

JULIANO VINÍCIUS TOSATI

**DETERMINAÇÃO DA TAXA DE RESPIRAÇÃO DE TOMATE
CEREJA E DA
PERMEABILIDADE À GÁS DE FILME COMESTÍVEL A BASE
DE HIDROXIPROPILMETILCELULOSE (HPMC)**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos.
Orientadora: Prof. Dr^a. Alcilene Rodrigues Monteiro Fritz.

Florianópolis – SC

2013

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Tosati, Juliano Vinícius
DETERMINAÇÃO DA TAXA DE RESPIRAÇÃO DE TOMATE CEREJA E
DA PERMEABILIDADE À GÁS DE FILME COMESTÍVEL A BASE DE
HIDROXIPROPILMETILCELULOSE (HPMC) / Juliano Vinícius Tosati
; orientador, Alcilene Rodrigues Monteiro Fritz -
Florianópolis, SC, 2013.
106 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia de Alimentos.

Inclui referências

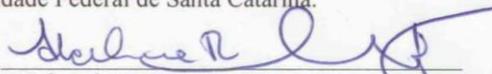
1. Engenharia de Alimentos. 2. Permeabilidade a gás. 3.
Taxa de Respiração. 4. Revestimento. I. Rodrigues Monteiro
Fritz, Alcilene. II. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de
Alimentos. III. Título.

**“DETERMINAÇÃO DA TAXA DE RESPIRAÇÃO
DE TOMATE CEREJA E DA PERMEABILIDADE
À GÁS DE FILME COMESTÍVEL A BASE DE
HIDROXIMETILPROPILOCELULOSE (HPMC).”**

Por

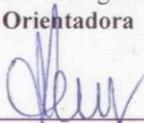
Juliano Vinicius Tosati

Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Alimentos**, área de Concentração de **Desenvolvimento de Processos da Indústria de Alimentos**, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.



Prof^ª. Dr^ª. Alcilene Rodrigues Monteiro Fritz

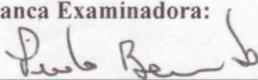
Orientadora



Prof. Dr. João Borges Laurindo

Coordenador

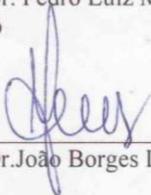
Banca Examinadora:



Prof. Dr. Pedro Luiz Manique Barreto



Prof. Dr. Marco Di Luccio



Prof. Dr. João Borges Laurindo

Florianópolis, 19 de junho de 2013

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus pela vida e saúde.

Aos meus pais Airton Lori Tosati e Bernardete Bin Tosatique sempre me apoiaram e me incentivaram em todos os momentos, aconselhandoem todo tempo sempre buscar evoluir em todos os sentidos da vida.

Aos meus irmãos e cunhadas pelo incentivo de sempre buscar algo mais na vida, e essa conquista é uma delas.

A minha orientadora, professora Alcilene Rodrigues Monteiro Fritz, pela orientação, dedicação, paciência e incentivo e a confiança depositada na realização do trabalho.

Aos professores da banca, pela disponibilidade e pela contribuição para a avaliação deste trabalho.

A todos os amigos do Laboratório PROFI, por todos os momentos de estudo e descontração.

A CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado.

A todos que colaboraram de alguma forma para a realização deste trabalho.

RESUMO

Aplicação de revestimento comestível tem sido pesquisada como uma alternativa para prolongar a vida útil e manter a qualidade de frutas e hortaliças frescas. Os revestimentos agem como barreira aos gases (oxigênio e ao gás carbônico) modificando a taxa de respiração de frutas e hortaliças bem como minimiza a perda de água desses produtos. Assim, para decidir qual tipo de revestimento aplicar se faz necessário o conhecimento do parâmetro de permeabilidade. O objetivo deste trabalho foi medir a permeabilidade aos gases de filmes comestíveis e determinar a taxa de respiração do tomate cereja (*L.esculentum* var. Cerasiforme) sem (NC) e com (CC) revestimento comestível em diferentes temperaturas. A determinação da permeabilidade foi realizada com o equipamento montado baseado na norma ASTM D1434. Os tomates cereja foram revestidos com cobertura à base de hidroxipropilmetilcelulose (HPMC), secos e em seguida colocados em um sistema não permeável, contínuo, com pressão e temperatura controladas. A determinação das concentrações de gases foi realizada em um analisador de gás automático, acoplado ao sistema contendo os frutos. O equipamento construído e a metodologia usada para medir a permeabilidade de filmes apresentou diferença de 7% quando comparado à permeabilidade obtida em equipamento tipo Oxtran usado para esse fim. Os valores da permeabilidade dos filmes ao oxigênio e ao gás carbônico foram 2.11×10^{-10} e 2.19×10^{-9} mol. μ m/Pa.s.m², respectivamente. A taxa de respiração para o consumo de oxigênio sem e com revestimento apresentou diferença significativa nas temperaturas de 5°C e 10°C em relação à 15°C e 15°C em relação à de 20°C. Para as

amostras sem revestimento, a taxa de respiração para produção do gás carbônico foi significativamente diferente nas temperaturas de 5°C e 10°C em relação às 15°C e 20°C. Para as amostras revestidas apresentaram diferença significativas entre todas as temperaturas. Comparando os dois tratamentos à mesma temperatura, a taxa de respiração para o consumo de oxigênio somente a 5°C não apresentou efeito significativo. Contudo, para a produção do gás carbônico não ocorreu diferença significativa. Os resultados mostraram que o aparato construído foi eficiente para medir a permeabilidade dos filmes e o revestimento usado reduziu a taxa de respiração do tomate cereja quando comparado ao controle.

Palavras-chaves: Permeabilidade aos gases; Taxa de respiração; Revestimento.

ABSTRACT

The application of edible coatings has the function to extend their shelf life and quality of fresh fruits and vegetables. Furthermore, the coating acts as a barrier to gases (oxygen and carbon dioxide) by modifying the respiration rate of fruits and vegetables and minimizes the loss of water from these products. Therefore, to decide which type of coating to apply is required the knowledge of the permeability parameter. The aim of this study was to measure the gas permeability of edible films and to determine the respiration rate of cherry tomato (*L. esculentun var Cerasiforme*) without (NC) and with (CC) edible coating at different temperatures. The determination of permeability was carried out with an equipment built according to ASTM D1434 method. Tomatoes were coated with a hydroxypropylmethylcellulose (HPMC), dried and then placed in a continuous non-permeable system with controlled pressure and temperature. The determination of gas concentration was carried out in an automatic gas analyzer coupled to the system. The equipment built and methodology used to measure the permeability of films showed a difference of 7% compared to the Oxtran. The values of the permeability of the coatings to oxygen and to carbon dioxide were 2.11×10^{-10} e 2.19×10^{-9} mol. μ m/Pa.s.m², respectively. In the NC and CC samples the oxygen respiration rate was significantly lower at 5°C and 10°C than at 15°C and at 15°C than at 20°C. In the NC samples the carbon dioxide respiration rate was significantly lower at 5°C and 10°C than at 15°C and 20°C. In the CC samples significant difference was among all temperatures. Comparing NC and CC samples at the same temperature, the carbon dioxide respiration rate was not significantly affected by the

coatings. On the other hand, only at 5°C the oxygen respiration rate was not significantly affected by the coatings. The results showed that the experimental set up was effective to measure the permeability of edible films and the coatings applied to the tomato decreased the respiration rate of the tomato when compared to the control samples.

Keywords: Gas permeability; respiration rate; coating.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Estrutura química do hidroxipropilmetilcelulose (HPMC)..	39
Figura 3.2 Representação do mecanismo sorção-difusão em filmes. a) membrana; ● ◻ moléculas de gás.	42
Figura 4.1 Desenho do Dispositivo experimental para medir a taxa de respiração de frutos: (a) amostras de tomate; (b) Analisador de gás ;(c) Termopar; (d) Compartimento do fruto, (e) banho termostático; (f), Válvulas	54
Figura 4.2 Desenho do aparato montado para medir a permeabilidade de gás de filmes: (a) computador; (b) aquisição de dados; (c) termopares; (d) transdutor de pressão; (e) filme e suporte para o filme. (f) banho termostático; (g) bomba á vácuo; (h) compartimentos.....	60
Figura 4.3 Fluxograma do programa.....	62
Figura 5.1 Variação da pressão com o tempo de análise do CO ₂ no compartimento de menor pressão.....	63
Figura 5.2 Cinética de respiração a 5°C.....	67
Figura 5.3 Cinética de respiração a 10°C.....	68
Figura 5.4 Cinética de respiração a 15°C.....	68
Figura 5.5 Cinética de respiração a 20°C.....	69
Figura 5.6 Taxa de respiração à 5°C.	73
Figura 5.7 Taxa de respiração à 10°C.	73
Figura 5.8 Taxa de respiração à 15°C.	74
Figura 5.9 Taxa de respiração à 20°C.	74
Figura 5.10 Taxa de consumo de O ₂ ajustado com modelo de Arrhenius.	76
Figura 5.11 Taxa de consumo de CO ₂ ajustado com modelo de Arrhenius.....	77

Figura 8.1 Dispositivo experimental para medir a taxa de respiração de frutos: (1) Válvulas ; (2) Termopares; (3) Compartimento do fruto; (4) Analisador de gás.	105
Figura 8.2 Aparato montado para medir a permeabilidade de gás de filmes comestíveis e sintéticos: (1) Válvulas micrométricas; (2) Termopares; (3) Entrada e saída de água; (4) Transdutor de pressão; (5) Filme e suporte para o filme.....	106
Figura 8.3 Placas porosas.....	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 Substâncias e concentração utilizadas na formulação do biofilme em base seca.	58
Tabela 5.1. Dados de permeabilidade dos filmes com método Oxtran e com o equipamento montado no Laboratório de Propriedades Físicas de Alimentos -PROFI-UFSC.	64
Tabela 5.2. Valores do R^2 de cada ajuste.	69
Tabela 5.3. Consumo de O_2 (%) e produção de CO_2 (%).	70
Tabela 5.4. Taxa de respiração de tomate cereja em função do consumo de O_2	71
Tabela 5.5. Taxa de respiração de tomate cereja em função da produção de CO_2	71
Tabela 5.6. Valores de quociente respiratório de tomates armazenados a 5°C, 10°C, 15°C e 20°C.	77

LISTA DE ABREVIATURA, SIGLAS E SÍMBOLOS

$[O_2]$	Concentração de O_2 (%)
$[CO_2]$	Concentração de CO_2 (%)
r_{o_2}	Taxa respiratória de consumo de O_2 (mL O_2 /kg.h)
r_{co_2}	Taxa respiratória de produção de CO_2 (mL O_2 /kg h)
V_L	Volume livre (m ³)
W	Massa do produto (kg)
c	Concentração (mol / m ³)
S	Solubilidade (mol / m ³ Pa)
p	Pressão (Pa)
R	Constante dos gases ideais (J / mol K)
T	Temperatura (K ou °C)
J_i	Fluxo do componente i (mol / m ² s)
D_i	Coefficiente difusão (m ² / s)
c_i	Fração molar (mol / mol)
v_i	Volume molar (m ³ / mol)
γ_i	Coefficiente de atividade
μ_i	Potencial químico
p_i^o	Pressão de referência (Pa)
μ_i^o	Potencial química padrão
p_i^{sat}	Pressão de vapor de saturação (Pa)
P_i	Permeabilidade do componente i (mol μ m / m ² s Pa)
Ea	Energia de ativação (kJ / mol)
k(T)	Taxa respiratória em função de temperatura (mL / kg h)
l	Espessura (μ m)
A	Área (m ²)

t	tempo (h)
ρ	Densidade (kg / m ³)
V	Volume (m ³)
C _g	Concentração molar do gás (mol/ m ³)
P _e	Permeabilidade do filme (mol μ m / m ² s Pa)
P ₁	Pressão do lado do compartimento com fluxo contínuo (Pa)
P _{2(n+1)}	Pressão em função do tempo (Pa)
P _{2i}	Pressão inicial do compartimento de baixa pressão (Pa)
Q ₁₀	Quociente de temperatura
BOPP	Polipropileno Biorientado
PEDD	Polietileno de Baixa Densidade
EVA	Copolímero de etileno e acetato de vinila
k ₀	Constante pré-exponencial
T _g	Temperatura de transição vítrea
QR	Quociente respiratório
HPMC	Hidroxipropilmetilcelulose
UV	Ultravioleta

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO.....	21
2.OBJETIVOS	25
2.1 Objetivo Geral	25
2.2 Objetivos Específicos	25
3.FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
3.1 Tomate	27
3.1.1 Composição físico-química do tomate.....	28
3.2 Respiração	29
3.2.1 Fatores que influenciam a taxa de respiração.....	30
3.2.1.1 Temperatura	31
3.2.1.2 Composição atmosférica	32
3.3 Modelo de determinação da taxa de respiração	34
3.4 Coberturas Comestíveis	36
3.4.1 Formação Coberturas Comestíveis	36
3.4.1.1 Polissacarídeos.....	36
3.4.1.2 Hidroxipropilmetilcelulose (HPMC)	37
3.4.1.3 Plastificantes	39
3.5 Filmes poliméricas	40
3.6 Permeação de gases através de filmes poliméricos	41
3.6.1. <i>Sorção em polímeros</i>	42
3.6.2 <i>Difusão em polímeros</i>	43

<i>3.6.3 Permeabilidade de gás</i>	44
<i>3.6.4 Fatores que afetam a permeação de gases</i>	48
3.6.4.1 Composição e pressão da alimentação	48
3.6.4.2 Temperatura	48
3.6.4.3 Estrutura química da matriz polimérica	49
3.7 Medidas de permeabilidade de gás	50
4.MATERIAIS E MÉTODOS	53
4.1 Matéria-prima	53
4.2Taxa de respiração	53
4.3 Determinação da taxa de respiração.....	54
4.4 Coberturas Comestíveis	56
4.4.1 Formulação da cobertura comestível	57
4.4.2 Aplicação do revestimento nos frutos	58
4.5 Caracterização da Cobertura Comestível	58
4.5.1 Espessura do filme	58
4.6 Medida da permeabilidade a gás	59
4.7Determinação da permeabilidade.....	60
5.RESULTADO E DISCUSSÃO	63
5.1. Validação do equipamento construído para permeabilidade.....	63
5.2 Permeabilidade de filme comestível	65
5.3 Cinética de respiração do tomate cereja com e sem revestimento comestível.	66

5.4 Taxa de respiração dos tomates com e sem revestimento comestível.....	71
5.5 Influencia da temperatura na taxa de respiração	75
5.6 Quociente Respiratório e Q_{10}	77
6.CONCLUSÃO.....	81
6.1 Sugestões para trabalho futuro.....	82
7.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83
8.APÊNDICES	105

1. INTRODUÇÃO

A indústria de alimentos nos últimos anos é, sem dúvida, uma das mais importantes do mundo. O crescimento de alimentos prontos ao consumo, associado à qualidade, segurança e nutrição, tem hoje uma alta expectativa pelos consumidores (OLIVAS; CÁNOVAS, 2009). Em relação aos produtos de origem vegetal a manutenção da qualidade é um requisito forte por serem altamente perecíveis devido a sua exposição a injúria mecânica, ressecamento superficial e distúrbios fisiológicos durante o armazenamento (VU et al., 2011).

As frutas e hortaliças são consideradas capazes de fornecer benefícios à saúde, quando consumidas frequentemente. Entretanto, devido a sua elevada atividade metabólica, seu processo de deterioração é rápido, fazendo com que ocorram mudanças físico-químicas (sabor, cor, textura, brilho, aroma etc.) e deterioração microbiológica (FONSECA et al., 2002). Com isso, reduzir a atividade metabólica e aumentar a vida útil dessas matérias-primas e produtos processados são os desafios para a indústria do setor (AZEREDO et al., 2010).

O tomate (*Lycopersicon esculentum* Mill) é uma das hortaliças mais cultivadas no mundo. No Brasil em 2011, a produção chegou a 4.416.650 toneladas, colocando-o como o oitavo maior produtor mundial (FAO, 2013). Dentre estes, o tomate cereja (*L.esculentum* var. Cerasiforme) vem se destacando pelo preço atrativo ao produtor (ROCHA, 2008).

Algumas tecnologias têm sido usadas para prolongar a vida útil de alguns produtos hortícolas, dentre estes o tomate. A refrigeração é o procedimento mais utilizado, mas pode ser insuficiente para desacelerar

o amadurecimento e prevenir a alteração da qualidade (GAVA, 2008). Uma alternativa em associação com a baixa temperatura é a utilização de atmosfera controlada ativa que controla o nível de oxigênio (O_2) e gás carbônico (CO_2) e aumenta a vida útil das frutas e hortaliças. Isto é uma técnica promissora atualmente empregada por diversas indústrias do setor, mas ainda necessita de investimento alto, o que limita a suas aplicações pelas pequenas empresas que usam a atmosfera modificada passiva sem injeção de gás (SRINIVASA; THARANATHAN, 2007).

Atualmente a questão ambiental é uma preocupação constante da indústria de alimento e a tendência do mercado mundial é o uso de materiais biodegradáveis ou menos agressivos ao meio ambiente. Assim, o desenvolvimento de novos materiais que atendam os requisitos ambientais e ao mesmo tempo tenham a função de preservar os alimentos tem impulsionado a pesquisa no setor (SÁNCHEZ-GONZÁLEZ et al., 2009).

A escolha da embalagem deve permitir a continuidade do processo vital da fruta, mas diminuindo seu processo de respiração. O material utilizado deve proteger de danos e isolar de condições adversas, o que indubitavelmente, contribui para a redução de perdas (CHITARRA; CHITARRA, 2005). Embalagens que possam fazer um controle da permeabilidade aos gases e ao vapor d'água estão sendo desenvolvidas e testadas como alternativas as embalagens poliméricas convencionais (POUZADA; DE CASTRO, 2003).

