

Estudo de Estratégias
para a Valorização Industrial do Morango

Clara Meira Castro Pinto Ribeiro
Universidade do Minho

Agradecimentos

A minha tese de mestrado está concluída. Muitos me ajudaram no decorrer deste percurso. Se a todos eles fico a dever um pouco, a alguns, pelo valor da sua contribuição quero transmitir o meu público reconhecimento.

Ao Doutor António Vicente, meu orientador, agradeço não só a sua valiosa contribuição como o seu apoio empenhado.

À Eng.^a Cândida Miranda, pelo seu estímulo e apoio, sem o qual não me teria sido possível desenvolver este trabalho, os meus agradecimentos.

Ao Sr. Santos pela sua disponibilidade para ajudar os meus agradecimentos.

À Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto e ao Instituto Superior de Viana do Castelo pelas facilidades concedidas o meu reconhecimento.

Ao Paulo, ao Miguel, à minha família e aos meus amigos um abraço amigo.

Sumário

Os revestimentos e as películas de polissacarídeos têm um aspecto não gorduroso, têm um baixo teor calórico e podem ser utilizados para aumentar o tempo de prateleira dos frutos. Estes revestimentos permitem a criação de atmosferas modificadas, podendo retardar o amadurecimento dos frutos.

Neste trabalho pretendeu-se estudar a eficiência no retardamento do amadurecimento de revestimentos de amido, carragenato e quitosano, quando aplicados em morango (*Fragaria ananassa*). Para este efeito, foi caracterizada a superfície do morango, capacidade molhante dos diferentes revestimentos e a permeabilidade dos revestimentos ao oxigénio.

A tensão superficial do morango é de 28,94 mN/m, sendo a sua componente polar e dispersiva 5,95 mN/m e 22,99 mN/m, respectivamente. A tensão superficial crítica do morango é de 18,84 mN/m, obtida pelo método de Zisman.

A permeabilidade dos filmes de carragenato ao oxigénio é significativamente inferior à dos filmes de amido.

O efeito da aplicação destes revestimentos em morango fresco foi determinado controlando a evolução da cor, do teor em sólidos solúveis, da firmeza, da variação de massa e da carga microbiológica total durante um período de 6 dias. Não se verificaram diferenças significativas entre as coordenadas de cromaticidade. A menor perda de firmeza foi obtida em morangos com revestimentos de carragenato e cloreto de cálcio. A menor perda de massa foi obtida em frutos com revestimento de carragenato e de quitosano, ambos com cloreto de cálcio. Relativamente ao teor em sólidos solúveis o revestimento de quitosano e cloreto de cálcio foi o que produziu melhores resultados.

Estudou-se igualmente a adição de 1 % de cloreto de cálcio di-hidratado aos revestimentos, tendo-se verificado que os frutos tratados com revestimentos contendo cloreto de cálcio apresentaram uma taxa de crescimento microbiano inferior. A taxa de crescimento microbiano mais reduzida foi obtida em morangos com revestimento de quitosano e cloreto de cálcio.

Abstract

Polysaccharide coatings and films have an oil-free appearance, a low caloric content and can be used to increase the shelf life of fresh fruits. These edible coatings allow the modification of the internal gas composition of fruits, thus retarding its senescence.

The objectives of this work were to study the ability of starch, carrageenan and chitosan based coatings to extend the shelf life of the strawberry fruit (*Fragaria ananassa*). To do so, the surface properties of fresh strawberry, the wettability and the permeability to oxygen of the coatings were determined.

The superficial tension of the strawberry was 28,94 mN/m, and its polar and dispersive component was 22,99 mN/m and 5,95 mN/m, respectively. The critical superficial tension of the strawberry was 18,84 mN/m, obtained from a Zisman plot.

Oxygen permeability of carrageenan films is inferior to the one obtained with starch films.

The effect of the application of these coatings in fresh strawberry was assessed by controlling the content in soluble solids, the colour evolution, the firmness, the mass variation and the microbiological growth during a period of 6 days. No significant differences were found between the chromaticity coordinates. The minimum loss of firmness was obtained in strawberries coated with carrageenan and calcium chloride. The minimum loss of mass was obtained in fruits with chitosan and carrageenan coatings both with calcium chloride. Relatively to the content in soluble solids the coating of chitosan and calcium chloride presented the best result.

The addition of 1 % of di-hydrated calcium chloride to coatings was also studied, and this was shown to decrease the microbial growth rate of the fruit. The minimum rate of microbial growth was obtained with strawberries coated with chitosan and calcium chloride.

