subsequente formação de filmes. Nesses modelos, as características do “absorvente” (em nosso caso a casca ou pericarpo) e do “absorbato” (compostos diluídos na solução filmogênica) são as que definem que tipo de mecanismo predominará (MYERS, 1991; PARIÁ; KHILAR, 2004). Esses mecanismos são descritos através de modelos matemáticos, muitas vezes complexos, que levam em consideração princípios físico-químicos, como o deslocamento de uma certa quantidade de carga ou massa por interação de grupos similares (hidrofóbicos ou hidrofílicos) até o estabelecimento do equilíbrio entre as espécies. Este equilíbrio é atingido quando todos os sítios de interação da superfície sólida são ocupados pelas espécies em solução, expressos através da equação de Langmuir, na forma simplificada, como (BUTT; GRAF; KAPPL, 2006):



Sendo A o absorbato, S a superfície e A – S o par ligado. O equilíbrio é então definido através da relação:

$$k_{eq} = \frac{[A-S]}{[A][S]}$$

Sendo  $k_{eq}$  a constante de equilíbrio.

Do ponto de vista termodinâmico dizemos que há uma redução da entalpia do sistema<sup>3</sup>, ou seja, ao ligarem aos sítios na superfície, as cadeias poliméricas, antes em movimento no meio solvente, são imobilizadas. Isso gera uma redução do número de espécies em movimento no absorbato e dos grupos eletricamente carregados presentes na superfície absorvente, levando a uma redução da energia global do sistema e, por conseguinte, na desordem (entropia). Essa variação pode ser expressa, com base no trabalho de Painter, Graf e Coleman (1991), como:

$$\Delta H = n_A (p_{AS} - p_{AA}) h_A + n_S (p_{SS} - p_{AS}) h_S + RT(V_{AA} / V_{AS})$$

Sendo  $\Delta H$  a variação da entalpia,  $n_A$  o número de moles do absorbato,  $p_{AS}$  a fração de espécies do absorbato (A) ligadas à superfície (S). Há a entalpia da solução,  $n_S$  o número de sítios de interação disponíveis na superfície,  $h_s$  a entalpia relativa ao absorvente, R a constante universal dos gases, T a temperatura e  $V_{AA}$  e  $V_{AS}$  o volume molar inicial antes e após (AS) a deposição das espécies.

A variação da entalpia que ocorre na formação de uma cobertura é menor que zero ( $\Delta H < 0$ ), indicando a perda de energia decorrente da interrupção dos movimentos das moléculas quando imobilizadas sobre a superfície, tendendo assim ao final, para a formação da cobertura em estágio de equilíbrio energético segundo a relação:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Sendo G a energia livre total do sistema (Gibbs) que expressa o balanço entre a variação entálpica e a variação da entropia  $\Delta S$  em uma dada temperatura T. Assim, se a variação da energia ( $\Delta G$ ) for negativa a deposição dos polímeros ocorre espontaneamente; se positiva a reação é induzida. Quando  $\Delta G$  atinge

<sup>3</sup> Por entalpia (H) entende-se uma grandeza física que indica o conjunto de energias de um sistema. A variação da entalpia  $\Delta H = H_f - H_i$  (energia no estado final menos inicial) refere-se, genericamente, à variação da energia decorrente das interações ou reações envolvidas no processo.

zero, a reação está no equilíbrio e todas as interações possíveis entre adsorvente e adsorbato já ocorreram. Estas considerações, como veremos, são fundamentais para o entendimento dos mecanismos de deposição e diretamente implicam no tempo de imersão de um fruto para que se dê o completo revestimento.

A cinética de absorção tem também forte dependência da natureza elétrica do adsorbato e da superfície adsorvente. Se estes tiverem em solução cargas opostas e predominar a atração eletrostática, a absorção será rápida atingindo em curto espaço de tempo um equilíbrio da fração de material depositado (PARIA; KHILAR, 2004).

De um modo geral, podemos listar cinco tipos de interações possíveis que ocorrem ao mergulhar uma fruta em uma solução de polímeros dissolvidos (ASSIS; BRITTO, 2014):

a) Interação por forças dispersivas: se dá pela formação de dipolo induzido por aproximação molecular. A interação é de curto alcance entre moléculas de adsorbato e adsorvente cuja atração ocorre via forças intermoleculares fracas como as de London-van der Waals. São interações fracas e instáveis, fortemente dependentes da distância entre as moléculas (energias médias envolvidas de 0,01 a 0.5 kcal/mol).

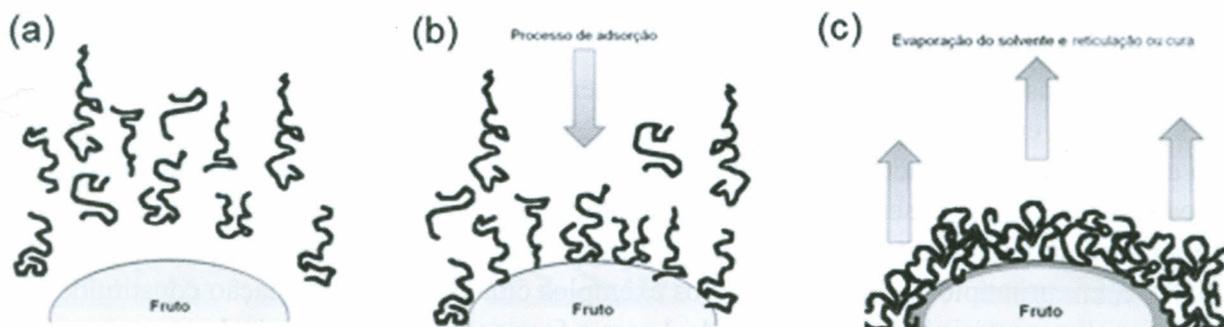
b) Ligação de hidrogênio: interação que ocorre entre adsorvente e adsorbato, predominante em superfícies hidrofílicas ou materiais constituídos por alta densidade de grupos polares como, por exemplo, hidroxilas (-OH), aminas (-NH<sub>2</sub>) e carboxilas (-COOH). São da ordem de 10 vezes mais intensas que as interações por forças dispersivas, sendo as primeiras a ocorrer em sistemas heterogêneos (energias médias envolvidas de 2 a 5 kcal/mol).

c) Interação hidrofóbica: ocorre por atração entre grupos apolares das moléculas em ambiente aquoso e as terminações hidrofóbicas presentes na superfície sólida. É muito comum em proteínas, principalmente entre aminoácidos apolares, normalmente caracterizados por grupos nos quais predominam ligações entre átomos de carbono em que não há praticamente diferença de eletronegatividade (ex: C-C, C=C, C≡C e C-H). As interações entre materiais hidrofóbicos são em geral mais fortes que as ligações de hidrogênio e caracterizadas por alta adesividade (energias médias da ordem de 10 kcal/mol).

d) Polarização de elétrons  $\pi$ : ocorre quando o adsorbato contém um núcleo aromático e a superfície possui sítios carregados positivamente. Ligações fracas e de baixa ocorrência em sistemas orgânicos (energias envolvidas de 0,01 a 2 kcal/mol).

e) Interação eletrostática: ocorre entre as espécies iônicas com cargas opostas (entre cátions e ânions). É frequente em sistemas poliméricos em solução, principalmente aqueles com caráter polieletrólítico compostos por grupos salinos aniônicos (-COO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>) ou grupos salinos catiônicos (-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>) ou em moléculas que apresentam momento de dipolo permanente. As interações eletrostáticas podem incluir dois tipos de ligações: íon-dipolo e dipolo-dipolo e podem ser de caráter atrativo ou repulsivo. A força da interação depende da densidade de cargas e é inversamente proporcional a distância entre as espécies de cargas opostas. As interações eletrostáticas, assim como as interações hidrofóbicas regem os processos de fisissorção (ausência de ligações químicas) ou de quimissorção (interações fortes formadoras de ligações covalentes com a superfície) e são as principais ligações que estabelecem a integridade das coberturas formadas (energias médias envolvidas de 1 a 30 kcal/mol, na formação de ligações covalentes podem atingir 170 kcal/mol).