Atualmente o objetivo é reduzir a quantidade de descarte de material sintético ao meio ambiente (CERQUEIRA et. al., 2011). Diante do ponto de vista da sustentabilidade, que se vem trabalhando nos últimos anos, diversos pesquisadores têm sido motivados a desenvolver

materiais biodegradáveis, que possam ser aplicáveis à superfície do alimento perecível, obtendo a mesma eficácia que o material sintético (KESTER; FENNEMA, 1986).

As substâncias que são avaliadas como seguras que constituem os filmes e coberturas comestíveis são: proteínas, lipídios e polissacarídeos (AMARANTE et al., 2001). O emprego de cada um deve satisfazer as características do alimento. No caso dos vegetais, a cobertura tem a função de controlar a troca gasosa para que se obtenha uma diminuição na taxa de respiração e retarde o processo fermentativo devido a uma baixa concentração de oxigênio (ZAPATA et al., 2008).

Celulose é a biomolécula orgânica mais abundante que constitui a maior parte da biomassa da terra (BASCH, 2012). Seus derivados estão sendo atualmente estudados como o caso do hidroxipropilmetilcelulose (HPMC), pois apresentam excelentes propriedades para a formação de películas, as quais são barreiras eficientes à permeação de oxigênio (SIEPMANN; PEPPAS, 2001).

Quando se faz aplicação de filmes comestíveis, a quantificação de gás através do polímero é de grande relevância, pois essa propriedade é que determinará qual a concentração de gás que permanecerá entre o produto e a película durante o tempo de armazenagem (LOMAX, 1980). Para executar a medida existem técnicas já utilizadas como o método da diferença de pressão e método de fluxo contínuo, que são padronizados pelo *American Society for Testing and Materials* (ASTM).

O tomate é um produto que apresenta um alto processo metabólico, necessitando assim de barreira para minimizar os danos que o metabolismo causa na qualidade. Assim, a aplicação de filme comestível é interessante para amenizar a deterioração que acontece devido sua

elevada taxa de respiração. Portanto, conhecendo a permeabilidade a gás de filmes comestíveis, pode-se saber qual cobertura aplicar, para que aumente a vida útil do produto.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho teve o objetivo determinar a permeabilidade aos gases de filmes comestíveis e a taxa de respiração do tomate em sistema fechado com e sem filme.

2.2 Objetivos Específicos

- Montar um aparato para efetuar a medida de permeabilidade a gases;
- Adequar o método de mensurar a permeabilidade com o equipamento proposto;
- Validar o aparato com embalagens de permeabilidade conhecida;
- Determinar a permeabilidade de O_2 e CO_2 puros em filmes comestíveis;
- Obter a taxa de respiração do produto com e sem cobertura, a partir dos dados de concentração de O_2 e CO_2 , através de um modelo matemático.

3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Tomate

O tomate cultivado *Lycopersicon esculentum*, é originário da faixa costeira Andina, a oeste da América do Sul, onde podem ser encontradas muitas espécies desde o litoral do Pacífico até uma altitude de 2000 metros. É uma planta de fácil adaptação, porém não tolera frio e calor excessivo (MINAMI; HAAG, 1989).

Sabe-se que a sua domesticação ocorreu no México, tendo uma difusão pela Europa na primeira metade do século XVI, por viajantes europeus. No Brasil, a introdução foi realizada no final do século XIX por imigrantes europeus, mais especificadamente italianos, espanhóis e portugueses. Entretanto, a sua propagação e desenvolvimento começaram a ocorrer apenas depois da Primeira Guerra Mundial, por volta de 1930 (ALVARENGA, 2004).

Existem uma gama de espécies de tomates cultivados e consumido no Brasil, entre elas está o tomate cereja (*L.esculentum* var. Cerasiforme), pertence a um grupo de cultivares para mesa, tendo crescido em importância nos mercados das grandes cidades. Tem forma redonda, periforme ou ovalada, com uma coloração que varia entre amarelo e vermelho, com peso variando de 5 a 30g (FILGUEIRA, 2000).

Este tipo de tomate é utilizado *in natura* como adorno, aperitivo e na confecção de pratos diversos, por serem pequenos e delicados, no

qual trazem novos sabores e decoração dos pratos e aperitivos (MACHADO et al., 2003).

3.1.1 Composição físico-química do tomate

O tomate apresenta em sua composição baixo teor de massa seca, baixo valor calórico, alto conteúdo de vitamina C e cálcio, sendo boa fonte de ácido fólico. A composição de cada componente pode alterar devido a alguns fatores como, origem genética, grau de amadurecimento, data de colheita, condições do solo e climáticas (ALVARENGA et al., 2004).

Em sua composição tem de 93 a 97% de água, de 5 a 7% de sólidos solúveis, sendo 65% são açúcares (frutose e sacarose) que se concentram em maior quantidade na fase final de maturação. No tomate cereja a frutose é o açúcar em maior quantidade (PICHA, 1987; GOULD, 1991; LAUPERTA, 1995).

O tomate contém cerca de 400 compostos, entre os quais se encontram hidrocarbonetos, éteres, aminas e uma ampla gama de moléculas heterocíclicas. Entre os minerais, o potássio é o mais abundante e que tem maior influência na qualidade do fruto. Associado ao nitrato e fosfato, representam 93% dos minerais no fruto. Além destes, o tomate contém outros componentes como vitamina E, vitamina K e flavonóides (BALDWIN et al., 1998).

A vitamina C se encontra na forma de ácido ascórbico, que aumenta o conteúdo durante o amadurecimento (TOOR; SAVAGE, 2006). Ainda são encontrados os ácidos cítrico e málico, entre esses o

ácido cítrico é o que tem maior quantidade, aproximadamente 80% (RAFFO et al., 2002).

A coloração vermelha do fruto, que é a cor mais comum encontrada, é devido à presença do licopeno (vermelho) e caroteno (amarelo). O licopeno pode chegar a uma quantidade de 80 a 90% dependendo do tipo de cultura, e consegue chegar a uma proporção de 9.7 vezes mais que o β -caroteno no seu estágio máximo de maturação (SHI; MAGUER, 2000; RAFFO et al., 2002).

3.2 Respiração

A respiração é o principal fenômeno fisiológico que influencia na conservação e na qualidade do vegetal após sua colheita, uma vez que colhido da planta, este não tem mais o fornecimento de água e minerais efetuado pela raiz, da condução de nutriente pelo sistema vascular e nem da atividade fotossintetizante da folha (IQBAL et al., 2009). Com isso as frutas e hortaliças climatérios usam suas próprias reservas de substratos, acumulados durante seu crescimento e maturação, para continuar o processo metabólico (CHITARRA; CHITARRA, 2005).

O processo metabólico consiste na quebra oxidativa de complexas moléculas de substratos, normalmente presente na parede celular, como amido, açúcar e ácidos orgânicos, em moléculas simples, no qual é liberado energia, dióxido de carbono e água. Estes são empregados para a biossíntese de novos compostos indispensáveis ao perfeito funcionamento e manutenção do vegetal (ROJAS-GRAÜ et al., 2009).

A taxa de respiração pode ser utilizada como um indicador da vida útil de fruta e hortaliça, quanto maior a taxa de respiração, menor é o tempo de armazenamento, e mais rápida é a deterioração do produto. Para garantir um prolongamento da vida de prateleira, a taxa de respiração deve ser reduzida ao nível mais baixo possível, o suficiente para manter as atividades essenciais de vida. Desta forma, a reserva armazenada da cultura é conservada e a vida pós-colheita do fruto é aumentada (GOYETTE et al., 2012).

Outro parâmetro importante indicador da atividade metabólica é o quociente respiratório (RQ), que é a razão entre da produção de gás carbônico pelo consumo de oxigênio. No processo normal de respiração aeróbica deve produzir um RQ perto de um, ou seja, para cada mol de CO_2 produzido, um mol de O_2 é consumido. Valor maior que a unidade indica que o organismo está hidrolisando carboidratos e produzindo gordura, ou, um substrato oxigenado utilizado no processo de respiração, como ácido orgânico. Valor menor que a unidade indica principalmente que a reação de oxidação não é completa, ou, o substrato é lipídio. Valor elevado do RQ indica respiração anaeróbica (RAVINDRA; GOSWAMI, 2008).

Há muitos fatores que afetam a taxa respiratória. Contudo, alguns são considerados mais importantes, que são os dependentes do ambiente de estocagem, particularmente em termos de composição gasosa e temperatura, que pode ser conduzido para preservar a fruta em boa condição (MANGARAJ; GOSWAMI, 2011).

3.2.1 Fatores que influenciam a taxa de respiração

3.2.1.1 Temperatura

A conservação de alimento utilizando método físico, como resfriamento, vem de longa data. O frio é empregado para desacelerar as ações enzimáticas e químicas e retardar ou mesmo inibir o crescimento microbiano. Dessa maneira, para aumentar a vida de prateleira de produto de origem vegetal, deve-se fazer a exposição ao frio imediatamente após a colheita (RUSSO, 2012).

O controle da temperatura é o fator que mais influencia na taxa de deterioração de produto de origem vegetal. Este apresenta uma relação direta com a taxa de respiração, sendo que a cada 10°C de aumento pode elevar de duas a três vezes as reações metabólicas (KADER, 2002; CARNELOSSI et al., 2005).

A respiração envolve o processo de metabolismo que representa as reações químicas de síntese (anabolismo) e de degradação (catabolismo) dos vegetais. Nessa via há uma predominância de reações oxidativas, que liberam energia em forma de calor. No entanto, quanto mais elevada à temperatura, maior é a respiração, o que resulta em uma maior produção de calor. Para que se garanta um produto com uma maior vida de prateleira, a produção desse calor deve ser diminuída, e para isso se faz necessário o controle da temperatura (CHITARRA; CHITARRA, 2005).

Conhecendo que cada fruta e hortaliça tem seu limite para que não aconteça injúria pelo frio, uma redução na temperatura aumenta a vida de prateleira em até 20% (FONSECA et al., 2002).

Gómez et al., 2009 estudaram a mudança estrutural, da composição química e da atividade antioxidante de tomate cereja

armazenado a 6°C e 20°C por 27 dias. Os resultados mostraram que os tomates armazenados a 6°C desaceleram a produção de ácidos orgânicos e inibiram a produção total dos carotenóides e licopeno, devido à desordem fisiológica causada pelo frio.

Em estudo realizado com tomate (*Solanum lycopersicum*) armazenado a 10°C e 20°C por um período de armazenamento de 20 dias, mostrou que os frutos armazenados a 10°C não apresentou mudança na firmeza e exibiu uma desaceleração da atividade enzimática (ADH) (LEÓN-SÁNCHEZ et al., 2009).

Maul et al. (2000) estudaram a influencia da temperatura no sabor e aroma de tomates armazenados a 5°C, 10°C, 12.5°C e 20°C, durante 12 dias. O estudo mostrou que os tomates armazenados a 5°C não teve uma boa aceitação dos provadores em relação ao sabor e aroma, indicando também que a baixa temperatura afeta as características organolépticas. Entretanto, os autores observaram que o armazenamento a temperatura entre 10°C e 13°C, apresentou efeito significativo positivo no sabor e aroma do tomate, sem apresentar qualquer mudança visual.

3.2.1.2 Composição atmosférica

A mudança na atmosfera que envolve produtos hortifrutícolas é uma tecnologia que vem sendo aplicada, a fim de estender a conservação dos produtos. O seu emprego tem como objetivo reduzir a taxa respiratória e outros processos bioquímicos. Essa redução acontece visto que os níveis de O₂ e CO₂ são baixos e altos, respectivamente, o

que leva a uma menor utilização das reservas de substratos (MAHAJAN; GOSWAML, 2001).

Em geral a concentração de O_2 deve ser abaixo de 8% para que se possa diminuir a atividade das enzimas envolvidas na respiração e também reduzir a produção de etileno. Este é um fitormônio que controla os aspectos fisiológicos do crescimento e do desenvolvimento do vegetal. Entretanto, dependendo o tipo do produto existe um mínimo de O_2 necessário de 1% a 3% para evitar a respiração anaeróbia (VIEIRA et al., 2006).

A concentração ideal de CO_2 não está ainda bem determinada, pois depende do tipo e do estágio de desenvolvimento do produto. Em cenouras mantidas às concentrações de 10% e 30% de CO_2 , Fonseca et al., (2002) mostrou que níveis elevados aumentam a taxa de respiração. Entretanto, níveis adequados de CO_2 , inibem a degradação de substâncias pécticas, aumentam a retenção do sabor e aroma, e possibilitam uma textura firme no produto por longo tempo (CHITARRA; CHITARRA, 2005).

Poucos trabalhos foram encontrados na literatura para tomates (*Lycopersicon esculentum Mill.*) acondicionados sob atmosfera modificada. Hong e Gross (2001) estudaram a influencia de diferentes concentrações de O_2 e CO_2 na qualidade de fatias de tomates. O trabalho mostrou que a atmosfera contendo 1% O_2 e 12% CO_2 e armazenado a 5°C, as amostras apresentaram melhor firmeza, cor, sólidos totais. Todavia, houve crescimento de fungos visíveis, após 15 dias de armazenamento.

No trabalho realizado por Vunnam et al. (2012) com tomates cereja, os autores mostraram que a taxa de respiração entre amostra

controle, atmosfera modificada, tratamento ultravioleta (UV) e atmosfera modificada + UV, as amostras tratadas somente com atmosfera modificada apresentaram menor taxa de respiração quando comparadas com as demais tecnologias aplicadas.

Surparlan e Kazuhiko, 2003, estudaram o efeito da combinação do tratamento com água quente e atmosfera modificada na qualidade do tomate Maru. A pesquisa mostrou que essa combinação diminui a perda de peso e crescimento de fungos, e ainda retarda mudança de cor e firmeza. Contudo, em relação aos sólidos solúveis e acidez titulável não apresentaram diferença significativa.

3.3 Modelo de determinação da taxa de respiração

A taxa de respiração em alimentos climatéricos pode ser definida pelo consumo de oxigênio e produção de gás carbônico no interior do aparelho. A expressão é dada pela taxa de variação de concentração de gás, peso do produto e volume livre do recipiente (TORRIERI et al., 2009):

$$r_{O_2} = - \frac{V_L}{100W} \frac{dO_2}{dt} \quad (3.1)$$

$$r_{CO_2} = \frac{V_L}{100W} \frac{dCO_2}{dt} \quad (3.2)$$

Em que r_{O_2} é a taxa respiratória em função do consumo de O_2 (mL/kg.h), r_{CO_2} é a taxa respiratória em função da produção de CO_2 (mL/kg.h), O_2 e CO_2 , são as concentrações de O_2 e CO_2 (%), V_L o volume livre (mL) e W o peso do tomate (kg).

A função regressão é frequentemente usada para ajuste de dados de concentração de gás versus o tempo, e a taxa de respiração é determinada pela primeira derivada da função regressão (CAMERON et al., 1989; HAGGER et al., 1992; MAHAJAN; GOSWAMI, 2001; DASH et al., 2007). Essa função é de dois parâmetros não exponencial semelhante ao modelo Peleg para curvas de sorção de umidade (PELEG, 1988), que é usada para ajustar a concentração de gás, a qualquer temperatura, dependente do tempo de armazenamento decorrido. Um modelo similar foi aplicado para dados de respiração de banana (BHANDE, et al., 2008):

$$[O_2] = 0.21 - \frac{t}{(at + b)} \quad (3.3)$$

$$[CO_2] = \frac{t}{(at + b)} \quad (3.4)$$

A primeira derivada da função regressão, equação 3.3 e 3.4, são usadas para determinar a taxa de variação da concentração do gás, conforme descrito abaixo.

$$\frac{d[O_2]}{dt} = -\frac{b}{(at + b)^2} \quad (3.5)$$

$$\frac{d[CO_2]}{dt} = \frac{b}{(at + b)^2} \quad (3.6)$$

Substituindo as equações 3.5 e 3.6 nas equações 3.1 e 3.2 obterá a taxa de respiração da fruta com o tempo.

3.4 Coberturas Comestíveis

3.4.1 Formação Coberturas Comestíveis

Segurança alimentar e ambiental tem estado em primeiro plano na pesquisa. Atualmente, há um aumento na tendência de emprego de matérias-primas favoráveis ao meio ambiente, ampliando a qualidade do alimento e reduzindo resíduos de embalagens não biodegradáveis (AKHTAR et al., 2012).

Os biofilmes comestíveis podem ser classificados como coberturas e filmes. O primeiro é uma fina camada de material comestível formada como revestimento sobre o produto, de modo que é aplicado de forma líquida pelo método de imersão ou aspersão. O segundo é uma fina camada pré-moldada elaborada em placa, e empregada como um invólucro no alimento (FALGUERA et al., 2011).

Geralmente filmes e coberturas são formados utilizando materiais biológicos como: polissacarídeos, proteínas e lipídios. Dependendo da sua composição, as funcionalidades destes materiais podem variar, com isso cada componente oferece diferentes propriedades a matriz. Quando os compostos são combinados podem gerar um resultado com propriedades melhoradas que são chamados de blenda (DIAB, 2001).

3.4.1.1 Polissacarídeos

Filmes de polissacarídeos não são oleosos e tem um apelo visual que os tornam desejáveis para aplicação como envoltórios em

produtos. Eles têm boa barreira a gás, no entanto, devido à sua natureza hidrofílica tem baixa barreira à umidade (USTUNOL, 2009). Para melhorar essa característica do filme composto por polissacarídeo, componente como lipídio é acrescentado à formulação do biofilme (PAN; CABALLERO, 2011).

Vários tipos de materiais existentes nessa área estão sendo estudados devido à sua capacidade inerente de se decompor no meio ambiente. Dentre os polissacarídeos mais utilizados na formação de filmes ou blendas poliméricas estão os derivados hidrossolúveis de celulose, hidroxipropilmetilcelulose (PASTOR et al., 2011), amido (BERTUZZI et al., 2007), quitosana (DUTTA et al., 2009), entre outros.