Índice

1.	Introdução	1
1.1.	Revestimentos edíveis baseados em polissacarídeos	3
1.1.1.	Amido	7
1.1.2.	Carragenato	10
1.1.3.	Quitosano	12
1.2.	Mecanismos de controlo das propriedades dos revestimentos edíveis	16
1.2.1.	Propriedades de permeabilidade gasosa	17
1.2.2.	Coefficiente de difusão dos frutos	19
1.2.3.	Capacidade molhante e eficiência do revestimento	21
1.3.	Influência do ião cálcio na textura de frutos	24
<hr/>		
2.	Procedimento Experimental	28
2.1.	Preparação dos revestimentos	29
2.1.1.	Amido	29
2.1.2.	Carragenato	31
2.1.3.	Quitosano	34
2.2.	Propriedades dos revestimentos edíveis	35
2.2.1.	Capacidade molhante	35
2.2.2.	Permeabilidade gasosa	36
2.3.	Aplicação pós colheita do revestimento	38
2.3.1.	Determinação da firmeza do fruto	38
2.3.2.	Determinação das coordenadas de cromaticidade	40
2.3.3.	Determinação de sólidos solúveis	41

2.3.4. Determinação da variação de massa	42
2.3.5. Determinação da flora total	43

3. Resultados e Discussão.....	44
3.1. Propriedades dos revestimentos	45
3.1.1. Tensão superficial do morango e tensão superficial crítica	45
3.1.2. Capacidade molhante	52
3.1.2.1. Amido	52
3.1.2.2. Carragenato	57
3.1.2.3. Quitosano	64
3.1.3. Permeabilidade gasosa	66
3.2. Aplicação pós-colheita	68

4. Conclusões	75
----------------------------	-----------

5. Bibliografia	78
------------------------------	-----------

A. Apêndices	A-1
A.1. Módulo de permeabilidade gasosa	A-2
A.2. Observações experimentais	A-3
A.2.1. Ângulos de contacto	A-3
A.2.2. Tensão superficial do líquido	A-8
A.2.3. Permeabilidade gasosa	A-13
A.2.4. Opacidade dos filmes	A-16
A.2.5. Análises físico-químicas	A-18
.....

Universidade do Minho	A-v
-----------------------	-----



A.2.6. Análises microbiológicas	A-26
A.3. Exemplo de cálculo	A-28
A.3.1. Método dos mínimos quadrados	A-28
A.3.2. Cálculo do coeficiente de espalhamento, de adesão e coesão	A-33
A.3.3. Cálculo da permeabilidade	A-36



Índice de tabelas

Tabela 1	Composição típica, em percentagem, de amidos comuns (Dziedzic e Kearsley, 1995)	8
Tabela 2	Concentração mínima inibitória (ppm) de quitosano e derivados para diferentes culturas (Kittur <i>et al.</i> , 2003)	14
Tabela 3	Teor e tipo de plasticizante das soluções de amido	29
Tabela 4	Teor e tipo de plasticizante das soluções de carragenato	31
Tabela 5	Percentagem de tensoactivo, na composição das soluções de carragenato	32
Tabela 6	Tensão superficial dos líquidos testados e suas componentes, à temperatura de 20 °C	46
Tabela 7	Teste F de validade global do modelo descrito pela equação 22 (95% de confiança e $n = 80$)	47
Tabela 8	Teste t de significância dos parâmetros (95% de confiança e $n = 80$) ...	48
Tabela 9	Teste F de validade global do modelo descrito pela equação 23 (95% de confiança e $n = 80$)	49
Tabela 10	Teste t de significância dos parâmetros (95% de confiança e $n = 80$) ...	50
Tabela 11	Tensão superficial crítica de alguns frutos e vegetais	50
Tabela 12	Teste de Tukey efectuado ao coeficiente de adesão dos revestimentos de amido (95% de confiança)	53
Tabela 13	Teste de Tukey efectuado ao coeficiente de coesão dos revestimentos de amido (95% de confiança)	54
Tabela 14	Teste de Tukey efectuado ao coeficiente de espalhamento dos revestimentos de amido (95% de confiança)	55
Tabela 15	Valores de tensão superficial do líquido (γ_L), da tensão interfacial sólido líquido (γ_{SL}) e do ângulo de contacto (θ), determinados para cada revestimento de amido estudado (valor médio \pm intervalo de confiança, 95 % e $n = 20$)	56
Tabela 16	Teste de Tukey efectuado ao coeficiente de adesão dos revestimentos de carragenato (95% de confiança)	58
Tabela 17	Teste de Tukey efectuado ao coeficiente de coesão dos revestimentos de carragenato (95% de confiança)	59