Na formação de uma cobertura todos os tipos de interações podem ocorrer simultaneamente e em intensidades variadas, embora em função das características dos materiais em solução e da superfície, há sempre a predominância de um mecanismo. Podemos generalizar a formação do recobrimento segundo a sequência ilustrativa da Figura 1.



**Figura 1.** Sequência ilustrativa da formação de uma cobertura comestível. Em (a) temos a imersão do fruto em solução filmogênica (polímeros em solução). Em (b) ocorre a atração entre o adsorvato (composto diluído na solução filmogênica) e o adsorvente (casca) por um dos possíveis mecanismos apresentados. Após a consolidação das interações (ancoramento e acomodação das moléculas poliméricas), o fruto é removido da solução e por meio da evaporação do solvente ocorre a reticulação do polímero configurando a formação da cobertura (c) (ASSIS; BRITTO, 2014).

Esta é uma ilustração genérica, sem considerar criteriosamente as forças envolvidas na deposição. Interações intermoleculares em solução também ocorrem, fazendo com que em alguns casos seja necessário o uso de surfactantes associados ao solvente para garantir uma melhor dispersão do material polimérico (KWAK, 1998).

## 2.2. Características superficiais das frutas

Uma fruta apresenta basicamente três camadas distintas: o endocarpo, que constitui a porção mais interna e que geralmente envolve as sementes; o mesocarpo, caracterizado por uma camada intermediária, carnosa, que tem a função de armazenar substâncias de reserva, também designada como polpa; e o epicarpo ou exocarpo, que consiste em uma película externa membranácea popularmente denominada casca. Em alguns frutos, o exocarpo por ser muito fibroso e de baixa digestibilidade e, por isso, não sendo adequado ao consumo. Nas frutas com cascas mais delgadas e de baixo teor de fibras, normalmente a casca constitui-se em porção comestível, sendo estas apropriadas à aplicação das coberturas protetoras.

O exocarpo comestível é normalmente rico em flavonoides, compostos fenólicos carotenos e demais pigmentos (SALUNKHE; BOLIN; REDDY, 1991), sendo recoberto por uma película constituída de material lipídico em forma de camadas. Essa cobertura lipídica, designada de cera epicuticular ou cutina, tem como composição uma mistura complexa de diferentes ésteres de ácidos graxos e álcoois de cadeias longas associados a ácidos graxos e alcanos com forte caráter hidrofóbico, que tem a função de proteger as células epidérmicas (CHITARRA; CHITARRA, 2005).

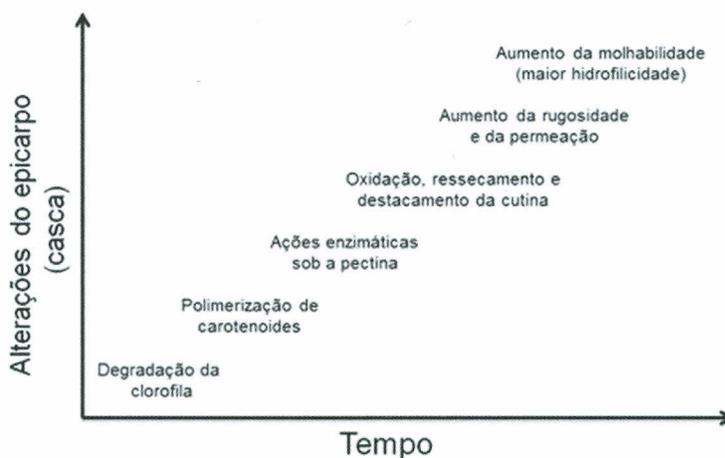
Embora formado por múltiplas camadas de composições variadas, o exocarpo não é totalmente impermeável. Em função de suas características estruturais encontramos a presença de microporos que tornam acessíveis a passagem de gases e solutos caracterizando assim a respiração e transpiração e, em alguns frutos, aberturas com formatos irregulares de maiores dimensões, como estômatos e lenticelas, que permitem uma maior troca com o ambiente.

O grau de hidrofobicidade de uma casca pode ser avaliado por técnicas específicas como a medida da molhabilidade definida pelo ângulo que faz uma gota de água em contato com a superfície. Arbitrariamente, considera-se uma superfície hidrofílica quando  $0^\circ < \theta < 90^\circ$ , e hidrofóbica quando  $90^\circ < \theta < 180^\circ$ , sendo  $\theta$  o ângulo que a gota d'água faz com a superfície. Contudo a caracterização da hidrofobicidade justifica-se mais pela comparação entre os ângulos nas diversas superfícies do que em seu valor absoluto. Em análises preliminares realizadas na Embrapa sobre algumas frutas climatéricas observou-se, por exemplo,

que após a colheita a pera apresenta uma superfície com grau de hidrofobicidade superior à maçã, que é mais hidrofóbica, por sua vez, que a goiaba.

Como na deposição as forças envolvidas nas interações hidrofóbicas são da ordem de 6 a 8 vezes superiores às forças entre dipolos em meio aquoso (KEATS, 2000), temos assim uma maior afinidade de interação entre pares com características similares. Ou seja, um material polimérico em solução com características hidrofóbicas apresenta forte afinidade com uma superfície hidrofóbica (apolar), assim como um material predominantemente hidrofílico adere melhor sobre uma superfície hidrofílica (polar). Desta forma pode-se, em princípio, indicar que para os exemplos citados, uma formulação constituída pela dispersão de um polímero mais hidrofóbico é o ideal para a formação de coberturas sobre peras, um material intermediário sobre as maçãs e um mais hidrofílico sobre as goiabas.

Contudo, deve-se ter em mente que as características superficiais de uma fruta mudam significativamente ao longo do tempo. Diversas alterações físico-químicas ocorrem durante o amadurecimento como a degradação da clorofila, a polimerização dos carotenóides ou mudanças de textura decorrentes da oxidação, ressecamento e destacamento da cutina alterando a composição, porosidade e rugosidade da casca. De uma forma geral, as características de molhabilidade da casca alteram para uma tendência mais hidrofílica ao longo do tempo o que pode influenciar na escolha do material adequado ao revestimento. As principais alterações na superfície de uma fruta, que ocorrem ao longo da maturação, estão resumidas na Figura 2.