3.4.1.2 Hidroxipropilmetilcelulose (HPMC)

A celulose apresenta uma estrutura linear ou fibrosa sendo formada por unidades de β -D-glucopiranosose unidas por ligações glicosídicas do tipo β -(1 \rightarrow 4). Dependendo o tipo de celulose em estudo, o grau de polimerização (DP) pode variar entre 150 unidades na hemicelulose e entre 1000 a 15×10^5 na celulose. (WU et al, 2012). Devido à grande quantidade de resíduo gerado a partir da produção de biocombustível, em torno de 10^{10} toneladas anuais, a celulose é considerada uma matéria-prima inesgotável (HABIBI et al, 2010; CRUZ, 2011)

Os derivados de celulose têm sido extensivamente utilizados nas últimas décadas, principalmente pelo potencial de aplicação em diferentes áreas e sua biodegradabilidade, solubilidade em água e capacidade de formação de filmes. Além de ser comestível, apresentar

boa propriedade de barreira, não poluente e mais econômico quando comparados a outros materiais (JIMÉNEZ, 2010; AKHTAR et al., 2012).

Um dos derivados da celulose mais usados (desde o início dos anos de 1960) é o HPMC. A utilização dessas matrizes deve-se à existência de grande variedade deste polímero, que se classifica de acordo com a sua viscosidade e a proporção entre os grupos substituintes (PHAM; LEE, 1994; REKHI et al., 1999).

O HPMC é inodoro e não apresenta sabor, possui elasticidade e resistência mecânica à fratura, é estável à luz (BRINDLE; KROCHTA, 2008). Compatível com corantes e demais excipientes, pode ser utilizado também como agente de brilho na formulação. É de natureza não-tóxica e não iônica com capacidade de incorporar elevadas quantidades de substâncias ativas, preparação rápida, simples e econômica (VIRIDÉN et al., 2009). É aprovado para o uso alimentar pelo *Food and Drug Administration* (FDA) (21 CFR172.874) e pela *European Union* (EU) (CE 1995) e a segurança na utilização tem sido confirmado pelo *Joint Expert Comiteeon Food Additives and Contaminants* (JECFA) (BURDOCK, 2007).

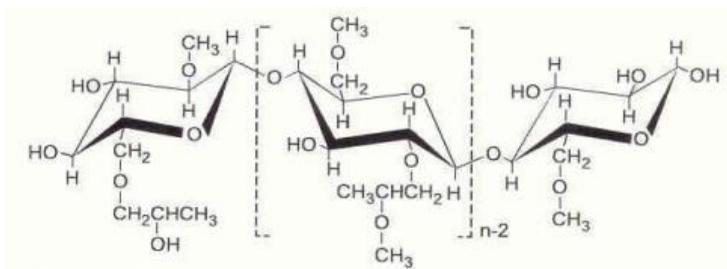
O método de obtenção deste polímero derivado da celulose é realizado pela reação primeiramente entre a celulose (previamente tratada em meio alcalino) e o cloreto de metileno (para introduzir grupos metóxi) e, posteriormente, com óxido de propileno com a finalidade de introduzir grupos éter propilenoglicose (PINTO, 2007).

A aplicação de HPMC foi estudada por Pérez-Gago et al. (2003), como cobertura comestível de ameixas e verificaram que depois de 6 semanas de armazenagem a 1°C, 3 dias a 6°C e 1 dia a 20°C,

reduziu a perda de textura e diminui a desordem fisiológica, melhorando assim a qualidade do produto comparado com a ameixa não revestida.

O HPMC é um polímero hidrofílico, composto de unidades de β (1 \rightarrow 4)-D-glicose ligada por ligações glicosídicas. Apresenta a possibilidade de formar gel em meio aquoso (FAHS, 2010). A estrutura química é mostrada abaixo:

Figura 3.1 Estrutura química do hidroxipropilmetilcelulose (HPMC).
FONTE: (SOLOMINS; FRYHLE, 2000)



3.4.1.3 Plastificantes

Filmes e revestimentos comestíveis precisam ter uma boa elasticidade, flexibilidade, baixa friabilidade e alta tenacidade para evitar fissuras durante o manuseamento e armazenamento. Para tal são adicionados plastificantes que diminuem as forças moleculares, aumentando a mobilidade da cadeia e melhorando a flexibilidade, alongamento e resistência do filme (SOTHONVIT; KROCHTA, 2001).

Formação de filme é dependente de dois tipos de interação: coesiva (força atrativa entre as moléculas do polímero) e adesão (força atrativa entre o filme e o substrato). Quando acrescentado os

plastificantes eles anexam ao longo das cadeias poliméricas diminuindo as forças que mantêm cadeias dos polímeros em conjunto (Van de Waals, London, Debye, ponte de hidrogênio). Dessa forma, podem suceder alterações nas propriedades físicas de permeabilidade ao vapor de água e gases e propriedades mecânicas e térmicas como resistência a tração e transição vítrea (AL-HASSAN; NORZIAH, 2012).

Moore et al., (2006) estudaram a influência da concentração de glicerol em algumas propriedades físicas de filmes obtidos com queratina. Os resultados apresentados pelos autores mostraram que a adição de glicerol mudou a microestrutura do filme, o deixando com uma superfície mais homogênea. Ainda, que a sua incorporação melhorou as propriedades mecânicas (tensão de ruptura, alongamento e módulo de Yong), a solubilidade e diminuiu a temperatura de transição vítrea.

No trabalho realizado por Srinivasa et. al. (2007), onde analisaram as propriedades mecânicas e de permeabilidade da quitosana com adição de plastificantes notou-se que filmes elaborados com os plastificantes tiveram um aumento na permeabilidade ao oxigênio e melhora na resistência e alongamento.

3.5 Filmes poliméricas

As membranas para separação podem ser classificadas de acordo com sua barreira de seletividade, estrutura, morfologia e natureza do material. Dentro do transporte de gás através de polímero tem uma forte dependência da morfologia, e pode ser distinguido em dois grupos: porosas e densas (SUSANTO; ULBRICHT, 2009).

Membranas densas têm como principal parâmetro importante às características físico-químicas que envolvem os polímeros utilizados e as substâncias a serem separadas, bem como a espessura (SCHRAMM; MORGENSTERN, 1999). Quanto ao mecanismo de transporte dos componentes envolvem as etapas de dissolução e difusão através do material constituinte. Um exemplo de fácil compreensão é a embalagem utilizada para alimentos, onde acontece somente à permeação, depois que o ar ou vapor d'água, dissolvem-se no material e se difunde ao longo de sua espessura (HABERT et al, 2006).

Esse tipo de membrana fornece uma elevada seletividade ou separação de gás a partir de sua mistura, mas o índice de transporte do gás é geralmente baixo. Uma propriedade importante é que mesmo o permeante de tamanho semelhante, pode ser separado, se a sua solubilidade na membrana for diferente significativamente (PANDEY; CHAUHAN, 2001).

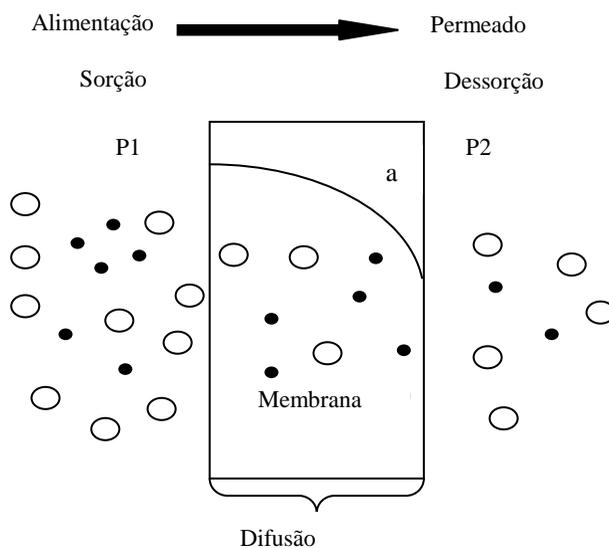
3.6 Permeação de gases através de filmes poliméricos

Em filme polimérico a propriedade mais importante é a sua capacidade para controlar a taxa de permeação de espécie diferente (BAKER, 2004). Estudo sistemático começou com Thomas Graham em 1866, que ao longo de um período de 20 anos, mediu as taxas de permeações dos gases conhecidos (GRAHAM, 1866). Nesse período o autor desenvolveu a primeira descrição do modelo sorção-difusão que é aceito até os dias atuais para o transporte de gás em filmes. Esse postulado propõe o processo de permeação envolvendo dois fatores: o termodinâmico e o cinético, o primeiro está associado à sorção, que é a

incorporação da molécula no polímero e o segundo a difusão que considera a parte da mobilidade da molécula (HU et al, 2003).

O modelo sorção-difusão descreve o transporte de gases em filmes, para um dado composto e ocorre em uma sequência de etapas: solubilização das moléculas na matriz polimérica, difusão através do filme e posteriormente dessorção para o lado de menor potencial químico. A Figura 3.2 ilustra o processo (BERNARDO et al., 2009).

Figura 3.2 Representação do mecanismo sorção-difusão em filmes. a) membrana; ● ◯ moléculas de gás.



3.6.1. Sorção em polímeros

A informação da sorção é descrever a solubilidade dos polímeros selecionados, sendo importante quando utilizados como uma solução de revestimentos ou películas de algum produto. O fenômeno da

sorção é descrito pela energia livre de Gibbs, que é dependente da mudança da entalpia e entropia, isto é, depende da atividade do gás na matriz polimérica (SEYMOUR, 1990).

Para filmes não porosos, ou quando a solubilidade do gás é baixa, a sorção descreve um comportamento linear entre a concentração e pressão, no qual pode ser apresentado pela Lei de Henry (BUDD; MCKEONWN, 2010):

$$C = S.p \quad (3.7)$$

onde o termo S é o coeficiente de sorção. Quando a interação gás polímero é fraca, pode considerar o termo constante independente da concentração sorvida a uma dada temperatura.

3.6.2 Difusão em polímeros

A difusão em polímeros é representada pela facilidade da molécula se mover entre as cadeias do polímero. Isto pode ser caracterizado pela temperatura de transição vítrea (Tg). Quando o polímero está abaixo da Tg, ou seja, estado vítreo, não tem energia suficiente para permitir o deslocamento de uma cadeia em relação à outra, limitando a mobilidade da cadeia do polímero. Desse modo, podem existir espaços vazios na matriz polimérica, que atuam imobilizando porção das moléculas permeantes por aprisionamento ou por interação com sítios da alta energia na periferia do microporo (BERNARDO et al, 2009).

Acima da Tg o polímero está no estado elastomérico, ou seja, tem energia suficiente para que as cadeias poliméricas apresentem maior

liberdade de movimentação, devido à quebra de ligações intermoleculares. Assim, há um espaço livre entre as cadeias onde pequenas moléculas podem permear. Os elastômeros quando submetidos a uma tensão de deformação, conseguem ingressar rapidamente ao novo estado de equilíbrio, devido ao fato de possuírem um tempo de relaxação curto. Isso gera então, mobilidade igual para a molécula de permeante, existindo somente um coeficiente de difusão para filmes poliméricos (PEISINO, 2009).

3.6.3 Permeabilidade de gás

O modelo para determinar o mecanismo de permeação de gás em polímeros é baseado nas equações descritas por Wijamns e Baker (1995) e Baker (2004) que é conhecida como modelo de sorção-difusão. A descrição matemática tem uma base sólida da termodinâmica que demonstra que o transporte de gás ocorre devido à existência do gradiente de potencial químico, sendo que os componentes são transferidos para o lado de menor potencial. Este gradiente resulta da diferença de pressão dos componentes entre os lados da membrana. Com isso, o fluxo do componente i através da membrana, J_i , em condições de regime estabelecido, é descrito pela primeira lei de Fick conforme a equação 3.8:

$$J_i = -D_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x} \right) \quad (3.8)$$

sendo $d\mu_i/dx$ o gradiente de potencial químico do componente i na direção perpendicular à superfície da membrana e D_i o coeficiente fenomenológico de transporte.

Restringindo a força motriz a gradientes de pressão e concentração, o potencial químico resulta em:

$$d\mu_i = RT \ln \gamma_i c_i + v_i dp \quad (3.9)$$

sendo c_i a fração molar (mol/mol) do componente i , γ_i o coeficiente de atividade que relaciona a concentração com a atividade, p a pressão e v_i o volume molar do componente i . Para fases incompressíveis, tais como membranas sólidas e líquidas, o volume molar pode ser considerado constante, e a equação (3.9) em relação à concentração e pressão assume a forma:

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln \gamma_i c_i + v_i (p - p_i^o) \quad (3.10)$$

sendo μ_i^o o potencial químico padrão na pressão de referência p_i^o .

Para gases compressíveis, o volume molar é função da pressão e, portanto, usando a lei dos gases ideais e integrando a equação (3.9), obtém-se:

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln \gamma_i c_i + RT \ln \left(\frac{p}{p_i^o} \right) \quad (3.11)$$

Para garantir que os potenciais químicos de referência (μ_i^o) sejam idênticos nas equações 3.10 e 3.11, a pressão de referência p_i^o é tomada com a pressão de vapor de saturação de i (p_i^{sat}). As equações podem, então, ser reescrita:

$$\mu_{i(m)} = \mu_i^o + RT \ln \gamma_{i(m)} c_{i(m)} + v_i (p - p_i^{sat}) \quad (3.12)$$

para a espécie presente na membrana, e como:

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln \gamma_i c_i + RT \ln \left(\frac{p}{p_i^{sat}} \right) \quad (3.13)$$

para a espécie na fase gasosa.

Admite-se que há equilíbrio entre as interfaces da membrana e a fase gasosa, tanto na alimentação quanto no permeado, e que a pressão aplicada em uma membrana densa é constante ao longo de toda sua espessura, sendo o gradiente de potencial químico através da membrana função somente do gradiente de concentração. Considerando que a membrana em contato com a solução esteja em equilíbrio, então pode se igualar as duas fases em termos de seus potenciais químicos, resultando:

$$\mu_i^o + RT \ln \gamma_{i_o} c_{i_o} + RT \ln \left(\frac{p}{p_i^{sat}} \right) = \mu_i^o + RT \ln \gamma_{i_{o(m)}} c_{i_{o(m)}} + v_i (p - p_i^{sat}) \quad (3.14)$$

Rearranjando em função da concentração na membrana:

$$c_{i_{o(m)}} = \frac{\gamma_{i_o}}{\gamma_{i_{o(m)}}} \cdot \frac{p_0}{p_i^{sat}} \cdot c_{i_o} \exp \left(\frac{-v_i (p_0 - p_i^{sat})}{RT} \right) \quad (3.15)$$

O termo exponencial da equação 3.15 é muito próximo de um, mesmo para altas pressões p_0 . Assim, equação se resume a:

$$c_{i_{o(m)}} = \frac{\gamma_{i_o}}{\gamma_{i_{o(m)}}} \cdot \frac{p_0}{p_{isat}} \cdot c_{i_o} \quad (3.16)$$

onde $c_{i_o} \cdot p_0$ é a pressão parcial de i na alimentação, p_{i0} :

$$c_{i_{o(m)}} = \frac{\gamma_{i_o}}{\gamma_{i_{o(m)}}} \cdot \frac{p_{i_o}}{p_{isat}} \quad (3.17)$$

O termo $\gamma_{i0}/P_{\text{isat}} \cdot \gamma_{i0(m)}$ é definido como o coeficiente de sorção, S_i , assim, a concentração do componente i na interface alimentação/membrana pode ser descrita como:

$$c_{i0(m)} = S_i \cdot p_{i0} \quad (3.18)$$

Da mesma forma, para a concentração do componente i na interface membrana/permeado, tem-se que:

$$c_{i_l(m)} = S_i \cdot p_{i_l} \quad (3.19)$$

Substituindo na equação 3.8 o potencial químico pela diferença de concentração, obtém-se o fluxo através da membrana do componente em questão entre os lados da alimentação e do permeado:

$$J = D_i \cdot \left(\frac{C_{i0(m)} - C_{i_l(m)}}{l} \right) \quad (3.20)$$

onde: l é a espessura da membrana e D_i o coeficiente de difusão. A combinação das equações 3.19 e 3.20 com a expressão da primeira lei de Fick fornecem:

$$J_i = D_i \cdot S_i \left(\frac{p_{i0} - p_{i_l}}{l} \right) \quad (3.21)$$

onde o produto $D_i S_i$ é definido como permeabilidade, P_i , do componente i na membrana, resultando na expressão:

$$J_i = P_i \left(\frac{p_{i0} - p_{i_l}}{l} \right) \quad (3.22)$$

Esta equação é muito empregada para prever as propriedades de permeação de gases em membranas. No entanto, se restringe a sistemas que se comportam de acordo com as considerações admitidas anteriormente: somente há gradiente de concentração na membrana e a

sorção de um componente na membrana é proporcional à sua atividade na fase gasosa adjacente.

A unidade mais comumente usada para expressar a permeabilidade de gases em polímeros é o Barrer ou $\text{mol}\cdot\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa}$.

3.6.4 Fatores que afetam a permeação de gases

Durante o processo de transporte de gás através de filmes existem alguns fatores que comprometem o desempenho da permeação dos compostos gasosos, que devem ser ressaltados, tais como composição e pressão de alimentação, temperatura e estrutura polimérica (DA SILVA, 2009).

3.6.4.1 Composição e pressão da alimentação

Quando ocorre uma alteração na composição ou pressão da alimentação, isso afetará diretamente a solubilidade do gás no filme, como é visto no modelo sorção-difusão. Pode-se notar que mudando pressão de alimentação, sucede uma variação no fluxo do componente pelo filme, que com o aumento da pressão do lado da alimentação acontecerá um aumento na permeabilidade do gás para o lado do permeado (HABERT et al., 2006).

3.6.4.2 Temperatura

O efeito da temperatura na permeabilidade é mais complexo. Geralmente segue o mesmo efeito provocado no coeficiente de difusão,

ou seja, uma redução na temperatura diminui a permeabilidade. Entretanto, dependendo da temperatura crítica do gás, o aumento na solubilidade pode superar a redução na mobilidade segmental, ocasionando um aumento na permeabilidade (PEISINO, 2009).