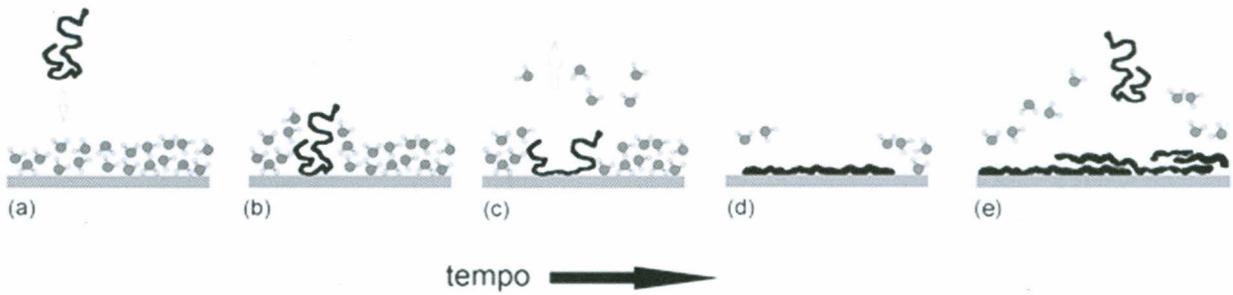
**Figura 2.** Principais alterações que ocorrem na superfície (casca) de uma fruta ao longo do tempo de maturação.  
Fonte: Odílio B. G. Assis.

No caso da formação de coberturas com predomínio de interações hidrofóbicas, o mecanismo de deposição é regido essencialmente por “forças entrópicas”. O que pode ser entendido, de forma simplificada, como um aumento da desorganização, ou da entropia, decorrente do deslocamento das moléculas dispersas no absorvente em direção aos sítios hidrofóbicos presentes no absorvato (superfície) (HERZFELD; OLBRIS, 2002).

Assim, podemos detalhar o modelo de formação da cobertura, apresentado na Figura 1, por interação hidrofóbica ou iônica na qual temos inicialmente um “ancoramento” da espécie polimérica sobre a superfície (casca), seguido por uma acomodação ou conformação da cadeia. Neste processo temos uma competição pelos sítios superficiais entre moléculas de água e os grupos interativos do polímero (Figura 3).

A conformação gera uma desidratação superficial que favorece o estabelecimento de ligações covalentes dos polímeros com a superfície da fruta e posterior entrecruzamento entre as cadeias poliméricas. Por este processo não ser dependente da apenas da concentração, a deposição de espécies

poliméricas dispersas em solução sobre uma superfície sólida não segue necessariamente uma cinética de primeira ordem<sup>4</sup>.



**Figura 3.** Modelo idealizado de deposição e conformação de cadeias poliméricas sobre a casca de uma fruta: em (a) ocorre a atracção inicial para a superfície por algum mecanismo predominante; em (b) a molécula encontra um ponto de afinidade estabelecendo um “ancoramento”. A partir da atracção pelos demais sítios receptores o polímero tende a se acomodar sobre a superfície ligando-se a grupos específicos gerando uma desidratação local (c). A conformação leva a um aumento da área de contato(d) facilitando o entrecruzamento entre as cadeias subjacentes (e).

Fonte: Adaptado de Assis e Brito (2014).

Processos como esses, de formação de filmes por deposição polimérica, têm recebido o nome científico de **automontagem** como tradução livre do inglês “self-assembly”, e diversos modelos matemáticos tentam descrever os mecanismos que ocorrem em um processo de automontagem (PATERNO; MATTO-SO; OLIVEIRA, 2001; PELESKO, 2007).

Vale a pena salientar, a automontagem é sensível às alterações de temperatura. Do ponto de vista termodinâmico, um leve aumento da temperatura eleva a energia cinética média das moléculas interagentes, aumentando a probabilidade das cadeias entrarem em contato com o substrato ou formar agregados em solução. Demais fatores como concentração, pressão parcial, aumento da área de contato e constante dielétrica do meio devem ser levados em consideração para uma análise rigorosa.

Outro aspecto que merece atenção é que a deposição continuada de cadeias de uma mesma espécie está associada à concentração relativa de cargas presentes nas espécies em meio solúvel ( $C$ ) com relação à densidade de cargas opostas presentes no material depositado em relação a uma concentração de referência ( $C_0$ ) na temperatura  $T$ , ou seja:

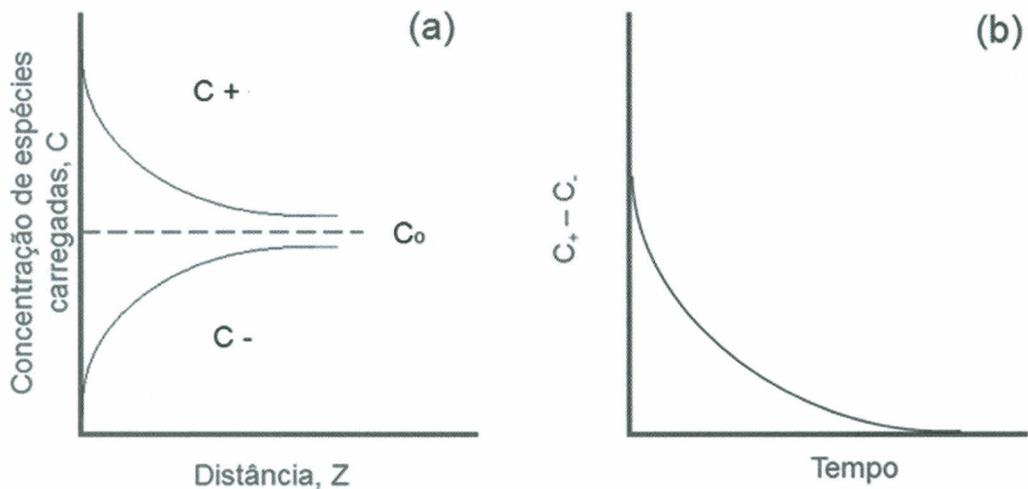
$$C = C_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right)$$

O equilíbrio, ou interrupção da deposição, ocorre quando o número de sítios ou cargas disponíveis à interação tende a zero, ou seja, quando as energias livres se igualam:

$$C_{+c} = C_0 \left[ \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) - \exp\left(+\frac{\Delta G}{kT}\right) \right]$$

Estas condições de equilíbrio são melhores visualizadas nos gráficos da Figura 4.

<sup>4</sup> A ordem de uma reação ou processamento indica a dependência que existe entre a concentração do reagente e a velocidade na qual se dá a reação. Uma cinética de primeira ordem indica que ao duplicar a concentração de reagentes em solução, a velocidade de interação também será duplicada.



**Figura 4.** A concentração de cargas e, por conseguinte, a de material depositado tende a zero com a distância (a) e com o tempo de imersão (b).

Autor: Odílio B. G. Assis.