Quando ocorre um aumento da temperatura, em geral, a solubilidade decresce, enquanto que o coeficiente de difusão aumenta. No entanto, para gases permeantes (temperatura crítica acima da temperatura de alimentação) o aumento da difusividade compensa a diminuição da solubilidade (SRIDHAR, 2007).

3.6.4.3 Estrutura química da matriz polimérica

Está bem estabelecido que as estruturas químicas juntamente com propriedades físicas do material do filme polimérico podem influenciar a permeabilidade. Sabe-se que a resposta de um material polimérico de impregnação é fortemente influenciada pela polaridade e característica estérica do polímero e do permeado. A manifestação destes efeitos é diferente para polímeros acima ou abaixo da sua temperatura vítrea (T_g) (MATTEUCCI et al., 2006).

O tamanho e forma dos grupos volumosos em ambas as cadeias do polímero principal e cadeia lateral determina certas propriedades fundamentais tais como densidade de empacotamento e rigidez. A ausência de tais grupos tende a aumentar a regularidade estrutural, o que favorece um aumento da densidade. O efeito de substituintes laterais na cadeia central alifática das poliamidas tem uma forte influência sobre as propriedades de separação de gases. Grupos hidrocarboneto volumosos forçam os segmentos de cadeia paralelas mais distantes, aumentando

desse modo o volume livre e diminuindo a ligação de hidrogênio e rigidez, o que aumenta a permeabilidade (PANDEY; CHAUHAN, 2001).

A polaridade e ligação de hidrogênio são fatores importantes em praticamente todas as propriedades de polímeros. A polaridade elevada de moléculas ou os grupos funcionais determinam o deslocamento das cadeias devido a maior força de atração. Um elevado grau de polaridade aumenta a interação entre as cadeias poliméricas, contribuindo para um nível de cristalinidade, com isso diminui a mobilidade segmental, que certamente influenciará a permeabilidade (MATTEUCCI et al., 2006).

No trabalho realizado por Yampolskii (2012), mostrou que a substituição de cadeia lateral no polímero de siloxano por cadeia de tamanho de grupo maior, tornando a cadeia menos flexível, apresentou um aumento da Tg, e uma diminuição na permeabilidade.

A permeabilidade a gás do polímero de HPMC está ligada com o grau de substituição (DS). No estudo a variedade usada do polímero é o Methocel (E19) que apresenta 28 a 30% de grupo metoxi e 7 a 12% de grupo hidroxipropoxi (USP29/NF34 2006). Desse modo, quanto maior é o DS, menor é a flexibilidade da cadeia e a permeabilidade a gás (CALLE et al., 2013).

3.7 Medida de permeabilidade de gás

A permeação de gás através de filmes é dada pelo transporte que ocorre com consequência do gradiente de potencial químico, pelo qual os componentes são transferidos em direção ao estado de baixo

potencial (DA SILVA, 2009). A permeabilidade pode ser influenciada por fatores como a temperatura, pressão, a concentração, a massa molar, o tamanho e a natureza da molécula penetrante, a compatibilidade do par polímero/penetrante, os graus de reticulação e a cristalinidade do material polimérico (HABERT et al., 2006).

Métodos experimentais de medida de parâmetros de permeabilidade a gás de filmes poliméricos são fechados. A ênfase na área de experimento é na simplicidade da medida, por outro lado, a precisão e confiabilidade são primordiais (LIN, 2005).

O procedimento tradicional para medida da permeabilidade de gás envolve a criação de um diferencial de pressão através do filme, e a medida é realizada por meio de diferença de pressão ou volume que passa para o lado de menor pressão do sistema. O ASTM D1434 tem dois procedimentos para análise de permeabilidade: manométrico ou volumétrica (BROWN, 2006).

O funcionamento dos métodos é muito semelhante, o filme de teste fica dividindo a célula em alta e baixa pressão. A diferença essencial nos dois métodos é que no de pressão constante o lado com baixa pressão está ligado a um dispositivo para medir o aumento do volume conforme aconteça à permeação do gás, mantendo a pressão constante. Já no método de volume constante um dispositivo é conectado do lado de baixa pressão que mede o aumento da pressão com o tempo (PRABHAKAR, 2006).

Além dos dois processos tradicionais existe o método baseado na norma ASTM D3985-05, sendo o filme selado entre duas câmaras, de um lado passa um fluxo de gás de oxigênio ou de gás carbônico, e do outro nitrogênio, que age com agente carregador. Nos dois lados são

equipados com um controlador de fluxo para manter a pressão constante nos compartimentos (BROWN, 2006).

A realização da leitura acontece do lado do gás carregador e pode ser obtida por equipamentos como: cromatógrafo, espectrômetro de massa e sensor de oxigênio. A principal desvantagem desse método é o elevado custo do equipamento (LIN, 2005).

O método da diferença de pressão pode ser visualizado no trabalho realizado por Di Pierro et al (2005), que mediu a permeabilidade do filme comestível a base de farinha de soja. No método do fluxo contínuo Ribeiro (2005) mensurou a permeabilidade de filmes com base de quitosana, amido e alginato.

Observa-se que o conhecimento da permeabilidade ao O_2 e CO_2 de filme comestível a base de HPMC é de grande interesse devido à falta de dados na literatura e sua importância para aplicação em frutas e hortaliças, particularmente em tomates, matéria-prima usada no presente estudo.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Matéria-prima

Os tomates cereja utilizados neste trabalho foram adquiridos no mercado local, do mesmo fornecedor, selecionados pelo tamanho, grau de maturação e integridade física. Posteriormente, foram higienizados e acondicionados no laboratório.

O Hidroxipropil-metilcelulose (HPMC) (Methocel E19) com grau alimentício foi fornecido pela empresa Dow Brasil S.A. (São Paulo), a cera de abelha da GM Ceras (São Paulo), o ácido esteárico Labsynth produtos para laboratórios LTDA (São Paulo), o glicerol Casa da Química Indústria E Comércio. LTDA (São Paulo) e Tween 80 da Vetec Química Fina LTDA (Rio de Janeiro).

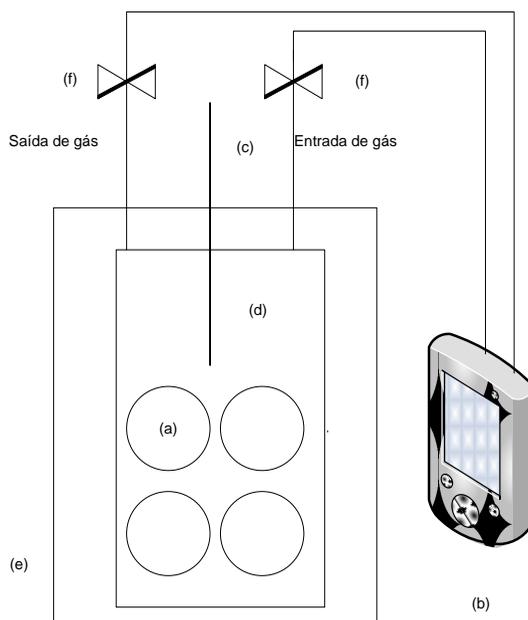
4.2 Taxa de respiração

A Figura 4.1 mostra o dispositivo montado para medir a taxa de respiração de fruta em sistema não permeável fechado (LEE et al., 1991; GONG; COREY, 1994; HONG;GROSS, 2001; AZEVEDO, 2007; TORRIERI et al., 2009; CALEB et al., 2012).

A unidade experimental foi construída em aço inox. O seu volume foi determinado através da altura (7.33 cm) e o diâmetro (5.74 cm) do compartimento resultando em 189.79 cm³. O controle de gás foi realizado por duas válvulas tipo agulha (Swagelok tube fitting). A temperatura interna do sistema foi medida por termopar tipo “J” e a quantificação da concentração de O₂ e CO₂ foi realizada utilizando leitor

automático de gases (Checkmate II PBI-Dansensor, Denmark). A temperatura do sistema foi mantida constante pela imersão da unidade experimental em banho termostático.

Figura 4.1 Desenho do Dispositivo experimental para medir a taxa de respiração de frutos: (a) amostras de tomate; (b) Analisador de gás ;(c) Termopar; (d) Compartimento do fruto, (e) banho termostático; (f), Válvulas .



4.3 Determinações da taxa de respiração

A taxa de respiração do tomate foi obtida a partir da concentração do O_2 e CO_2 utilizando o método do sistema fechado, com circulação do ar no circuito, como mostra a Figura 4.1, para evitar a modificação da concentração dos gases e pressão do sistema (BENÍTEZ,

et al., 2012). Aproximadamente $64\text{g} \pm 1,5\text{g}$ de tomate (a) foram colocados dentro do recipiente (d) contendo ar atmosférico. O sistema foi fechado com um flange formato borboleta e depois colocado dentro do banho termostático (e) para garantir as condições operacionais. As válvulas (f) do sistema eram abertas e a amostra de gás monitorada usando o analisador de gás (b) Checkmate II, em circuito fechado. As leituras foram realizadas de hora em hora até o final do experimento, num tempo total de 60 horas (TORRIERI et al., 2009). As temperaturas foram de 5°C , 10°C , 15°C e 20°C , para tomates com e sem cobertura comestível. As análises foram realizadas em duplicatas e os resultados obtidos pela média dos experimentos.

O modelo empírico apresentado nas equações (3.3) e (3.4) foram utilizados para gerar dados de concentração e determinar a taxa de respiração a partir dos dados experimentais. Um programa computacional foi desenvolvido para determinar as taxas de respiração aplicando o método Gauss-Newton para resoluções das equações do modelo.

O cálculo do volume livre consiste no volume total do equipamento menos o volume ocupado pela amostra, calculado como uma função da massa e densidade aparente. A densidade do tomate foi determinada através do método gravimétrico, aonde a amostra flutua em uma solução com densidade conhecida. Primeiramente pesou-se 300 g de água em um béquer em seguida adicionou-se o tomate e observou-se o comportamento da amostra na água, que neste caso ficou submerso devido sua densidade ser maior que a da água. Sendo assim 9,04 g de cloreto de sódio (densidade de 2.165 kg/m^3) foram adicionadas, com o objetivo de aumentar a densidade da água, permitindo a flutuação do

tomate. A densidade final da solução (água+cloreto de sódio) foi de 1.016 kg/m³.

Para a determinação do quociente de respiração (QR) foi utilizado à equação abaixo:

$$RQ = \frac{r_{CO_2}}{r_{O_2}} \quad (4.1)$$

Para quantificar a influencia da temperatura na taxa respiratória nos dois tratamentos, com e sem filme comestível, foi empregado o modelo de Arrhenius para o ajuste:

$$k(T) = k_0 \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \quad (4.2)$$

sendo que k(T) representa a taxa respiratória do tomate em função da temperatura (mL/kg.h), k₀ é a constante pré-exponencial, Ea é a energia de ativação, R é a constante universal dos gases (8,3144 J/mol.K) e T a temperatura (K).

A energia de ativação foi então calculada por meio da linearização da equação (4.8).

Os quocientes de temperatura (Q₁₀) foram calculados com base nas taxas de produção de O₂ e CO₂ de 5°C para 15°C e 10°C para 20°C, de acordo com a seguinte fórmula:

$$Q_{10} = \frac{R(T + 10^\circ\text{C})}{R(T^\circ\text{C})} \quad (4.3)$$

onde R (T+10°C) é a taxa respiratória à temperatura T+10°C e R (T°C) é a taxa respiratória à temperatura T em °C.

4.4 Coberturas Comestíveis

4.4.1 Formulação da cobertura comestível

A cobertura comestível foi elaborada a partir do HMPC de acordo com a metodologia descrita por Pérez-Gago et al. (2005). Para a formulação utilizou-se HPMC, lipídios, plastificante e emulsificante. Na Tabela 4.1 é listada a quantidade de cada substância usada, em base seca.

Uma solução com 5% de HPMC e 30% de água aquecida até 90°C. O HPMC foi gradativamente adicionado na água sob agitação, para a solubilização e após sua dissolução completa, foi adicionado 70% de água fria. A hidratação do HPMC foi completada resfriando e homogeneizando a solução à temperatura de 30°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) por 30 min.

Em seguida foi adicionado o ácido oléico, cera de abelha, glicerol e Tween 80, conforme mostrado na Tabela 4.1. Novamente a solução foi aquecida até 98°C para a solubilização de todos os compostos. Depois a suspensão foi homogeneizada utilizando um agitador (Ultra- Turrax T25, IKA) a 13000 rpm por 1 minuto e a 22000 rpm por mais 3 minutos. A emulsão pronta foi desgaseificada em um banho ultrassônico (Maxiclean, 1400A) e resfriada até a temperatura de 25°C.

Para a preparação do filme a solução foi despejada em placas, e em seguida colocada em estufa a 25°C por 24h para a secagem. Quando prontos os filmes permaneceram 48 horas acondicionadas em um dessecador antes de serem realizadas as análises.

Tabela 4.1 Substâncias e concentração utilizadas na formulação do biofilme em base seca.

Composto	Concentração
HPMC	48.0
Glicerol	16.0
Cera de abelha	30.0
Ácido oléico	6.0

4.4.2 Aplicação do revestimento nos frutos

A aplicação do revestimento nos frutos foi realizada por imersão em solução à temperatura de 25°C, em seguida foram colocados em um suporte para a secagem à temperatura ambiente. Este procedimento foi realizado duas vezes para garantir que o produto formasse uma camada de filme. Depois de prontos foram colocados dentro do equipamento para análise da cinética de respiração.

4.5 Caracterização da Cobertura Comestível

4.5.1 Espessura do filme

Filmes biodegradáveis tem sua espessura variável, devido sua forma de elaboração no processo de produção. A determinação da espessura foi realizada com um micrômetro digital de disco (No. 293-561-30, Mitutoyo, Japão) com escala de 0 a 0,25mm com precisão de 0,001mm. Cinco medidas de espessura foram tomadas em cada uma das amostras de teste em 5 diferentes pontos e os valores médios foram usados para calcular a permeabilidade (CERQUEIRA et al., 2009).

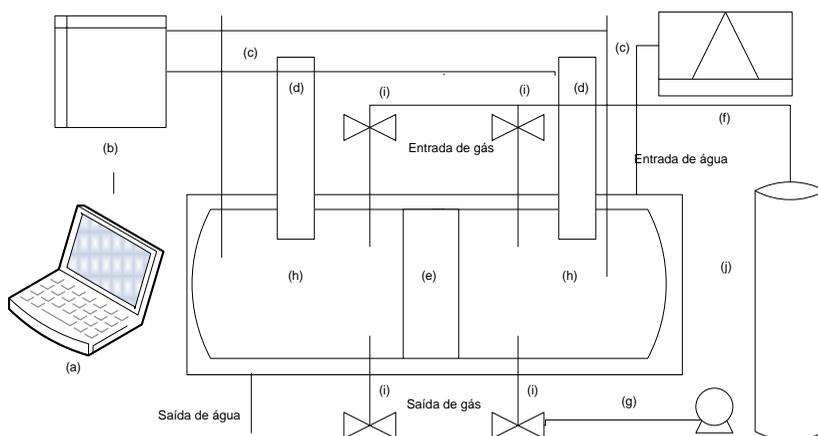
4.6 Medida da permeabilidade a gás

A Figura 4.3 mostra o dispositivo montado para medir permeabilidade de filmes poliméricos. A metodologia que foi aplicada para a construção do dispositivo teve como referência a norma ASTM D1434 (2009) que estima de transferência de gás de filme em estado estacionário.

O sistema é totalmente de aço inox, o controle do gás é realizado por quatro válvulas tipo agulha (Swagelok tube fitting) e a temperatura monitorada por termopares tipo “J” colocados em ambos os compartimentos. A transmissão de dados de pressão é informada por um transdutor de pressão piezoresistivo em uma câmara, tipo WTP 4010-Industrial, (Wärmer), com precisão de 0,1% e faixa de medida de -1 a 3 bar, e em outra câmara um transdutor de pressão digital ultra preciso (Velki), com precisão de 0,01% e faixa de medida de 0 a 6 bar. O sistema é encamisado para o controle da temperatura com um banho termostático. Internamente há duas placas porosas para suporte da membrana com tamanho de poros entre 5 a 10 μm , e dois anéis de borracha para fazer a vedação. As duas câmaras têm as mesmas dimensões com um volume total de cada compartimento é de 6,57 cm^3 , e uma área de transferência de 6,88 cm^2 . Os termopares e transdutor da Wärmer são ligados em um sistema de aquisição de dados, (Agilent Technologies 34972), que fornece a temperatura em graus Celsius e a pressão em voltagem, aonde a conversão de voltagem é 2,5V correspondentes à 1bar. O transdutor da marca Velki tem um programa *Control Center Series* (CCS30) que apresenta o resultado na escala de pressão desejável. A célula possui entrada para os gases em que no

presente estudo foram utilizados: oxigênio (99%) e gás carbônico (99,9%).

Figura 4.2 Desenho do aparato montado para medir a permeabilidade de gás de filmes: (a) computador; (b) aquisição de dados; (c) termopares; (d) transdutor de pressão; (e) filme e suporte para o filme. (f) banho termostático; (g) bomba á vácuo; (h) compartimentos.



4.7 Determinação da permeabilidade.

De acordo com a norma ASTM D1434, a amostra foi selada entre as duas câmaras com dois anéis de borracha para evitar o vazamento para o meio externo. De um lado contém o gás específico a uma maior pressão, e do outro lado, menor pressão.

Após a selagem do filme (e) entre os compartimentos com o auxílio das placas porosas, as válvulas (i) eram abertas por 1 minuto para fazer a limpeza do sistema. Logo após deixou-se os dois

compartimentos (h) à pressão atmosférica, e em um dos lados do compartimento era retirado o gás com uma bomba a vácuo (g) e no outro deixado com fluxo contínuo para manter a pressão constante.

A permeação do gás no lado de baixa pressão é indicada com o aumento da pressão através do transdutor (d). Essa medida fornece um resultado estimado do gás puro através do filme (e).

O cálculo para a determinação do coeficiente de permeabilidade envolve um balanço de massa de gás no lado de baixa pressão, sendo a pressão de gás (CO_2 ou O_2) medida por um transdutor de pressão apresentado pela equação 4.4:

$$\frac{V \partial C_g}{\partial t} = A \cdot N_a \quad (4.4)$$

Sendo A a área de permeação do filme (m^2), V o volume do compartimento (m^3), C_g a concentração molar do gás (mol/m^3) e t o tempo (s).

Considerando que o fluxo é dado pela equação (3.22) e que a concentração é igual P/RT seguindo a lei dos gases ideais, e o volume é constante a equação torna-se:

$$\frac{V}{RT} \frac{\partial P_g}{\partial t} = A \cdot \frac{P_e}{l} \cdot \Delta p \quad (4.5)$$

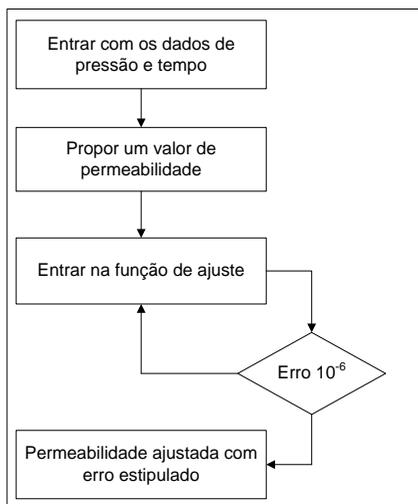
sendo R a constante dos gases ($\text{m}^3 \cdot \text{Pa} / \text{K} \cdot \text{mol}$), T a temperatura da câmara (K), Δp a diferença de pressão entre as câmaras (Pa), l a espessura do filme (μm). Integrando a equação (4.5) e deixando em função do compartimento com menor pressão temos:

$$P_{2(n+1)} = P_1 - (P_1 - P_{2i}) \exp\left(-\frac{A \cdot R \cdot T \cdot t \cdot P_e}{V \cdot l}\right) \quad (4.6)$$

Assim a permeabilidade (P_e) é dada em $\text{mol} \cdot \mu\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$, e $P_{2(n+1)}$ é a pressão no tempo, P_1 é a pressão do lado do compartimento onde o fluxo é constante e P_{2i} é a pressão inicial do compartimento de baixa pressão (Pa).

Para fazer o ajuste da permeabilidade foi desenvolvida uma rotina no software Matlab (R2012a). Abaixo é apresentado um fluxograma do programa, como os dados de entrada de pressão e tempo, e estimativa do valor inicial de permeabilidade, até obter um erro menor que 10^{-6} .

Figura 4.3 Fluxograma do programa.

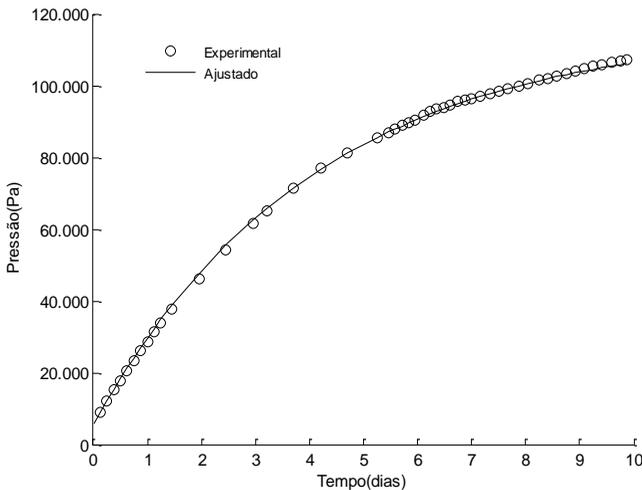


5. RESULTADO E DISCUSSÃO.

5.1. Validação do equipamento construído para permeabilidade

O equipamento foi validado utilizando filmes de permeabilidade conhecida e comparado com permeabilidade obtida em equipamento tipo Oxtran.

Figura 5.1 Variação da pressão com o tempo de análise do CO₂ no compartimento de menor pressão.



A Figura (5.1) apresenta o comportamento da variação da pressão com o tempo no compartimento de menor pressão. Os dados foram ajustados pela equação 4.12 e determinou-se o valor da permeabilidade. Observa-se que os valores de permeabilidade não variam ao longo do tempo. Assim, definiu-se que com o tempo de 60 h

já obteria dados suficientes e confiáveis para determinar o valor da permeabilidade. Outro fato observado é que a pressão inicial no compartimento de menor pressão sendo de 0,2 bar ou 0,6 bar não influencia no valor da permeabilidade. Há somente alteração no fluxo de gás e o valor do parâmetro mantém-se constante independente da pressão inicial.

As análises das permeabilidades das amostras de embalagens para validação do equipamento foi realizada no Centro de Tecnologia de Embalagem - CETEA/ITAL Campinas-SP como mostra a Tabela (5.1). O aparelho que é utilizado para a realização da medida da permeabilidade do O₂ é do tipo Oxtran da Modern Company Inc, com sensores coulométricos.

Tabela 5.1. Dados de permeabilidade dos filmes com método Oxtran e com o equipamento montado no Laboratório de Propriedades Físicas de Alimentos - PROFI-UFSC.

Dados	Embalagens e o gás analisado	
	BOPP/PEDD-CO ₂	EVA-O ₂
CETEA	2,09X10 ⁻⁹	1,28X10 ⁻⁹
Aparato Profi	1,95X10 ⁻⁹	1,19X10 ⁻⁹
Diferença	6,58%	7,11%

BOPP/PEDD- polipropileno biorientado e polietileno de baixa densidade (Lamine). EVA – copolímero de etileno e acetato de vinila (Cryovac). Os dados de permeabilidade estão expressos no Sistema Internacional SI- mol.µm/m².s.Pa.

Observa-se que os valores de permeabilidade ao CO₂ e O₂ são da mesma ordem de grandeza que os obtidos pelo Oxtran, a diferença apresentada de 7% pode ser pela sensibilidade dos equipamentos e/ou erro experimental. O equipamento Oxtran é totalmente automatizado, e faz a correção do volume do gás permeado para as condições normais de

temperatura e pressão (CNTP), pela da pressão barométrica do local do ensaio que é informado ao programa.

5.2 Permeabilidade de filme comestível

O O₂ é o principal componente que pode causar oxidação e que inicia várias alterações indesejáveis nos alimentos, tais como odor, cor, sabor e deterioração de nutrientes. Filmes proporcionando uma barreira adequada ao oxigênio podem ajudar a melhorar a qualidade dos alimentos e aumentar a sua vida útil. A concentração de CO₂ é muito importante em aplicações específicas de embalagens de atmosfera modificada. Isto é, para alimentos que respiram (frutas e hortaliças), pode desacelerar o metabolismo, quando aplicado em uma concentração aceitável pelo produto.

Após a validação do equipamento construído realizou-se a medida de permeabilidade aos gases dos filmes comestíveis à base de HPMC, para O₂ e CO₂. A temperatura de 23°C e 0% de umidade relativa, as permeabilidades ao O₂ e CO₂ obtidas foram de 2.11×10^{-10} e 2.19×10^{-9} mol.μm/Pa.s.m², respectivamente, para filmes de espessura de 0.205 ± 0.03 mm. Os experimentos foram realizados em triplicata a mesmas condições operacionais.

Os resultados mostram que a permeabilidade do CO₂ é 10 vezes maior que a do O₂. Esse comportamento é porque o CO₂ tem um maior coeficiente de solubilidade, e se dissolve facilmente na matriz hidrofílica formada no filme (MUJICA-PAZ e GONTARD, 1997). A permeabilidade obtida para filmes cuja matriz polimérica é à base de polissacarídeos como a quitosana obteve-se valores de permeabilidade

ao CO₂ 36 vezes maior que para permeabilidade ao O₂ (CERQUEIRA et al., 2011).

A permeabilidade ao O₂ de filme a base de HPMC encontrada na literatura foi de 1.6×10^{-10} mol.μm/Pa.s.m², a mesma concentração de sólidos totais (NAVARRO-TARAZAGA et al. 2011). Essa diferença pode ser explicada pelo maior conteúdo de glicerol na formulação, usada pelo autor na proporção de HPMC/glicerol 2:1 e, no presente estudo foi 3:1. Quando o conteúdo de plastificante é alto, os grupos hidrofílicos podem reduzir a mobilidade da molécula de O₂ e resultar em um menor coeficiente de difusão, diminuindo o valor de permeabilidade (Müller et al., 2008). Outra explicação pode ser devido ao uso de emulsificante Tween 80 que diminui a tensão superficial, facilitando assim a interação do gás com o polímero (Brandelero et al., 2013).

Não foram encontrados na literatura valores de permeabilidade ao CO₂ em filmes utilizando HPMC para efeito de comparação.

5.3 Cinética de respiração do tomate cereja com e sem revestimento comestível.

A concentração de gás no interior do equipamento foi avaliada durante 60 horas, período necessário para alcançar a taxa constante .

As Figuras (5.2) a (5.5) apresentam os resultados das concentrações dos gases no volume livre do recipiente contendo tomates com e sem revestimento comestível. As equações 3.3 e 3.4 do modelo ajustaram bem os dados experimentais conforme R² mostrado na Tabela 5.2.

A concentração dos gases (O_2 e CO_2) determinada pelo analisador de gás mostrou que ao final do período de armazenamento as amostras acondicionadas a $20^\circ C$ sem e com filme apresentaram maior consumo de O_2 de 52,68% e 58,36%, respectivamente, comparadas as amostras acondicionadas a $5^\circ C$. A concentração de CO_2 aumentou 61% e 73% para o fruto sem e com revestimento, respectivamente, quando comparadas as amostras condicionadas a $5^\circ C$.

Figura 5.2 Cinética de respiração a $5^\circ C$.

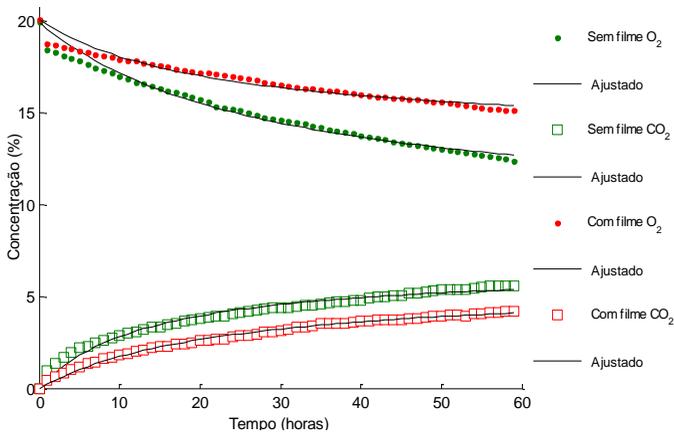


Figura 5.3 Cinética de respiração a 10°C.

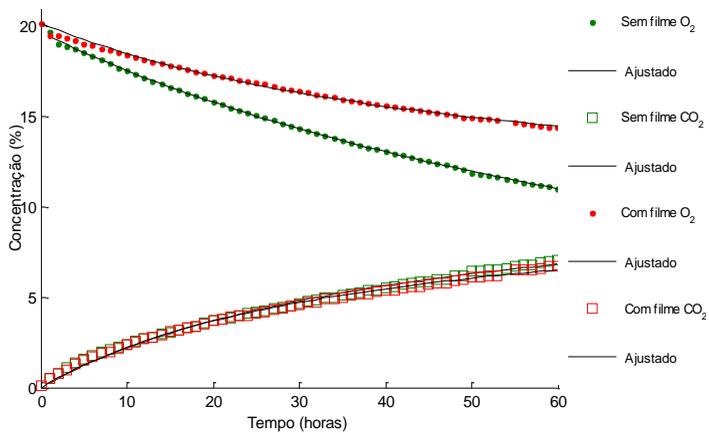


Figura 5.4 Cinética de respiração a 15°C.

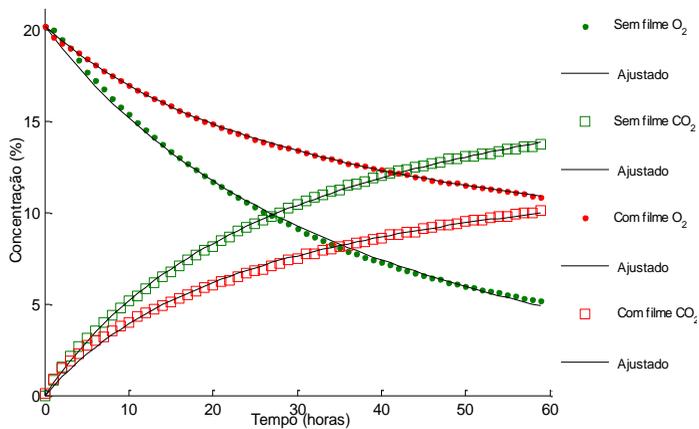
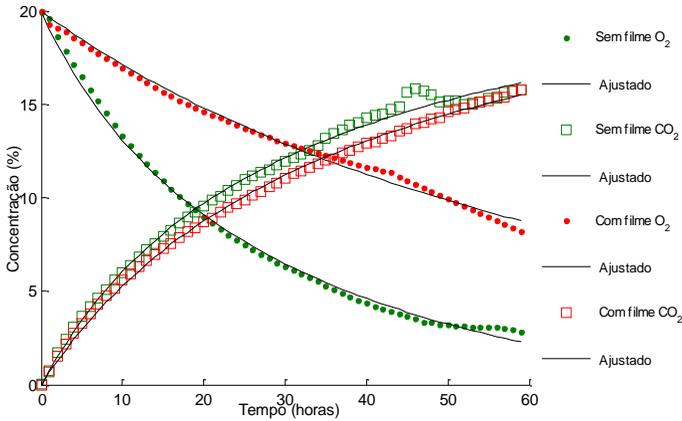


Figura 5.5 Cinética de respiração a 20°C.

Observa-se com os resultados que houve um aumento na concentração de gases com aumento da temperatura, conforme esperado. O aumento na concentração de gases provoca uma aceleração na atividade enzimática, gerando um maior consumo de substrato diminuindo o tempo de vida útil dos frutos. Resultados similares são encontrados para outros vegetais como: banana (BHANDE et al., 2008), pêra (GOMES et al., 2010), maçã (TORRIERI, 2009), lichia (MANGARAJ e GOSWAMI, 2011) e manga (RAVINDRA e GOSWAMI, 2008).

Tabela 5.2. Valores do R^2 de cada ajuste.

Temperatura	R^2 O ₂		R^2 CO ₂	
	Com filme	Sem filme	Com filme	Sem filme
5	0,9415	0,9747	0,9942	0,9751
10	0,9984	0,9934	0,9929	0,9953
15	0,999	0,9901	0,9978	0,9951
20	0,998	0,9967	0,9945	0,9945

Na Tabela 5.3 os resultados mostram que houveram uma redução no consumo de O₂ para os tomates revestidos, onde essa diminuição foi maior a temperatura de 15°C com um valor de 37,62%. Entretanto, a temperatura de 20°C a produção de CO₂ foi maior para as amostras revestidas, mostrando que o filme é de baixa barreira ao CO₂, conforme resultado obtido de permeabilidade no presente estudo.

Tabela 5.3. Consumo de O₂(%) e produção de CO₂ (%).

Temperatura(°C)	Consumo de O ₂		Produção de CO ₂	
	Sem filme	Com filme	Sem filme	Com filme
5	7,62	4,98	5,75	4,2
10	8,72	5,81	7,1	6,8
15	15,15	9,45	13,8	10,03
20	16,1	11,96	14,85	15,9

A ocorrência da redução no consumo de O₂ na fruta com revestimento é explicado pela provável migração do gás na seguinte forma: difusão livre através dos poros da pele, tais como lenticelas, estômatos, cicatrizes e lesões ou através da permeância clássica devido à barreira, que consiste de um gás dissolver-se no lado de alta concentração, difundir-se, e sair na solução de baixa concentração (HAGENMAIER, 2005). Desse modo a redução na mudança na concentração de gás com revestimentos indica que estes agem como uma barreira bloqueando a passagem livre de gás através dos poros da fruta (ADAY e CANER, 2010).

Perez-Gago et al. (2002) avaliaram a aplicação de uma formulação à base de HPMC com compostos lipídicos em laranjas, armazenadas à temperatura de 9°C, e mostraram que ocorreu uma

redução no consumo de O_2 e produção de CO_2 com as frutas revestidas, resultado semelhante foi obtido no presente estudo.

5.4 Taxa de respiração dos tomates com e sem revestimento comestível

A taxa de respiração foi calculada utilizando as equações (3.5) e (3.6), conforme descrito no item 3.3, sendo os valores expressos em $mLO_2/kg.h$ e $mLCO_2/kg.h$.

Tabela 5.4. Taxa de respiração de tomate cereja em função do consumo de O_2 .

Temperatura	5	10	15	20
Sem filme	2,42cA	2,80cA	5,05bA	6,12aA
Com filme	1,55cA	1,89cB	3,25bB	3,88aB

Taxa de respiração de oxigênio $mLO_2/kg.h$. Letras minúsculas iguais na mesma linha indicam que as amostras não diferem significativamente ($p \geq 0,05$). Letras maiúsculas iguais na mesma coluna indicam que as amostras não diferem significativamente ($p \geq 0,05$).

Tabela 5.5. Taxa de respiração de tomate cereja em função da produção de CO_2 .

Temperatura(° C)	5	10	15	20
Sem filme	1,74bA	2,17bA	4,53aA	5,56aA
Com filme	1,36dA	2,16cA	3,46bA	5,86aA

Taxa de respiração de gás carbônico $mLCO_2/kg.h$. Letras minúsculas iguais na mesma linha indicam que as amostras não diferem significativamente ($p \geq 0,05$). Letras maiúsculas iguais na mesma coluna indicam que as amostras não diferem significativamente ($p \geq 0,05$).