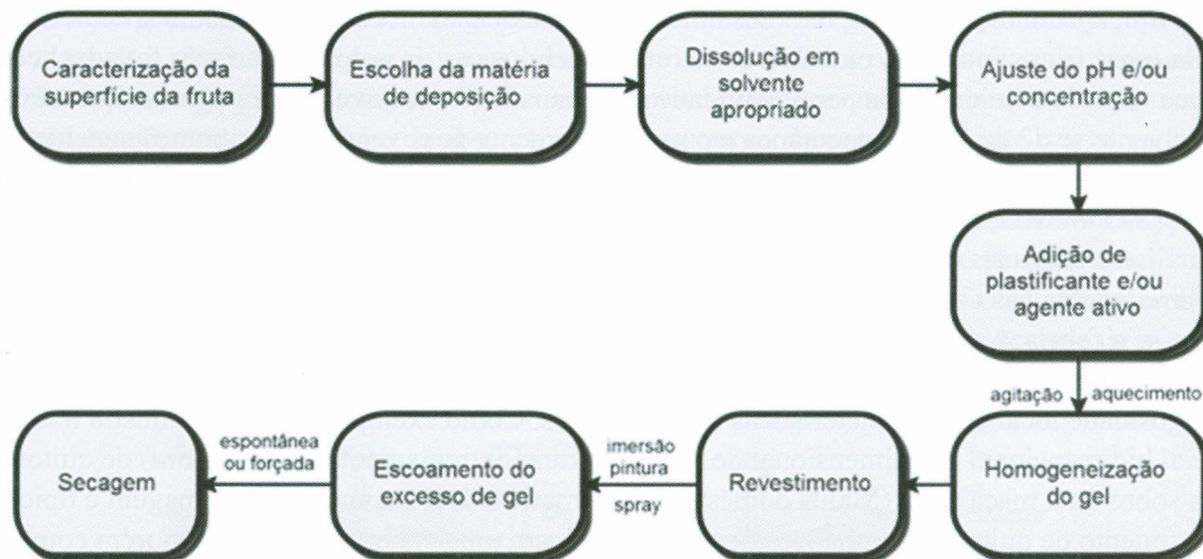
Estas relações físico-químicas têm consequência direta na prática da formação de coberturas. Primeiramente tem-se que a interrupção da deposição ocorrerá quando a densidade de cargas na superfície ou no material depositado se anularem, o que acontecerá quando todos os sítios de interação estiverem ocupados. Isto implica que após um determinado tempo não haverá mais material depositado, ou seja, um maior tempo de imersão não resultará em aumento na espessura do filme. Em segundo lugar, fica evidente que os polieletrólitos com alta densidade de cargas depositam mais rapidamente e em maior volume, o que gerará coberturas mais compactas e espessas.

O tempo de imersão para um completo revestimento é assim fortemente dependente da concentração e das cargas presentes nos polímeros em solução, podendo este variar de alguns segundos a minutos. Na literatura, a grande maioria dos revestimentos obtidos tem por base concentrações poliméricas que variam de 1 a 10g/L e tempos variando de 3 segundos a 3 minutos de imersão (ASSIS; BRITTO, 2014).

### 2.3. Modos de aplicação das coberturas

A imersão é a técnica mais comum e que tem se mostrado mais eficiente na formação de coberturas contínuas e homogêneas. O uso de pincel (CHLEBOWSKA-SMIGIEL; GNIEWOSZ; SWINCZAK, 2007; HARALAMPU, 1990) e o de spray também têm sido utilizados em alguns casos (ANDRADE; SKURTYS; OSORIO, 2012), mas a imersão é o procedimento que garante que toda a superfície entre em contato com a solução filmogênica e uma leve agitação permite o desprendimento de bolhas da superfície possibilitando uma deposição mais efetiva. O modo de deposição depende, como comentado, de diversos fatores relativos às espécies em solução e das características dos frutos a serem conservados. Uma sequência lógica de formação de cobertura pode ser resumida segundo o esquema ilustrativo da Figura 5.

Cabe salientar que para alguns materiais, como as proteínas, as coberturas formadas são extremamente frágeis e de baixa aderência. Para estas formulações a adição de pequenas frações de plastificantes é indicada para conferir uma maior plasticidade e adesão. Como a fruta é um órgão vivo, e ao longo do armazenamento passa por processos fisiológicos que geram pequenas alterações de volume e textura, as coberturas devem apresentar uma flexibilidade mínima. Porém o suficiente para acompanhar essas pequenas alterações ao longo do tempo sem geração de danos estruturais como trincas ou destacamento. Os plastificantes empregados devem ser de grau alimentício sendo tipicamente os polióis como o glicerol, o polietilenoglicol e o sorbitol. Ácidos carboxílicos como ômega 3; ômega 6 e o ácido oléico também têm sido empregados com sucesso como plastificantes na formação de coberturas comestíveis (ROJAS-GRAU et al., 2007; SCRAMIN et al., 2011).



**Figura 5.** Sequência prática indicativa das etapas empregadas na formação de cobertura comestível sobre frutas  
Fonte: Assis e Britto (2014).

A adição de plastificante, contudo, deve ser feita com parcimônia considerando que sua presença na matriz polimérica não altera somente as características mecânicas, mas interfere na molhabilidade, reduz o efeito de barreira (eleva a permeação) e altera as características organolépticas, principalmente o sabor.

Os plastificantes são constituídos de pequenas moléculas que se ligam às cadeias poliméricas reduzindo as interações entre elas após a evaporação do solvente. O enfraquecimento das interações intercadeias facilita seus movimentos relativos conferindo uma maior plasticidade ao filme formado. Contudo, com o aumento da concentração de plastificante o espaço entre as cadeias tende a aumentar, o que facilita a difusão de gases e vapores (BANKER, 1966; SCRAMIN et al., 2011). Uma maior penetração de moléculas de água para o interior da cobertura pode gerar a solvatação de certas cadeias ou de sítios polares levando a um intumescimento da matriz que, por sua vez, causa uma redução da aderência e enfraquecimento das características estruturais. Este efeito pode facilitar a proliferação de fungos e a penetração de micro-organismos para o interior da fruta. Assim, elevadas adições de plastificantes devem ser evitadas, pois, muitas vezes, inviabilizam o objetivo do emprego da formulação como formadora de cobertura protetora.

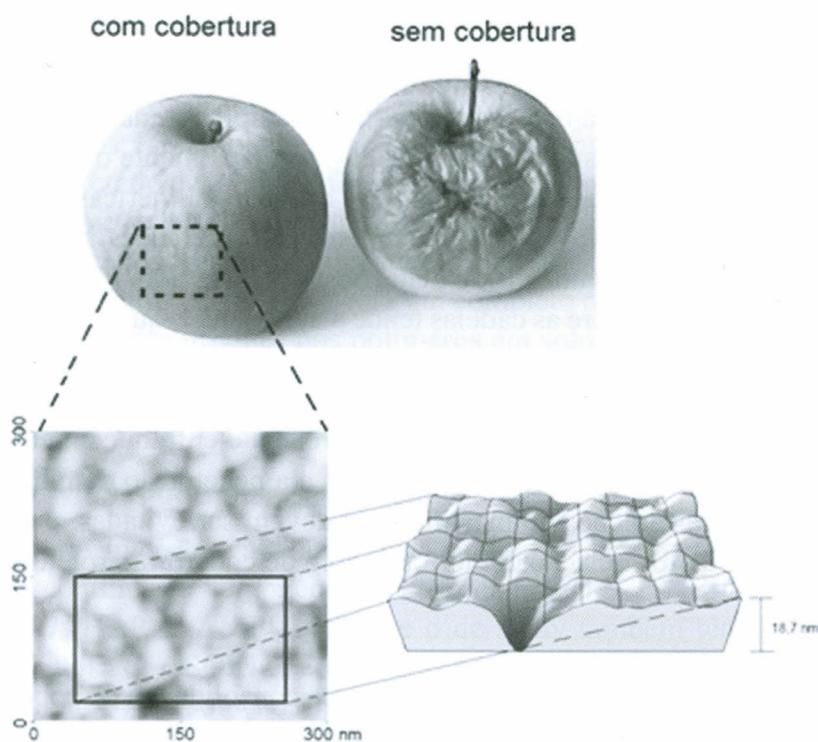
#### 2.4. Características da cobertura formada

Encerrada a etapa de deposição, a fruta é removida do meio filmogênico e a consolidação da cobertura, como uma membrana rígida, ocorre durante a evaporação do solvente. Ao longo da evaporação há a conformação e o rearranjo das cadeias poliméricas depositadas, processo que denominamos “cura”. Na cura temos a etapa de gelificação na qual a deposição passa de um líquido viscoso a um gel elástico. Após a gelificação, a cinética segue lentamente decorrente da redução da taxa de evaporação contínua do solvente (MANSON; SPERLING, 1976).