Pode-se observar pelas Tabelas (5.4) e (5.5) a influencia da temperatura na taxa de respiração de O_2 e CO_2 . Ao analisar o efeito entre as temperaturas estudadas, observou-se que para a amostra sem filme houve diferença significativa ($p < 0,05$) entre $5^\circ C$ e $10^\circ C$ em

relação à 15°C e 20°C para a produção de CO₂. Para o O₂ houve diferença significativa entre 5°C e 10°C em relação a 15°C e de 15°C em relação a de 20°C.

Em relação à amostra revestida para a taxa de produção de CO₂ a diferença significativa ($p < 0,05$) ocorreu entre todas as temperaturas. Para a taxa de consumo de O₂ a diferença significativa ($p < 0,05$) seguiu a mesma tendência da amostra sem revestimento.

Quando a taxa de respiração das amostras em função do consumo de O₂ foi analisada a mesma temperatura, sem e com revestimento, somente as amostras acondicionadas a 5°C não apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$). Para o CO₂ notou-se que não ocorreu nenhuma diferença entre as amostras, devido à baixa barreira do revestimento ao CO₂. O alto valor de permeabilidade de $2,19 \times 10^{-9}$ mol.µm/Pa.s.m², não interfere na produção do gás. Entretanto, pode-se notar que a amostra à 10°C com filme obteve uma taxa de respiração de O₂ inferior à de 5°C sem filme, mostrando que o revestimento tem uma baixa permeabilidade ao O₂, de $2,11 \times 10^{-10}$ mol.µm/Pa.s.m², com isso, atua dificultando a passagem do gás.

Observando as Figuras de 5.6 a 5.9 nota-se que em todas as amostras os tomates revestidos apresentaram taxa menor de respiração para O₂ e, a 20°C apresentou taxa de respiração praticamente constante, mostrando que nessa temperatura o consumo de oxigênio do tomate revestido teve uma respiração estável. Em relação ao CO₂ a taxa de respiração na temperatura de 5°C mostra diferença, já a 10°C, 15°C e 20°C apresentam taxas semelhantes. Esse comportamento pode ser explicado, pelas pequenas diferenças no estado de maturação dos frutos, já que o filme mostrou alta permeabilidade ao CO₂.

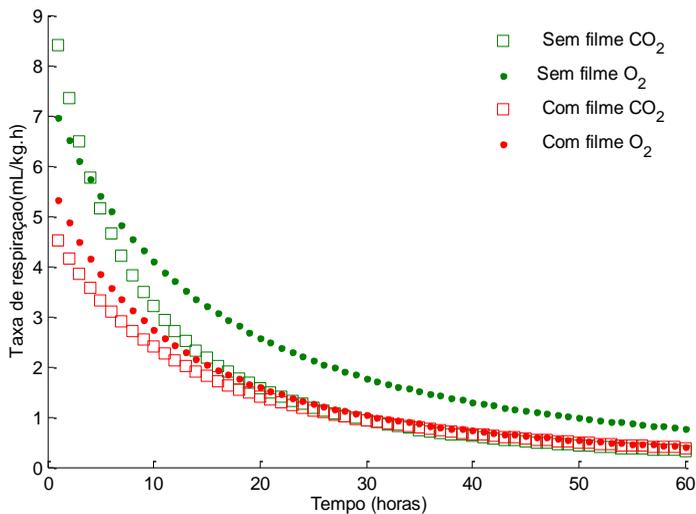
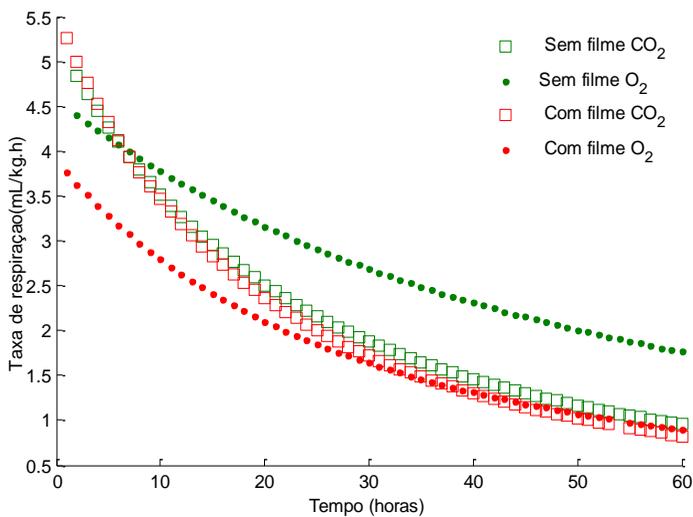
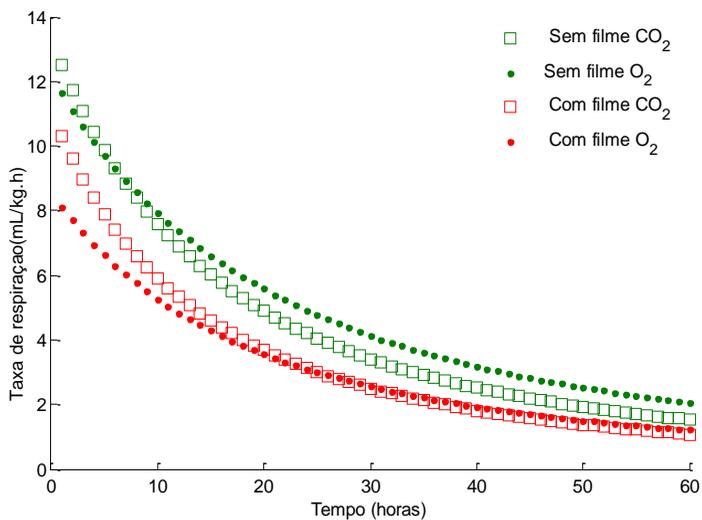
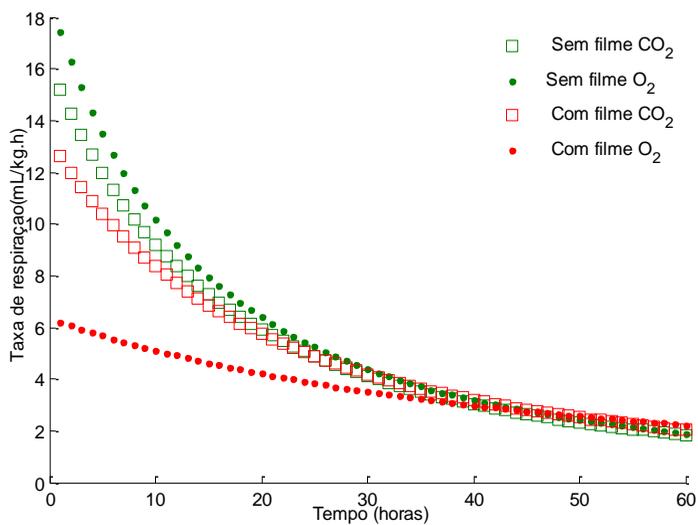
Figura 5.6 Taxa de respiração à 5°C.**Figura 5.7** Taxa de respiração à 10°C.

Figura 5.8 Taxa de respiração à 15°C.**Figura 5.9** Taxa de respiração à 20°C.

No estudo realizado por Sánchez-González et al. (2011), no qual aplicaram revestimento comestível a base de HPMC e quitosana em uvas armazenadas a 1 °C e 2°C durante 22 dias, mostrou uma redução na taxa de respiração com a aplicação do revestimento. Comportamento semelhante aos obtidos no presente estudo para tomates.

Zapata et. al (2008) estudaram a aplicação de filme comestível a base de alginato e zeína no armazenamento do tomate a temperatura de 20°C. Os autores mostraram que a aplicação desse filme diminui a taxa de respiração, tendo como consequência positiva menor perda de qualidade físico-química (firmeza, perda de peso, alteração da cor) e maiores níveis de açúcar e baixos níveis de ácidos orgânicos devido ao menor consumo na respiração.

Observando-se que a taxa de respiração com revestimento comestível para o consumo O₂ foi menor em todos os casos, mesmo não tendo diferença significativa em todas as temperaturas. Uma hipótese de aplicação que poderia ser feita é o seu uso em sinergismo com atmosfera modificada. Considerando que o produto apresentou um, consumo de O₂ mais lento, quando comparado com o tomate não revestido, a combinação com a atmosfera modificada poderia retardar à entrada do produto na fase de anaerobiose, assim aumentar sua vida de prateleira. No trabalho de Fagundes (2013) mostra a boa atuação do uso de atmosfera modificada para o tomate cereja.

5.5 Influencia da temperatura na taxa de respiração

As curvas apresentadas nas Figuras 5.10 e 5.11 mostram a influência da temperatura na taxa de respiração. O valor de E_a foi obtido pelo cálculo do coeficiente angular da curva linearizada da equação de Arrhenius. O valor obtido para E_a para O_2 sem e com revestimento comestível foram 45.76 e 44.6kJ/mol e para o CO_2 sem e com revestimento comestível foram de 56.9 e 65.5 kJ/mol. A E_a para frutas e hortaliças variam numa faixa de 40 a 80 kJ/mol notando-se que os valores encontrados no presente trabalho estão dentro desta faixa apresentada na literatura (BEAUDRY, 2007).

Como o tomate revestido apresentou menor sensibilidade a variação da temperatura na taxa de consumo de O_2 quando comparado com o controle, era esperado um maior valor na E_a para os tomates revestidos em função da taxa de consumo de O_2 , o que não ocorreu (DUAN, et al., 2009). Pois quando se utiliza a equação linearizada de Arrhenius, a distância entre os pontos do tomate revestido são menores em relação aos não revestidos, fazendo com que a E_a , que é o coeficiente angular, sejam menores.

Figura 5.10 Taxa de consumo de O_2 ajustado com modelo de Arrhenius.

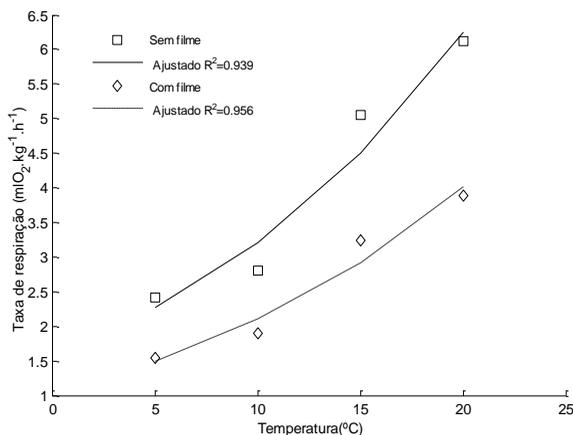
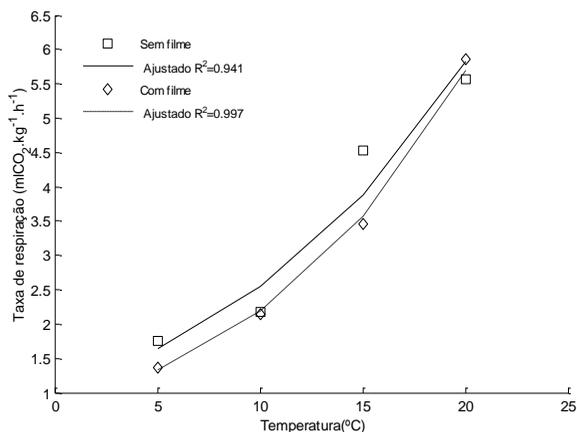


Figura 5.11 Taxa de consumo de CO₂ ajustado com modelo de Arrhenius.

5.6 Quociente Respiratório e Q₁₀

O cálculo da relação entre a taxa de CO₂ produzida e a taxa de O₂ consumida foi calculado a partir da equação 4.7, com o objetivo de determinar qual o substrato foi metabolizado na respiração, durante o período analisado. Os resultados obtidos para os quocientes respiratórios para tomate estão apresentados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6. Valores de quociente respiratório de tomates armazenados a 5°C, 10°C, 15°C e 20°C.

Revestimento	RQ			
	5°C	10°C	15°C	20°C
Sem	0,72	0,83	0,89	0,91
Com	0,88	1,13	1,06	1,51

Os valores do RQ normalmente encontrados na literatura são entre 0,7-1,3 (Fonseca et al., 2002). A Tabela 5.6 apresenta que os valores do RQ aumentaram com a elevação da temperatura. Quando comparado à amostra sem e com revestimento a mesma temperatura, nota-se que houve aumento do valor do RQ para a amostra revestida. Observa-se pelos dados mostrados pela Tabela 5.6 que com o aumento da temperatura houve uma elevação no valor do RQ. Os valores de RQ para os tomates revestidos são maiores do que para os não revestidos, mostrando, nesse caso, que a taxa de consumo de O_2 para os tomates revestidos foi menor, originando um maior valor de RQ.

A interpretação do quociente respiratório é complicada pelo fato de que substâncias como lipídios, carboidratos e ácidos estão envolvidas simultaneamente. No tomate sem o revestimento comestível os valores de RQ foram menores que 1 e os substratos consumidos neste caso, conforme a literatura seriam lipídios (Fonseca et al., 2002). Entretanto, como o teor de lipídios em tomates é aproximadamente 0,2 g/100 g de amostra (Singh e Heldman, 2009), uma explicação plausível seria que durante o armazenamento parte dos carboidratos são oxidados de forma incompleta a ácidos orgânicos, ou ainda pelo o tomate possuir uma elevada quantidade de água, o CO_2 pode solubilizar nas células ao invés de ser liberado para o ambiente (GOYETTE et al., 2012).

No tomate com revestimento comestível quando comparado com o controle apresentou maior valor do RQ. Isto é explicado pelo fato do filme interceptar a passagem do gás para o fruto, no qual diminui o consumo de O_2 , e conseqüentemente reduz a sua taxa de consumo e com isso, resulta em um valor maior do RQ (Mahfoudi et al., 2013).

No trabalho realizado por Barbosa et al (2011) com cenouras minimamente processadas sem e com revestimento, apresentaram valores abaixo de 1 para o RQ e observou-se uma tendência do aumento de RQ com aumento da temperatura, seguindo o mesmo comportamento no presente estudo. Fagundes et al. (2013) obtiveram um RQ para maçãs minimamente processadas de 1,09, 1,48 e 1,9 a 2°C, 5°C e 7°C, respectivamente. Esses resultados mostram a dificuldade de se apontar decisivamente o substrato utilizado.

Os valores de Q_{10} podem variar de 1 a 4 para diferentes produtos (FONSECA et al., 2002). No presente estudo os valores do Q_{10} tanto para as faixas de temperatura de 15°C-5°C e 20°C-10°C em relação ao O_2 e CO_2 aumentaram duas vezes. Watada et al. (1996) compararam as taxas de respiração de várias hortaliças nas temperaturas de 0, 5, 10 e 20°C e observaram que no tomate inteiro houve uma variação de 2,9 e 4,3 para CO_2 . Os valores desse autor diferem deste trabalho, pois o tempo de armazenamento foi de 10 dias em sistema fechado, uma provável explicação é que o tomate em temperaturas maiores pode sofrer alterações metabólicas mais intensas, e com isso produzir uma quantidade elevada de CO_2 .

6. CONCLUSÃO

O equipamento montado para determinação de permeabilidade de filmes mostraram resultados satisfatórios em relação ao referencial e forneceram dados confiáveis para os filmes testados.

Com o equipamento construído é possível conhecer o valor da permeabilidade de filme sintético que é usado em vários trabalhos no laboratório sem nenhum custo. Pois a determinação do valor de permeabilidade por um equipamento usado no mercado tem custo elevado.

Os valores encontrados para a permeabilidade de filmes comestíveis foi semelhante aos dados da literatura, confirmando que filmes a base de polissacarídeos apresentam alta barreira ao O_2 .

O modelo empírico usado para ajustar os dados de cinética de respiração do tomate em sistema fechado mostrou-se satisfatório exibindo valores de R^2 maiores que 0.94. A aplicação do revestimento a base de HPMC diminui o consumo de O_2 em todas as temperaturas estudadas e para CO_2 somente a $20^\circ C$ não apresentou o mesmo efeito, mostrando-se efetivo no controle do consumo.

Com relação à taxa de respiração os dados apresentaram uma elevação de 5 vezes no valor final da taxa de respiração quando houve o aumento da temperatura de $5^\circ C$ para $20^\circ C$.

Não foi possível definir o substrato consumido na respiração pelos valores de RQ apresentados. O comportamento da temperatura para a taxa de respiração seguiu o modelo de Arrhenius.

6.1 Sugestões para trabalho futuro

Avaliar o equipamento de permeabilidade com outros tipos de filmes sintéticos para saber se as tendências seguem as mesmas da diferença com equipamento usado no mercado.

Determinar a permeabilidade de filme comestível com variação da espessura e da temperatura.

Determinar a permeabilidade de filme sintético e comestível com atmosfera modificada.

Determinar a taxa de respiração de tomate com atmosfera modificada em sistema fechado.

Estudar o aumento da vida útil do produto com filme.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAY, M.S.; CANER, C. Understanding the Effects of Various Edible Coatings on the Storability of Fresh Cherry. **Packaging Technology and Science**, v 23, p. 441-456. 2010.

ALLEN, S.M.; FUJII, M.; STANNETT, V.T.; HOPFENVERG, H.G.; WILLIAMS, J.L. The barrier properties of polyacrylonitrile. **Journal of Membrane Science**, v. 2, p. 153-163, 1977.

ALVARENGA, M. A. R. **Tomate: produção em campo, em casa-de-vegetação e em hidroponia**. Lavras: Editora UFLA, 2004. 400 p.

AL-HASSAN, A.A.; NORZIAH, M.H. Starch-gelatin edible films: Water vapor permeability and mechanical properties as affected by plasticizers. **Food Hydrocolloids**, v. 26, p. 108-117. 2012.

AKHTAR, M.J.; JACQUOT, M.; JASNIEWSKI, J.; JACQUOT, C.; IMRAN, M.; JAMSHIDIAN, M.; PARIS C.; DESOBRY, S. Antioxidant capacity and light-aging study of HPMC films functionalized with natural plant extract. **Carbohydrate Polymers**, v.89, p 1150-1158, 2012.