Durante o processo de cura é estabelecida a formação de ligações primárias (covalentes e iônicas) e secundárias (atração eletrostática de dipolos e formação de ligações de hidrogênio) entre as cadeias poliméricas estabelecendo uma matriz consistente e reticulada. A reticulação se dá pelo entrecruzamento das cadeias laterais provocando um aumento da resistência mecânica e térmica, além da estabilidade química da matriz.

Por fim, em condições ideais, teremos uma membrana delgada fortemente reticulada e aderida sobre a cutícula (para frutos intactos), ou sobre as estruturas celulósicas da polpa (para faces fatiadas) configurando uma camada adicional e de permeabilidade diferenciada. É desejável neste processo que a evaporação do solvente se dê de forma espontânea e o mais lentamente possível. Uma evaporação acelerada leva a formação de bolhas resultando muitas vezes em uma cobertura porosa e com propriedades de barreira reduzidas (STEWART; HEARN; WILKINSON, 2000).

Análises realizadas na unidade da Embrapa Instrumentação por Microscopia de Força Atômica (AFM) diretamente nas coberturas revelaram que para a maioria das deposições com evaporação espontânea tem-se a formação de uma matriz de baixa porosidade, com superfície exterior ondulada. A espessura do filme formado varia de alguns nanômetros a dezenas de microns dependendo da região depositada, da rugosidade local e das características dos polímeros. Como exemplo, a Figura 6 ilustra o aspecto superficial bidimensional e tridimensional de uma cobertura extremamente fina ( $\sim 20$  nm) de quitosana formada sobre uma maçã Gala (*Malus doméstica*) por imersão de 5 segundos. Essa imagem é típica de um revestimento de quitosana, e análises detalhadas indicam uma cobertura contínua, porém com poros com diâmetro médio próximo a 12 nm (ASSIS; BRITTO, 2011).



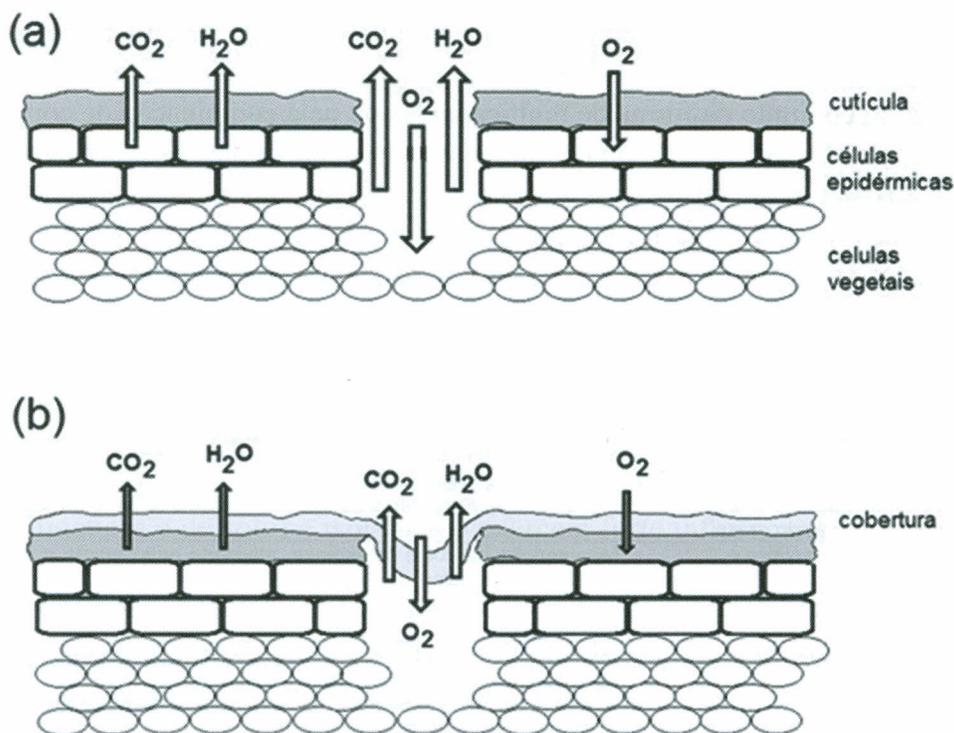
**Figura 6.** Superfície de uma cobertura comestível de quitosana na concentração de  $2,0 \text{ gL}^{-1}$  vista superior e projeção 3D da região assinalada, segundo análise por microscopia de força atômica. Nota-se a presença de poros e uma topografia ondulada na escala manométrica.

Fonte: Adaptado de Assis e Britto (2014).

Poros com dimensões manométricas são desejáveis na preservação de alguns produtos. Embora a cobertura atue na redução das trocas gasosas, poros nas dimensões nanométricas permitem a passagem reduzida de oxigênio garantindo uma respiração aeróbica mínima (SALUNKHE; BOLIN; REDDY, 1991). Um bloqueio total da permeação de oxigênio levaria a uma respiração anaeróbica, o que resultaria em um processo de fermentação interna com alterações significativas de aroma e sabor em curto espaço de tempo.

É importante salientar que quando uma fruta é colhida há uma interrupção no equilíbrio fisiológico original. Nesta nova condição, as células internas não são mais renovadas e há uma mudança do padrão de atividade respiratória. Para as frutas com características climatéricas, além de um período de acentuado aumento na taxa de respiração, há também a geração autocatalítica de etileno ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) o que provoca uma aceleração metabólica levando a fruta a uma gradual senescência.

Os tecidos do epicarpo são semipermeáveis e limitam a difusão gasosa do exterior para o interior da fruta e vice-versa, fazendo com que as trocas ocorram preferencialmente pelos poros e aberturas como estômatos, lenticelas, regiões de rompimento peduncular e principalmente em ferimentos na epiderme. Como a respiração é um processo resultante da absorção de  $O_2$  (que promove a decomposição oxidativa dos carboidratos internos em  $CO_2$ ,  $H_2O$  e açúcares), o revestimento tem um papel relevante no processo anaeróbico. O filme formado, além de reduzir a permeação dos tecidos intactos, promove o preenchimento parcial das aberturas ou ferimentos do tecido dermal reduzindo a transferência de umidade (transpiração) e as trocas gasosas (respiração) (Figura 7). A redução da permeação de  $O_2$  para o interior da fruta também acarretará em uma redução na síntese do etileno (WATADA; QI, 1999), minimizando assim a velocidade da maturação.



**Figura 7.** Figura ilustrativa da ação de uma cobertura sobre um poro, ferimento (ou estômato), gerando um preenchimento parcial e conseqüente redução da permeação de gases. Em (a), na ausência de filme, a passagem de  $O_2$  e de  $CO_2$ , além da perda de  $H_2O$  ocorre livremente pelas aberturas. Em (b), o filme formado caracteriza uma película adicional que além de reduzir as trocas gasosas em toda a superfície tem uma atuação mais eficiente nas aberturas. De um modo geral a cobertura acarreta em uma redução da troca gasosa e respiração retardando o metabolismo.

Fonte: Odílio B. G. Assis.

As coberturas que atuam como barreira ao  $O_2$  também contribuem para redução das alterações de coloração ao longo do tempo. Em alguns produtos é a desidratação superficial que leva a alterações de cores, perda de brilho e fuga de solutos. Esse fenômeno é conseqüência da perda de massa o que geralmente ocorre na forma de vapor de água para o meio circundante.

A proteção proporcionada pelo revestimento é particularmente relevante também na prevenção de infestação por micro-organismos. Como salientado por LUENGO (2009), a maioria dos micro-organismos que colonizam os tecidos de frutas são fungos e bactérias “oportunistas” com características necrófagas, ou seja, não tem a capacidade isolada de penetração e fazem uso de aberturas e injúrias superficiais para colonizarem os tecidos internos. As coberturas além de isolarem essas aberturas, possuem em muitos

casos grupos funcionais ativos que atuam como antimicrobianos naturais contra esses patógenos oportunistas (CAMPOS; GERSCHENSON; FLORES, 2011; GOY; BRITTO; ASSIS, 2009).

Do ponto de vista macroscópico, as coberturas devem ser invisíveis, ter aderência suficiente para não serem removidas no manuseio e lavagem e não introduzir alterações principalmente no sabor e odores originais. Nesse sentido, diversas avaliações sensoriais têm sido realizadas indicando a boa aceitação das coberturas ou mesmo a não percepção de sua presença pelos julgadores (JORGE, 2010).

## 2.5. Materiais empregados como coberturas

Polímeros naturais como polissacarídeos e as proteínas têm sido as matérias primas mais comumente empregadas na elaboração de formulações filmogênicas apropriadas à formação de coberturas comestíveis sobre frutas, seja com o objetivo de reduzir a respiração ou na formação de uma barreira antimicrobiana. Compostos sintéticos como a parafina, o polietileno e o poli (acetato de vinila), também têm sido testados de forma isolada ou em conjunto na forma de multicamadas ou pela combinação de componentes.

Cada um desses materiais, isolado ou combinados, apresenta vantagens e desvantagens específicas (ASSIS; BRITTO, 2014). E a adição de demais agentes ativos, como antioxidantes e antimicrobianos, tem sido prática comuns na busca de formulações que tenham uma maior eficiência (BREDA et al., 2017). Na Tabela 1, estão listados os materiais mais empregados na formação de coberturas para frutas e hortaliças.

**Tabela 1.** Materiais usualmente empregados como coberturas comestíveis, na forma isolada ou combinada, e suas principais ações.

Material	Principais ações
Alginato	Manutenção da cor, redução da taxa de respiração e perdas de água, baixa atividade antimicrobiana
Caseína /Monoglicérido acetilado Monoglicérido de ácido graxo	Redução da permeação a gases, manutenção da cor e da textura
Amidos e féculas (amilose e amilopectina)	Manutenção da cor e da firmeza, atividade antioxidante e baixa atividade antifúngica
Babosa ( <i>Aloe vera</i> )	Manutenção da cor, redução da taxa de respiração, atividade antifúngica
Carboximetilcelulose (CMC)	Manutenção da cor, barreira a gases, redução da perda de massa
Carrageninas	Redução da taxa de respiração e transpiração
Cera de carnaúba	Aumento do brilho superficial, redução da taxa de respiração e da perda de massa, manutenção da firmeza
Cera de abelhas	Barreira a gases, redução da perda de massa e boa atividade antifúngica
Colágeno	Manutenção da cor e redução da taxa de respiração e da perda de massa
Goma gelana	Manutenção da cor e redução da taxa de respiração, manutenção da textura
Goma arábica	Aumento do brilho superficial e manutenção da cor, atividade antifúngica
Goma xantana	Ação antimicrobiana, manutenção da cor e redução do escurecimento
Goma do cajueiro	Manutenção da cor, atividade antifúngica
Hidroxipropilmetilcelulose (HPMC)	Aumento do brilho superficial, redução da taxa de respiração e da perda de massa, atividade antifúngica
Lipídeos	Aumento do brilho superficial, barreira a gases e redução de perdas de água
Própolis	Redução da perda de massa e atividade antimicrobiana
Proteínas do milho (zeínas)	Redução da taxa de respiração e da perda de massa, conservação da firmeza
Proteínas do soro do leite	Manutenção da cor e redução da taxa de respiração e da perda de massa
Proteínas de soja	Aumento do brilho superficial, barreira a gases, redução de perdas de água e manutenção da firmeza
Quitosana	Manutenção da cor, redução da taxa de respiração e da perda de massa, atividade antimicrobiana

Autor: Odílio B. G. Assis.

Embora aparentemente os resultados das aplicações sejam bastante similares, a intensidade dessas ações difere de material para material, assim como o solvente adequado e a concentração ideal para cada formulação. Adicionalmente, por se tratar de materiais de origem natural, um mesmo composto pode apresentar características distintas dependentes da sazonalidade, origem e modo de extração.

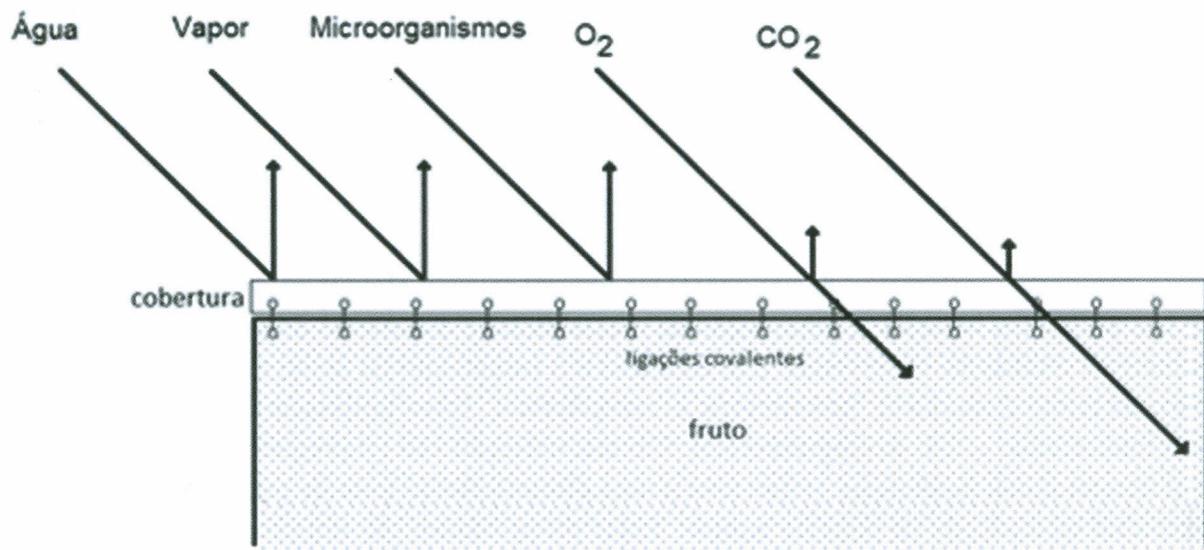
Observa-se também pela Tabela 1 que alguns materiais são empregados sem modificação química como o alginato, as carrageninas e as gomas, enquanto outros são submetidos previamente a algum tipo de alteração em sua estrutura, como a carboximetilcelulose e a quitosana. No entanto, mesmos os processos mais simples de isolamento de um composto natural causam alguma modificação em sua estrutura química. Em polímeros naturais, a diminuição da massa molar e o aumento do grau de polidispersividade são as principais mudanças observadas. Um exemplo é o isolamento do ácido algínico ou sal alginato de algas marrons como *Laminaria*, *Macrocystis* e *Ascophyllum*. Estes polissacarídeos são copolímeros de  $\beta$ -D-ácido manurônico e  $\alpha$ -L-ácidogulurônico. Em sua extração são empregados processos alcalinos ou ácidos em temperaturas moderadas, o que leva a uma diminuição do grau de polimerização e consequente influência na viscosidade da solução aquosa. Estas propriedades são importantes ao considerar que o alginato e polissacarídeos derivados, largamente empregados como revestimentos, são polieletrólitos que apresentam propriedades distintas e, por conseguinte, apresentaram diferentes efeitos de barreira (MARCOS et al., 2016).