ANUAR, N.K.; WUI, W.T.; GHODGAONKAR, D. K.; TAIB M.N. Characterizing of hydroxypropylmethycellulose films using microwave non-destructive testing technique. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 43, p. 549-557. 2007.

AMARANTE, C.; BANKS, N.H.; GANESH, S. Relationship between character of skin cover of coated pears and permeance to water vapor and gases. **Postharvest Biology and Technology**, v.21, p 291-301, 2001.

ASTM 3985-05. Standard test method for oxygen gas transmission rate through plastic film and sheeting using a coulometric sensor. In: Annual books of ASTM. Philadelphia, PA: American Society for Testing and Material. 2010.

ASTM 1434-82. Standard test method for determining gas permeability characteristics of plastic films and sheeting. In: Annual books of ASTM. Philadelphia, PA: American Society for Testing and Material. 2009.

AZEREDO, H.M.C.; MATTOSO.L.H.C.; BUSTILLOS, R.J.A.; FILHO, G.C.; MUNFORD, M.L.; WOOD, D.; MCHUGH, T.H. Nanocellulose reinforced chitosan composite films as affected by nanofiller loading and plasticizer content. **Journal of Food Science**, v. 75. 2010.

AZEVEDO, S.M. da C. Estudo de Taxas de Respiração e de Factores de Qualidade na Conservação de Morango Fresco. Dissertação de Mestrado. Universidade Aberta. Lisboa. 2007.

BALDWIN, E.A.; SCOTT, J.W.; EINSTEIN, M.A.; MALUNDO, T.M.M.; CARR, B.T.; SHEWFELT R.L.; TANDON, K.S. Relationship between sensory and instrumental analysis for tomato flavor. **Journal American Society Horticultural Science**, v.12, p.906-915. 1998.

BAKER, R.W. Membrane transport theory. In: _____. **Membrane Technology and Applications**, 2.ed. California: Menlo Park: John Wiley & Sons, 2004. Cap 2. P. 15-87.

BARBOSA, L. N.; CARCIOFI, B.A.M.; DANNENHAUER, C.E.; MONTEIRO, A.R. Influence of temperature on the respiration rate of minimally processed organic carrots (*Daucus carota* L. var. Brasília). **Food Science and Technology**, v.31, p 78-85 .2011.

BASH, C.Y.; JAGUS, R.J.; FLORES, S.K. Physical and antimicrobial properties of tapioca starch-HPMC edible films incorporated with nisin and/or potassium sorbate. **Food Bioprocess Technology**, DOI 10.1007/s11947-012-0860-3. 2012.

BEAUDRY, R. MAP as a basis for active packaging. In:_____. **Intelligent and Active Packaging for fruits and Vegetables**. Edited by C.L. Wilson. Florida. USA: ,2007. p. 31-55

BENÍTEZ, S.; CHIUMENTI, M.; SEPULCRE, F.; ACHAERANDIO, I.; PUJOLÁ, M. Modeling the effect of storage temperature on the respiration rate and texture of fresh CUT pineapple. **Journal of Food Engineering**, v. 113, p. 527-533, 2012.

BERTUZZI, M.A.; VIDAURRE, C. ARMADA, M. GOTTIFREDI, J.C. Water vapor permeability of edible starch based films. **Journal of Food Engineering**, v. 80, p. 972-978. 2007.

BERNARDO, P.; DRIOLI, E.; GOLEMME, G. Membrane Gas Separation: A Review/State of the Area. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, p. 4638-4663. 2009.

BHANDE, S.D.; RAVINDRA, M.R.; GOSWAMI. Respiration rate of banana fruit under aerobic conditions at different storage temperatures. **Journal of Food Engineering**, v. 87, p. 116-123. 2008.

BRANDELERO, R.P.H.; GROSSMANN, M.V.; YAMASHITA, F. Hidrofilicidade de Filmes de Amido/Poli (Butilne Adipato Co-Tereftalato) (Pbat) Adicionados de Tween 80 e Óleo de Soja. **Polímeros**, v. 23, p. 270-275, 2013.

BRINDLE, L.P.; KROCHTA, J.M. Physical properties oof whey protein hydroxypropylmethylcellulose blend edible films. **Food Engineering and Physical Properties**, v. 73, p 446-454, 2008.

- BROWN, R. Permeability: In_____, **Physical testing of rubber**. New York: Springer, 2006 Cap. 17, p. 349-362.
- BUDD, P.M.; MCJEOWN, N.B. Highly permeable polymers for gas separation membranes. **Polymer Chemistry**, v. 1, p. 63-68. 2010.
- BURDOCK G.A. Safety assessment of hidroxypropyl methylcellulose as a food ingredient. **Food and Chemical Toxicology**, v. 45, p 2341-2351, 2007.
- CALEB, O.J.; MAHAJAN, P.V.; OPARA, U.L.; WITTHUHN, C.R. Modeling the Effect of Time and Temperature on Respiration Rate of Pomegranate Arils (cv. “Acco” and “Herskawitz”). **Journal of Food Science**, v.77, p.80-87, 2012.
- CALLE, M.; GARCÍA, C.; LOZANO, A.E.; CAMPA, J.G.; ABAJO, de J.; ÁLVAREZ, C. Local chain mobility dependence on molecular structure in polyimides with bulky side groups: Correlation with gas separation properties. **Journal of Membrane Science**, v. 434, p. 121-129. 2013.
- CAMERON, A.C.; BOYLAN-PETT, W.; LEE.J. Design of modified atmosphere packaging systems: modeling oxygen concentrations within sealed packages of tomato fruits. **Journal of Food Science**, v. 54, p. 1413-1416. 1989.
- CARNELOSSI, M.A.G.; SILVA, E.O.; CAMPOS, R.S.; PUSCHMANN, R. Respostas fisiológicas de folhas de couve minimamente processadas. **Horticultura Brasileira**, Brasília, v. 23, n.2, p.215-220, 2005.
- CANEVAROLO JR, S.V. Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 1.ed. São Paulo. Art Liber Editora, 2002.

CERQUEIRA, M.A.; LIMA, A.M.; SOUZA, B.W.S.; TEIXEIRA, J.A.; MOREIRA, R.A.; VICENTE, A.A. Functional polysaccharides as edible coatings for cheese. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.57, p. 1456-1462. 2009.

CERQUEIRA, M.A.; SOUZA, B.W.S.; TEIXEIRA, J.A.; VICENTE, A.A. Effects of interactions between the constituents of chitosan-edible films on their physical properties. **Food Bioprocess Technol.** DOI 10.1007/s11947-011-0663-y. 2011.

CHEN, C.H.; LAI, L.S. Mechanical and water vapor barrier properties of tapioca starch/decolorized hsian-tso leaf gum films in the presence of plasticizer. **Food Hydrocolloids**, v. 22, p. 1584-1595. 2008.

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

CHOI, Y.; OKOS, M.R. Effects of temperature and composition on the thermal properties of foods. In: LE MAGUER, M., JELEN, P. (Eds). **Food Engineering and Process Applications**. Elsevier Applied Science Publishers, London, UK, pp. 93-101, 1986.

CRUZ, S.F. Síntese e caracterização da metil-celulose produzida a partir do caroço de manga para aplicação como aditivo em argamassas. Tese de Doutorado.UFU. Uberlândia. 8-9 p. 2011.

DA SILVA, S.E. Caracterização do transporte facilitado em membranas contendo biotransportadores para separação do oxigênio. Dissertação de Mestrado. UFRJ. Rio de Janeiro. 2009.

DASH, K.K.; RAVINDRA, M.R.; GOSWAMI, T.K. Modeling of respiraton rate of *sapota* fruit under aerobic conditions. **Journal of Food Process Engineering**, v. 32, p. 528-543. 2007.

DEDAVID, B.A.; GOMES, C.I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras**. Porto Alegre, EDIPUCRS, 2007.

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

DI PIERRO, P.; MARINIELLO, L.; GIOSAFATTO, C.V.L.; MASI, P.; PORTA, R. Solubility and permeability properties of edible pectin-soy flour films obtained in the absence or presence of transglutaminase. **Food Biotechnology**, v. 19, p. 37-49. 2005.

DUAN, H.W.; WANG, Z.W.; HU, C.Y. Development of a simple model based on chemical kinetics parameters for predicting respiration rate of carambola fruit. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 44, p. 2153-2160. 2009.

DUTTA, P.K.; TRIPATHI, S.; MEHROTRA, G.K.; DUTTA, J. Perspectives for chitosan based antimicrobial films in food applications. **Food Chemistry**, v. 114, p. 1173-1182. 2009.

FAGUNDES, C.; CARCIOFI, B.A.M.; MONTEIRO, A.R. Estimate of respiration rate and physicochemical changes of fresh-cut apples stored under different temperatures. **Food and Technology**, v. 33, p. 60-67. 2013

FAGUNDES, C. Estudo da cobertura comestível com propriedades antifúngicas e atmosfera modificada para manutenção da qualidade de tomate cereja (*Lycopersicon esculentum* var *Cerasiforme*) armazenado sob diferentes temperaturas. Tese de Doutorado. UFSC. Santa Catarina. 2013.

FAHS, A.; BROGLY M.; BISTAC, S.; SCHMITT, M. Hydroxypropyl methylcellulose (HPMC) formulated films: Relevance to adhesion and friction surface properties. **Carbohydrate polymers**, v. 80, p. 105-114, 2010.

FLAGUERA, V.; QUINTERO, J.P.; JIMÉNEZ, A.; UMÑOZ, J.A.; IBARZ, A. Edible films and coatings: Structures, active functions and trends in their use. **Food Science & Technology**, v. 22, p. 292-303. 2011.

FILGUEIRA, F.A.R. Novo Manual de Olericultura: agrotecnologia moderna na produção e comercialização de hortaliças. Viçosa: Ed. UFV. 2000. 402 p.

FONSECA S.C; OLIVEIRA F. A. R; BRECHT J. K. Modelling respiration rate of fresh fruits and vegetables for modified atmosphere packages: a review. **Journal of Food Engineering**, 52; 99-119. 2002.

FAOSATAT. Disponível em <http://faostat.fao.org/>. Acesso em 05 de fevereiro de 2013.

GAVA, A.J. **Tecnologia de alimentos: princípios e aplicações**. São Paulo: Nobel, 2008.

GOMES, M.H.; BEAUDRY, R.M.; ALMEIDA, D.P.F.; MALCATA, F.X. Modelling respiration of packaged fresh-cut 'Rocha' pear as affected by oxygen concentration and temperature. **Journal of Food Engineering**, v. 96, p. 74-79. 2010.

GÓMES, P.; FERRER, M.A.; FERNÁNDEZ-TRUJILHO, J.P.; CALDERÓN, A. ARTÉS, F.; EGEA-CORTINES, M.; WEISS, J. Structural changes, chemical composition and antioxidant activity of cherry tomato fruits (cv. Micro-Tom) stored under optimal and chilling

- conditions. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 89, p. 1543-1551, 2009.
- GONG, S.; COREY, K.A. Predictiong Steady-state Oxygen Concentrations in Modified-atmosphere Packages of Tomatoes. **Journal of the American Society for Horticultural Science**, v.119, p. 546-550, 1994.
- GONTARD, N.; DUCHEZ, C.; CUQ, J. L.; GUILBERT, S. Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapour permeability and other physical properties. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 29, n. 1, p. 39-50, 1994.
- GOULD, W. A. Composition of tomatoes. **Tomato production, processing and quality evaluation**. Avi Publishing Co., Westport, Connecticut, p. 344-358. 1991.
- GOYETE, B.; VIGNEAULT, C.; RAGHAVAN, V.; CHARLES, M-T. Hyperbaric Treatment on Respiration Rate and Respiratory Quotient of Tomato. **Food Bioprocess Technol**, v.5, p. 3066-3074. 2012.
- GRAHAM, T. On the absorption and dialytic separation of gases by colloid septa. **The Royal Society**, v. 156, p. 339-439. 1866.
- HABERT, A.C.; BORGES, C.P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação por membranas**. Rio de Janeiro: E-papers, 2006
- HABIBI, Y.; LUCIA, L.A.; ROJAS, O.J. Cellulosenanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. **Chemical Reviews**, v. 110, p. 3479-3500. 2010.
- HAGENMAIER, R.D. A comparison of ethane, ethylene and CO₂ peel permeance for fruit with different coatings. **Postharvest Biology and Technology**, v. 37, p. 56-64. 2005.

HAGGER, P.E.; LEE, D.S.; YAM, K.L. Application of an enzyme kinetics based respiration model to closed system experiments for fresh produce. **Journal of Food Process Engineering**, v. 15, p. 143-157. 1992.

HONG, J.H.; GROSS, K.C. Maintaining Quality of Fresh-cut Tomato Slices through Modified Atmosphere Packaging and Low Temperature Storage. **Food Engineering and Physical Properties**, v. 66, p.960-965, 2001.

HONG, S.I.;KIM, D.M. Influence of oxygen concentration and temperature on respiratory characteristics of fresh-cut green onion. **International Journal of Food Science and Technology**, v.36, p. 283-289. 2001.

HU, C.C.; CHANG, C.S.; RUAAN, R.C.; LAI, J.Y. Efect of free volume and sorption on membrane gas transport. **Journal of Membrane Science**, v. 226, p.51-61. 2003.

IMRAN, M.; EL-FAHMY, S.; REVOL-JUNELLES, A.M.; DESOBRY, S. Cellulose derivative based active coatings: Effects of nisin and plasticizer on physic-chemical and antimicrobial properties of hydroxypropyl methylcellulose films. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, p 219-225. 2010.

IQBAL, T.; RODRIGUES, F.A.S.; MAHAJAN, P.V.; KERRY, J.P. Mathematical modeling of O₂ consumption and CO₂production rates of whole mushrooms accounting for effect of temperature and gas composition. **International Journal of Food Science & Technology**, v.44, p. 1408-1414. 2009.

JIMÉNEZ, A.; FABRA, M.; CHIRALT.Effect of lipid self-association on the microstructure and physical properties of hydroxypropyl-

methylcellulose edible films containing fatty acids. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, p 585-593, 2010.

KADER, A.A. Postharvest biology and technology: An overview. In: **Post harvest technology of horticultural crops** (3rd). Publication 3311, University of California: Division of Agriculture and Natural Resources, Davis, CA, USA, 2002.

KESTER, J.J.; FENNEMA, O.R. Edible films and coatings: a review. **Food Technology**, v.40, n.12, p.47-59. 1986.

LABOULFIE, F.; HÉMATI, M.; LAMURE, A.; DIGUET, S. Effect of the plasticizer on permeability, mechanical resistance and thermal behaviour of composite coatings films. **Powder Technology**, (2012.) <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2012.07.035>.

LAPUERTA, J.C. Anatomía y fisiología de la planta. In: Nuez, F. el cultivo do tomate. Barcelona. Mundi-prensa, p.43-91, 1995.

LEE, D.S.; HAGGAR, P.E.; LEE, J.; YAM, K.L. Model for Fresh Produce Respiration in Modified Atmosphere Based on Principles of Enzyme Kinetics. **Journal of Food Science**, v. 56, p. 1580-1585, 1991.

LEÓN-SÁNCHEZ, F.D.; PELAYO-ZALDÍVAR, C.; RIVERA-CABRERA, F.; PONCE-VALADEZ, M.; ÁVILA-ALEJANDRE, X.; FERNÁNDEZ, F.J.; ESCALONA-NUENDÍA, H.B.; PÉREZ-FLORES, L.J. Effect of refrigerated storage on aroma and alcohol dehydrogenase activity in tomato fruit. **Postharvest Biology and Technology**. v. 54, p. 93-100, 2009.

LIN, H. Solubility Selective Membrane Materials for Carbon Dioxide Removal from Mixtures with Light Gases. Dissertação de Mestrado. Universit of Texas at Austin. Texas, 2005.

LOMAX M. Permeation of gases and vapours through polymer films and thin sheet- Part I. **Polymer Testing**,1; 105-0147. 1980.

MACHADO, M. A. R.; OLIVEIRA, G. R. M.; PORTAS, C. A. M. Tomato root distribution, yield and fruit quality under sub surface drip irrigation. **Plant and Soil**, v.255, n.1, p.333-341, 2003.

MAHAJAN,P.V.; GOSWAMI, T.K. Enzyme kinetics based modeling of respiration rate for apple. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v.79, p. 399-406. 2001.

MAHFOUDHI, N.; CHOUAIBI, M.; HAMDI, S. Effectiveness of almond gum trees exudates as a novel edible coating for improving postharvest quality of tomato (*Solanum lycopersicum* L.) fruits. **Food Science and Technology International**. 2013. DOI: 10.1177/1082013212469617

MAIL, S.; BROSSMANN, M.V.E.; GARCÍA, M.A.; MARTINO, M.N.; ZARITSKY, N.E. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. **Journal of Food Engineering**, v. 75, p. 453-460. 2006.

MANGARAJ S.; GOSWAMI, T.K. Modeling of Respiration of Litchi Fruit under Aerobic Conditions. **Food Bioprocess Technol**, v.4 p. 272-281. 2011.

MATHLOUTHI, M. Food packaging and preservation, In Gontard, N;Guilbert, S. **Bio-packaging: technology and properties of edible and/or biodegradable material of agricultural oring**. New York: Springer, 1994 Cap. 9, p. 159-181.

MATTEUCCI, S.; YAMPOLSKII, Y.; FREEMAN, B.D.; PINNAU, I. Transport of gases and vapors in glassy and rubbery polymers, In:YAMPOLSKII,Y.; PINNAU, I.; FREEMAN, B. **Materials Science**

of Membranes for Gas and Vapor Separation. California: Menlo Park: John Wiley & Sons, 2006. Cap 1. P. 1-40.

MAUL, F.; SARGENT, S.A.; SIMS, C.A.; BALDWIN, E.A.; BALABAN, M.O.; HUBER, D.J. Tomato Flavor and Aroma quality as Affected by Storage Temperature. **Journal of Food Science**, v.65, p.1228-1237, 2000.

MCHUGH, T.H.; BUSTILLOS, R.A.; KROCHTA, J.M. Hydrophilic edible films: modified procedure for water vapor permeability and explanation of thickness effects. **Journal of Food Science**, v. 58, p 899-903. 1993.

MINAMI, K.; HAAG, H.P. **O tomateiro**. 2^a ed. Cargill. Campinas, São Paulo. 1989.

MOORE, G.R.P.; MARTELLI, S.M.; GANDOLFO, C.; SOBRAL, P.J.A.; LAURINDO, J.B. Influence of the glycerol concentration on some physical properties of feather keratin films. **Food Hydrocolloids**, v. 20, p. 975-982, 2006.

MOURA, M.R.; AOUADA, F.A.; BUSTILLOS, T.J.A.; MCHUGH, T.H.; KROCHTA, J.M.; MATTOSO, L.H.C. Improved barrier and mechanical properties of novel hydroxypropyl methylcellulose edible films with chitosan/tripolyphosphate nanoparticles. **Journal of Food Engineering**, v. 92, p. 448-453. 2009.

MUJICA-PAZ, H.; GONTARD, N. Oxygen and Carbon dioxide Permeability of Wheat Gluten Film: Effect of Relative Humidity and Temperature. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 45, p. 4101-4105. 1997.

MULLER, C.M.O.; YAMASHITA, F.; LAURINDO, J.B. Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on

the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, p. 82-87. 2008.

MULDER M. **Basic principles of membrane technology**. 2 ed. Holanda. Kluwer Academic Publishers. 1996.

NAVARRO-TARAZAGA, M.L.; MASSA, A.; PÉREZ-GAGO, M.B. Effect of beeswax content on hydroxypropyl methylcellulose-based edible film properties and postharvest quality of coated plums (Cv. *Angeleno*). **Food Science and Technology**, v. 44, p. 2328-2334. 2011.

OLIVAS, G.I.; CÁNOVAS G.V.B. Alginate-calcium films: water vapor permeability and mechanical properties as affected by plasticizer and relative humidity. **LWT- Food science and technology**, v. 41, p. 359-366. 2008.

OLIVAS, G.I.; CÁNOVAS G.V.B. Edible Films and Coatings for Fruits and Vegetables. In HUBER, C. K.; EMBUSCADO, M.E. **Edible Films and Coatings for Food Applications**, New York: Springer, 2009 Cap 7, p. 211-244.

PANDEY, P.; CHAUHAN, R.S. Membranes for gas separation. **Progress in Polymer Science**, v. 26, p. 853-893. 2001.

PAN, F.I.; CABALLERO, J.I.M. Biopolymers for edible films and coatings in food applications. In PLACKETT, D. **Biopolymers- New materials for sustainable films and coatings**. New Jersey: Wiley, Cap 11. P 233-254.

PASTOR, C.; GONZÁLEZ, L.S.; MARCILLA, A.; CHIRALT, A.; CHÁFER, M. MARTÍNEZ, C.G. Quality and safety of table grapes coated with hydroxypropylmethylcellulose edible coatings containing propolis extract. **Postharvest Biology and Technology**, v. 60, p. 64-70. 2011.

PEISINO, A.L. Membranas anisotrópicas densas para a remoção de CO₂ e H₂S do gás natural. Dissertação de Mestrado. UFRJ. Rio de Janeiro. 2009.

PELEG, M. An Empirical Model for the Description of Moisture Sorption Curves. **Journal of Food Science**, v. 53, p. 1216-1217. 1988.

PÉREZ-GAGO, M.B.; KROCHTA, J.M. Water vapor permeability of whey protein emulsion films as affected by ph. **Journal of Food Science**, v.64, n.4, p.695-695, 1999.

PÉREZ-GAGO, M.B.; ROJAS, C.; RÍO, M.A. Effect of Lipid Type and Amount of Edible Hydroxypropyl Methylcellulose-lipid Composite Coatings Used to Protect Postharvest Quality of Mandarins cv. Fortune. **Food Chemistry and Toxicology**, v. 67, p. 2903-2910. 2002.

PÉREZ-GAGO, M.B.; ROJAS, C.; RÍO, M.A. Effect of hydroxypropyl methylcellulose lipid edible composite coatings on plum (*cv. Autumn giant*) quality during storage. **Food Chemistry and Toxicology**, v. 68, p. 879-883. 2003.

PÉREZ-GAGO, M.B.; SERRA, M.; ALONSO, M.; MATEOS, M.; RÍO, M.A. Effect of whey protein- and hydroxypropyl methylcellulose-based edible composite coatings on color change of fresh-cut apples. **Postharvest Biology and Technology**, v. 36, p. 77-85. 2005.

PHAM, A.T.; LEE, P.I. Probing the mechanism of drug release from hydroxypropylmethyl cellulose matrices. **Pharmaceutical Research**, v. 11, p. 1379-1384. 1994.

PHILLIPS, C.A. Review: Modified atmosphere packaging and its effects on the microbiological quality and safety of produce. **International Journal of Food Science and Technology**, v.31, p.463-479, 1996.

PICHA, D. H. Sugar and organic acid content of cherry tomato fruit at different ripening stages. **HortScience**. v.22, n.1, p.94-96, 1987.

PINTO, M. de F.F V. L. Gelificação de polímeros derivados da celulose. Dissertação de Mestrado. UA, Aveiro, 2007.

PIXTON, M.R.; PAUL, D.R. Gas transport of polyarylates par II: Tetra bromination of the bisphenol. **Journal of Polymer Science**, v. 33, p. 1353-1364. 1995.

POUZADA, A.S.; DE CASTRO, A.G. **Embalagens para a indústria alimentar**. Instituto Piaget. Lisboa. 2003.

PRABHAKAR, R.S. Low Hydrocarbon Solubility Polymers: Plasticization-resistant Membranes for Carbon Dioxide Removal from Natural Gas. Dissertação de Mestrado. University of Texas at Austin, Texas, 2006.

RAFFO, A.; LEONARDI, C.; FOGLIANO, V.; AMBROSINO, P.; SALUCCI, M.; GENNARO, L.; BUGIANESI, R.; GIUFFRIDA, F.; QUAGLIOIA, G. Nutritional Value of Cherry Tomatoes (*Lycopersicon esculentum* Cv. Naomi F1) Harvested at Different Ripening Stages. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 50, p. 6550-6556, 2002.

RAMOS, O.L.; REINAS, I.; SILVA, S.I.; FERNANDES, J.C.; CERQUEIRA, M.A.; PEREIRA, R. N.; VICENTE, A.A.; POÇAS, M.F.; PINTADO, M.E.; MARCATA, F.X.; Effect of whey protein purity and glycerol content upon physical properties of edible films manufactured there from. **Food Hydrocolloids**, v. 30, p. 110-122.

RAVINDRA, M.R.; GOSWAMI, T.K. Modelling the respiration rate of green mature mango under aerobic conditions. **Biosystems Engineering**, v.99, p. 239-248. 2008.

REKHI, G.G.; NELLORE, R.V.; HUSSAIN, A.S.; TILMAN, L.G.; MALINOWSKI, H.J.; AUGSBURGER, L.L. Identification of critical formulation and processing variables for metoprolol tartrate extended-release (ER) matrix tablets. **Journal of Controlled Release**, v. 59, p. 327-342. 1999.

RIBEIRO, C.M.C.P. Estudo de estratégias para a valorização industrial do morango. Dissertação de Mestrado. Universidade do Minho. Guimarães. 2005.

ROCHA, M.C. Variabilidade fenotípica de acessos de tomate cereja sob manejo orgânico: características agronômicas, físico-químicas e sensoriais. Tese de Doutorado. UFRRJ. Rio de Janeiro, 2008.

ROJAS-GRAÜ, A.; OMS-OLIU, G.; SOLIVA-FORTUNY, R.; MARTÍN-BELLOSO, O. The use of packaging techniques to maintain freshness in fresh-cut fruits and vegetables: a review. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 44, p. 875-889. 2009.

ROTTA J. Propriedades físico-químicas de soluções formadoras e de filmes de quitosana e hidroxipropilmetilcelulose. Dissertação de Mestrado. UFSC. Florianópolis. 2008.

RUSSO, V.C. Conservação refrigerada de abacate ‘Hass’ e ‘Fuerte’ submetidos à atmosfera modificadas ativas. Dissertação de Mestrado. UNESP. Botucatu. 2012.

SÁNCHEZ-GONZÁLEZ, L.; VARGAS, M.; MATÍNEZ, C.G.; CHIRALT, A.; CHÁFER, M. Characterization of edible films based on hydroxypropylmethylcellulose and tea tree essential oil. **Food Hydrocolloids**, v. 23, p 2102-2109, 2009.

SÁNCHEZ-GONZÁLEZ, L.; CHIRALT, A.; GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, C.; CHÁFER, M. Effect of essential oils on properties of

films forming emulsions and films based on hydroxypropylmethylcellulose and chitosan. **Journal of Food Engineering**, v. 105, p 246-253. 2011.

SARANTÓPOULOS C.I.G.L.; OLIVEIRA, L.M.; PADULA, M.; COLTRO, L.; ALVES, R.M.V.; GARCIA, E.E.C. Propriedades de barreira. In:_____.**Embalagens Plásticas Flexíveis: Principais Polímeros e Avaliação de Propriedades**. Campinas, CETEA/ITAL, 2002. p. 179-220.

SCHRAMM, O.; MORGENSTERN, A.S.; Comparing porous and dense membranes for the application in membranes reactors. **Chemical Engineering Science**, v. 54, p. 1447-1453, 1999.

SEBTI, I.; CHOLLET, E.; DEGRAEVE, P.; NOEL, C.; PEYROL, E. Water sensitivity, antimicrobial, and physicochemical analyses of edible films based on HPMC and/or chitosan. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, p. 693-699. 2007.

SEYMOUR, R.B. **Polymers for engineering applications**. 2 ed. Utah.ASM International. 1990.

SHI, J.; Le MAGUER, M. Lycopene in Tomatoes: Chemical and Physical Properties Affected by Food Processing. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 40, p. 1-42, 2000.

SINGH, R.P.; HELDMAN, D.R. **Introduction to Food Engineering**. Fourth Edition. California. Elsevier, 2009.p.785.

SIEPMANN, J.; PEPPAS, N.A. Modeling of drug release from delivery systems based on hydroxypropylmethylcellulose (HPMC). **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 48, p. 139-157, 2001.

- SRIDHAR,S.; SMITHA, B.; AMINABHAVI, T.M. Separation of carbon dioxide from natural gas mixtures through polymeric membrane- A review. **Separation & Purification Reviews**, v. 36, p. 113-174, 2007.
- SRINIVASA, P.C.; RAMESH M.N.; THARANATHAN R.N. Effect of plasticizers and fatty acids on mechanical and permeability characteristics of chitosan films. **Food Hydrocolloids**, v. 21, p 1113-1122, 2007.
- SOTHORNVIT, R.; KROCHTA, J.M. Plasticizer effect on mechanical properties of β -lactoglobulin films. **Journal of Food Engineering**, v. 50, p. 149-155. 2001.
- SOUZA, A.C.; BENZE, R.; FERRÃO, E.S.; DITCHFIELD, C., COELHO, A.C.V.; TADINI, C.C. Cassava starch biodegradable films: Influence of glycerol and clay nanoparticles content on tensile and barrier properties and glass transition temperature. **Food Science and Technology**, v. 46, p. 110-117. 2012.
- STERN, S.A.; SHAH, V.M.; HARDY, B.J. Structure-permeability relationship in silicone polymers. **Journal of Polymer Science**, v. 25, p. 1263-1298, 1987.
- SUPARLAN.; KAZUHIKO, I. Combined effects of hot water treatment (HWT) and modified atmosphere packaging (MAP) on quality of tomatoes. **Packaging Technology and Science**, v. 16, p. 171-178. 2003.
- SUSANTO H.; ULBRICHT, M. Polymeric Membranes for Molecular Separations.In: DRIOLI, E.; GIORNO, L. **Membrane Operations: Innovative Separations and Transformations**, Weiheim: Wiley-VHC Verlag GmbH, 2009. Cap 2, p.19-41.

TOOR, R.K.; SAVAGE, G.P. Change in major antioxidant components of tomatoes during post-harvest storage. **Food Chemistry**, v. 99, P, 724-727, 2006.

TORRIERI, E. CAVELLA, S.; MASI, P. Modelling the respiration rate of fresh-cut Annurca apples to develop modified atmosphere packaging **International Journal of Food Science and Technology**, v.44, p. 890-899, 2009.

TURHAN, K. N.; SAHBAZ, F. Water vapor permeability, tensile properties and solubility of methycellulose-based edible films. **Journal of Food Engineering**, v. 61, p 459-466, 2004.

USP 29/NF24.-**The United States Pharmacopeia**. 29th edition. Rockville: United States Pharmacopoeial Convention, Inc., 2006.

USTUNOL, Z. Edible Films and Coatings Meat and Poultry. In HUBER, C. K.; EMBUSCADO, M.E. **Edible Films and Coatings for Food Applications**, New York: Springer, 2009 Cap 8, p. 245-268.

VEGA, M.A.; PAUL, D.R. Gas transport properties of polycarbonates and polysulfones with aromatic substitutions on the bisphenol connector. **Journal of Polymer Science**, v. 31, p. 1599-1610. 1993.

VIEIRA, D.G.; DA SILVA, R.M.; SILVA, O.F.; FONSECA, M.J.de O.; SOARES, A.G.; COSTA, R.A. Crescimento in vitro de fungos (*Colletotrichum gloeosporioides* *Closdos porium clados porioides*) isolados de frutos do mamoeiro, sob atmosfera controlada e refrigeração. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v.28, p. 387-390, 2006.

VIRIDÉN, A.; WITTGRE, B.; LARSSON, A. Investigation of critical polymer properties for polymer release and swelling of HPMC matrix tablets. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 36, p. 297-309, 2009.

- VU, K.D.; HOLLINGSWORTH, R.G.; LEROUX, E.; SALMIERI, S.; LACROIX, M. Development of edible bioactive coating based on modified chitosan for increasing the shelf life of strawberries. **Food Research International**, v. 44, p. 198-203. 2011.
- VUNNAM, R.; HUSSAIN, A.; NAIR, G.; BANDLA, R.; GARIEPY, Y.; DONNELLY, D.J.; KUBOW, S.; RAGHAVAN, G.S.V. Physico-chemical changes in tomato with modified atmosphere storage and UV treatment. **Journal of Food Science and Technology**, (2012).<http://dx.doi.org/10.1007/s13197-012-0690-3>.
- WATADA, A.E.; KO, N.P.; MINOTT, D.A.; Factors affecting quality of fresh-cut horticultural products. **Postharvest Biology and Technology**, v. 9, p. 115-125. 1996.
- WIJMANS, J.G.; BARKER, R.W. The solution-diffusion model: a review. **Journal of Membrane Science**, v.107, p.1-21. 1995
- WOLF, K.L. Propriedades físico-químicas e mecânicas de biofilmes elaborados a partir de fibra e pó de colágeno. Dissertação de Mestrado. UNESP. São Paulo. 2007.
- WU, S.; ZHAN, H.; WANG, H.J.U. Secondary structure analysis of native cellulose by molecular dynamics simulations with coarse-grained model. **Chinese Journal of Chemical Physics**, v. 25 DOI:10.108/1674-0068/25/02/191-198. 2012.
- YAMPOLSKII, Y. Polymeric gas separation Membranes. **Macromolecules**, v. 45, p. 3298-3311. 2012.
- ZAPATA J. Z; GUILLÉN F.; ROMERO D. M; CASTILHO S; VALERO D; SERRANO M. Use of alginate or zein as edible to delay postharvest ripening process and to maintain tomato (*Solanum*

lycopersicon Mill) quality. **Journal of the Science of Food and Agriculture.** 88; 1287-1293. 2008.

8. APÊNDICES

Figura 8.1 Dispositivo experimental para medir a taxa de respiração de frutos: (1) Válvulas ; (2) Termopares; (3) Compartimento do fruto; (4) Analisador de gás.



Figura 8.2 Aparato montado para medir a permeabilidade de gás de filmes comestíveis e sintéticos: (1) Válvulas micrométricas; (2) Termopares; (3) Entrada e saída de água; (4) Transdutor de pressão; (5) Filme e suporte para o filme.

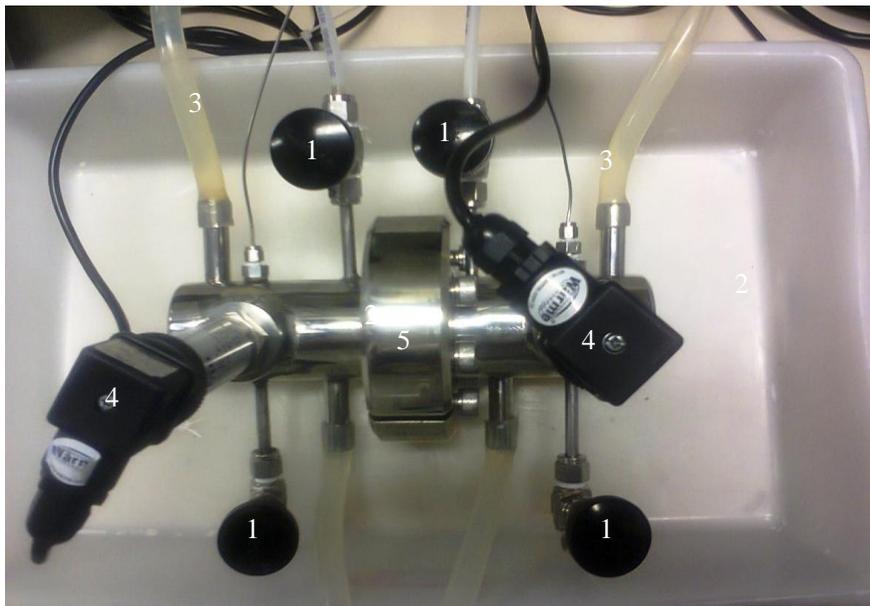


Figura 8.3 Placas porosas.