Outra classe de polissacarídeos polieletrólitos influenciados pelo método de extração é a das carrageninas. Carrageninas são compostos de unidades sulfatadas de  $\alpha$ -D-galactose e  $\beta$ -(3,6-anidro-)-D-galactose e são obtidos a partir de algas marinhas vermelhas, geralmente de *Chondrus crispus*. Sua capacidade de gelificação tem-se mostrado dependente do método de extração (DAS et al., 2016).

Gomas gelana, arábica, xantana e do cajueiro são obtidas a partir de exsudado de sementes ou do produto da biossíntese de microorganismos, sendo que as condições de cultivo, origem geográfica (características climáticas e de solo) e isolamento exercem forte influência nas propriedades do polissacarídeo extraído.

Entre os polissacarídeos quimicamente modificados que apresentam certa vantagem sobre os não-modificados estão as quitosanas que, na forma de sais quaternários, além de facilitar a solubilidade e formação de géis, têm elevada sua propriedade antifúngica (MENDES et al., 2016). Por outro lado, polieletrólitos aniônicos como a carboximetilcelulose ou soluções poliméricas neutras (hidroxipropilmetilcelulose, amilose, amilopectina) não apresentam atividade antimicrobiana embora sejam excelentes formadores de filme.

A escolha final de um material de revestimento é assim complexa, e deve ser baseada inicialmente na capacidade do polímero em formar coberturas contínuas com matrizes densas e de baixa porosidade. Como comentado, a permeação é controlada pela porosidade; e espessura e a manutenção da qualidade em frutas, no período pós-colheita, está associado a um ambiente de baixo oxigênio e níveis moderados de  $\text{CO}_2$ . Assim, em princípio, uma cobertura deve atender os requisitos resumidamente ilustrados na Figura 8 (FORATO; ASSIS; BERNARDES-FILHO, 2011).



**Figura 8.** Condições ideais de permeação em coberturas comestíveis protetoras. Os comprimentos das retas indicam a proporcionalidade de permeação ideal.

Fonte: Forato, Assis e Bernardes-Filho (2011).

## 2.6. Nanotecnologia aplicada ao aprimoramento de revestimentos comestíveis

Com o surgimento da nanotecnologia e a possibilidade de controle da estrutura e da incorporação de princípios ativos encapsulados, a área de revestimento e a de embalagens ativas têm apresentado diversos avanços. Alguns dos materiais citados têm sido avaliados na forma de nanopartículas na formação de revestimentos comestíveis (FEYZIOGLU; TORNUK, 2016; PILON et al., 2015). A adição de nanopartículas metálicas, como prata (SHAH et al., 2016), e de estruturas cerâmicas lamelares (montmorilonita) também têm sido avaliadas (GUIMARAES et al., 2016) com o objetivo de elevar o efeito de barreira e a atividade antimicrobiana.

Embora a legislação ainda não defina normas de aplicação de nanoestruturas para uso em alimentos, a nanotecnologia é uma ciência inovadora e com o aperfeiçoamento das técnicas será uma ciência fundamental em aplicações na conservação de frutas e hortaliças.

## 3. Considerações finais

O que se pode afirmar com relação ao uso de coberturas protetoras comestíveis é que não há uma formulação universal que satisfaça todas as condições ou que possa ser aplicada de forma indistinta em todas as frutas e hortaliças. Cabe salientar que cada produto apresenta uma fisiologia específica como taxa de respiração e transpiração, diferenças nas alterações das características superficiais e na velocidade de maturação e senescência, caracterizando-se como único do ponto de vista da elaboração de um revestimento adequado. Outro aspecto a ser reforçado é que o uso de cobertura não prescinde do emprego do frio. Principalmente para os produtos minimamente processados, combinações de polímeros com antioxidantes quase sempre se fazem necessárias e a manutenção do frio é imprescindível nestas condições para uma plena conservação em condições apropriadas ao consumo.

## Referências

- ANDRADE, R. D.; SKURTYYS, O.; OSORIO, F. A. Atomizing Spray Systems for Application of Edible Coatings. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. **Chicago**, v.11, n.3, p. 323-337, 2012.
- ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). **Perguntas e Respostas sobre Materiais em contato com alimentos**. Brasília, 2014. v.1.
- ASSIS, O. B. G.; BRITTO, D. Evaluation of the antifungal properties of chitosan coating on cut apples using a non-invasive image analysis technique. *Polymer International*, London, v. 60, n. 6, p. 932-936, 2011.
- \_\_\_\_\_. Revisão: coberturas comestíveis protetoras em frutas: fundamentos e aplicações. *Brazilian Journal of Food Technology*, v. 17, p. 87-97, 2014.
- BANKER, G. S. Film coating theory and practice. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, Whashington, v.55, n.1 p. 81-89, 1966.
- BREDA, C. A.; MORGADO, D. L.; ASSIS, O. B. G.; DUARTE, M. C. T. Effect of chitosan coating enriched with pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) peel extract on quality and safety of tomatoes (*Lycopersicon esculentum* Mill.) during storage. *J of Food Processing and Preservation*, 2017
- BUTT, H. J.; GRAF, K.; KAPPL, M. Adsorption. *Physics and Chemistry of Interfaces*. 2a ed. Federal Republic of Germany: Wiley-VCH, 2006. p. 187–217. ISBN 978-3-527-40629-6.
- CAMPOS, A. C.; GERSCHENSON, L. N.; FLORES, S. K. Development of edible films and coatings with antimicrobial activity. *Food Bioprocessing and Technology*, v.4, p. 849-875, 2011.
- CHITARRA, M. I. F.; CHITARRA, A. B. **Pós-colheita de frutas e hortaliças: Fisiologia e Manuseio**. 2ª Ed. Lavras: Editora UFLA, 2005.
- CHLEBOWSKA-SMIGIEL, M.; GNIEWOSZ, E.; SWINCZAK. An attempt to apply a pullulan and pullulan-protein coatings to prolong apples shelf-life stability. *Acta Scientiarum Polonorum - Technologia Alimentaria*. **Poznan**, v. 6, n. 1, p. 49-56, 2007
- COOPER, S. L.; BAMFORD, C. H.; TSURUTA, T. (Editors). *Polymer biomaterials in solution, as interfaces and as solids*. **VSP BV publishing**, Utrcht, The Netherlands, p. 1134, 1995.
- DAS, A. K.; SHARMA, M.; MONDAL, D.; PRASAD, K. Deep eutectic solvents as efficient solvent system for the extraction of kappa-carrageenan from *Kappaphycus alvarezii*. *Carbohydrate Polymers*, 136, p. 930-935, 2016.
- DELPECH, M. C.; COUTINHO, F. M. B.; MOURA, P. M. Q.; MELLO, S. D. S. **Síntese de Poliuretanos Anionômeros em Dispersão Aquosa**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 3, p. 30-37, 1996.
- FDA – US. **Food and Drug Administration**: Generally Recognized as Safe (GRAS). 2013. Disponível em: <http://www.fda.gov/Food/IngredientsPackagingLabeling/GRAS/>. Acesso em: 05 nov. 2016.
- FEYZIOGLU, G. C.; TORNUK, F. Development of chitosan nanoparticles loaded with summer savory (*Saturejahortensis* L.) essential oil for antimicrobial and antioxidant delivery applications. *LWT - Food Science and Technology*, 70, p. 104–110, 2016.

FORATO, L. A.; ASSIS, O. B. G.; BERNARDES-FILHO, R. Revestimentos comestíveis protetores em frutas e hortaliças. In: **Tecnologias Pós-colheita em Frutas e Hortaliças** (Ferreira, M. D. editor)., São Carlos: Embrapa Instrumentação, 2011. p.207-218.

GOY, R. C.; BRITTO, D.; ASSIS, O. B. G. A review of the antimicrobial activity of chitosan. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 19, n.3, p. 241-247, 2009.

GUIMARAES, I. C.; REIS, K. C.; MENEZES, E. G. T.; BORGES, P. R. S.; RODRIGUES, A. C.; LEAL, R.; HERNANDES, T.; CARVALHO, E. H. N.; BOAS, E. V. D. V. Combined effect of starch/montmorillonite coating and passive MAP in antioxidant activity, total phenolics, organic acids and volatile of fresh-cut carrots. **International Journal of Food Sciences and Nutrition**, v. 67, n. 2, p. 141-152, 2016.

HARALAMPU, S. G. **Protein-based edible coatings**. US Patent. Application number: PCT/US90/06441, 1990.

HERZFELD, J.; OLBRIS, D.J. Hydrophobic Effect. In: **Encyclopedia of Life Science**. 2002. Disponível em: <<http://xibalba.lcg.unam.mx/~rgalindo/bioquimica/BQPosgrado2011/I%20FQ%20repasso/HydrophobicEffect.pdf>>. Acesso em: 23: out. 2016.

JORGE, P. C. S. **Avaliação de maçã ‘Royal Gala’ revestida com filme de quitosana durante o período de pós-colheita**. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Estadual Paulista - Unesp, Araraquara, 2010.

KEATS, R. A. B. **Biophysical Methods**: Lecture 2 Protein interactions leading to folding. DelphUniversity, 2000. Disponível em: <<http://www.chembio.uoguelph.ca/educmat/phy456/456lec02.htm>>. Acesso em: 10 set. 2016.

KWAK, J.C. Polymer-surfactant systems. Surfactant science series volume 77. 1st ed. N.York: Marcel Dekker, Inc., 1998. 500 p.

LUENGO, R. F. A. Embalagens utilizadas no Brasil. In: Embalagens para Comercialização de Hortaliças e Frutas no Brasil. (LUENGO, R. F. A; CALBO, A. G. Eds), **Embrapa Hortaliças**, Brasília, p.11-28, 2009.

MANSON, J. A.; SPERLING, L. N. Polymer blends and composites. **Plenum Press**, New York, 1976.

MARCOS, B.; GOU, P.; ARNAU, J.; COMAPOSADA, J. Influence of processing conditions on the properties of alginate solutions and wet edible calcium alginate coatings. **LWT-Food Science and Technology**, 74, p. 271-279, 2016.

MENDES, L. D.; BRESOLIN, J. D.; ASSIS, O. B. G.; BRITTO, D. Avaliação in vitro da ação da quitosana e de seu derivado quaternizado na inibição do crescimento do fungo *Penicillium expansum*. **Revista Brasileira de Engenharia de Biosistemas**, v. 10, p. 116, 2016.

MYERS, D. **Surface, Interfaces, and Colloids**: Principles and Applications. New York: VCH Publishers, Inc., 1991.

PAINTER P.C., GRAF, J. F. COLEMAN, M. M.. Effect of Hydrogen Bonding on the Enthalpy of Mixing and the Composition Dependence of the Glass Transition Temperature in Polymer Blends. **Macromolecules**, v. 24, n.20 p. 5630-5638, 1991

PARIA, S.; KHILAR, K. C. A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid–water interface. **Advances in Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v. 110, n. 3, p. 75-95, 2004.

PARK, H. J. Edible coatings for fruits. In: **Fruit and vegetable processing: Improving quality** (JONGEN, W. W. F. ed). Boca Raton: CRC Press, 2005. p.331-345.

PATERNIO, L. G.; MATTOSO, L. H. C.; OLIVEIRA JR, O. N. Ultrathin polymeric films produced by self-assembly: preparation, properties and applications. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n.2, p. 228-235, 2001.

PELESKO, J. A. **Self Assembly: The science of things that put themselves**. Boca Raton: Chapman and Hall- CRC Press, 2007.

PILON, L.; SPRICIGO, P. C.; MIRANDA, M.; MOURA, M. R.; ASSIS, O. B. G.; MATTOSO, L. H. C.; FERREIRA, M. D. Chitosan nanoparticle coatings reduce microbial growth on fresh-cut apples while not affecting quality attributes. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 50, p. 440-448, 2015.

ROJAS-GRAÜ, M. A.; TAPIA, M. S.; RODRÍGUEZ, F. J.; CARMONA, A. J.; MARTIN-BELLOSO, O. Alginate and gellan-based edible coatings as carriers of antibrowning agents applied on fresh-cut Fuji apples. **Food Hydrocolloids**, Amsterdam, v. 21, n. 1, p. 118-127, 2007.

SALUNKHE, D. K.; BOLIN, H. R.; REDDY, N. R. **Storage methods. In Storage, processing and nutritional quality of fruits and vegetables**. Boca Raton: CRC Press, 1991. p. 243-294. vol 1.

SCRAMIN, J. A.; BRITTO, D.; FORATO, L. A.; BERNARDES FILHO, R.; COLNAGO, L. A.; ASSIS, O. B. G. Characterisation of zein oleic acid films and applications in fruit coating. **International Journal of Food Science & Technology, Oxford**, v. 46, n.10, p. 2145-2152, 2011.

SEMENOVA, M.; DICKINSOM, E. **Biopolymers in food colloids: Thermodynamics and molecular interactions**. Boca Raton, Fl. USA: CRC Press., 2010. 355 p.

SHAH, S. W. A.; QAISAR, M.; JAHANGIR, M.; ABBASI, K. S.; KHAN, S. U.; ALI, N.; LIAQUAT, M. Influence of CMC and guar gum-based silver nanoparticle coatings combined with low temperature on major aroma volatile components and the sensory quality of kinnow (*Citrus reticulata*). **International Journal of Food Science and Technology**, v. 51, n. 11; p. 2345-2352, 2016.

STEWART, P. A.; HEARN, J.; WILKINSON, M. C. An overview of polymer latex film formation and properties. **Advances in Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v. 86, n. 3, p. 195-267, 2000.

TURHAN, K. N. Is edible coating an alternative to MAP for fresh and minimally processed fruits? **Acta Horticulturae**, Leuven, v.876, n.1, p. 299-305, 2010.

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