Tabela 18	Teste de Tukey efectuado ao coeficiente de espalhamento dos revestimentos de carragenato (95% de confiança)	60
Tabela 19	Valores de tensão superficial do líquido (γ_L), da tensão interfacial sólido líquido (γ_{SL}) e do ângulo de contacto (θ), determinados para cada revestimento de carragenato estudado (valor médio \pm intervalo de confiança, 95 % e $n = 20$)	61
Tabela 20	Valores de tensão superficial do líquido (γ_L), da tensão interfacial sólido líquido (γ_{SL}) e do ângulo de contacto (θ), determinados para os revestimentos de carragenato com 0,02 % e 0,10 % de Tween 80 (valor médio \pm intervalo de confiança, 95 % e $n = 20$)	63
Tabela 21	Teste t para amostras independentes, efectuado para o coeficiente de adesão, coesão e espalhamento dos revestimentos de quitosano	65
Tabela 22	Valores de tensão superficial do líquido (γ_L), da tensão interfacial sólido líquido (γ_{SL}) e ângulo de contacto, determinados para cada revestimento de quitosano estudado (valor médio \pm intervalo de confiança, 95 % e $n = 20$)	65
Tabela 23	Espessura e permeabilidade ao oxigénio dos diferentes revestimentos estudados (valor médio \pm intervalo de confiança, 95 % e $n = 5$)	66
Tabela 24	Constante de crescimento microbiano e coeficiente de correlação da regressão linear aplicada aos dados experimentais, para morango com e sem revestimento armazenado à temperatura de 0 – 5 °C	74
Tabela A1	Valores de ângulo de contacto de água, bromonaftaleno, formamida e tolueno em morango obtidos, a uma temperatura de 19 \pm 1 °C	A-3
Tabela A2	Valores de ângulo de contacto em morango obtidos para as diversas soluções de amido estudadas, a uma temperatura de 19 \pm 1 °C	A-4
Tabela A3	Valores de ângulo de contacto em morango obtidos para as diversas soluções de carragenato estudadas, a uma temperatura de 19 \pm 1 °C ..	A-5
Tabela A4	Valores de ângulo de contacto em morango obtidos com soluções de carragenato contendo Tween 80, a uma temperatura de 19 \pm 1 °C ..	A-6
Tabela A5	Valores de ângulo de contacto em morango obtidos com as soluções de quitosano (Q.1 e Q.2) estudadas, a uma temperatura de 19 \pm 1 °C ..	A-7
Tabela A6	Valores de tensão superficial do líquido obtidos para a água, bromonaftaleno, formamida e tolueno, a uma temperatura de 19 \pm 1 °C	A-8

Tabela A7	Valores obtidos para a tensão superficial do líquido das soluções de amido estudadas, a uma temperatura de 19 ± 1 °C	A-9
Tabela A8	Valores obtidos para a tensão superficial do líquido das soluções de carragenato estudadas, a uma temperatura de 19 ± 1 °C	A-10
Tabela A9	Valores obtidos para a tensão superficial do líquido das soluções de carragenato C.2 com Tween 80, a uma temperatura de 19 ± 1 °C	A-11
Tabela A10	Valores obtidos para a tensão superficial do líquido das soluções de quitosano estudadas, a uma temperatura de 19 ± 1 °C	A-12
Tabela A11	Concentração de O ₂ , caudal de azoto de O ₂ observados na determinação da permeabilidade ao O ₂ dos filmes de amido, amido e cálcio, carragenato	A-13
Tabela A12	Concentração de O ₂ , caudal de azoto de O ₂ observados na determinação da permeabilidade ao O ₂ dos filmes de carragenato e cálcio	A-14
Tabela A13	Espessura do filme observado na determinação da permeabilidade ao O ₂ dos filmes de amido	A-14
Tabela A14	Espessura do filme observado na determinação da permeabilidade ao O ₂ dos filmes de amido e cálcio, carragenato, carragenato e cálcio ..	A-15
Tabela A15	Coordenada Y em fundo preto determinada para os filmes estudados ..	A-16
Tabela A16	Coordenada Y em fundo branco determinada para os filmes estudados ..	A-17
Tabela A17	Valores de firmeza dos morangos sem revestimento e com revestimento de amido durante um período de seis dias	A-18
Tabela A18	Valores de firmeza dos morangos com revestimento de amido e cálcio, carragenato e carragenato e cloreto de cálcio, durante um período de seis dias	A-19
Tabela A19	Valores de firmeza dos morangos com revestimento de quitosano e de quitosano e cloreto de cálcio, durante um período de seis dias	A-20
Tabela A20	Variação das coordenadas de cromaticidade dos morangos sem revestimento e com revestimento de amido, durante um período de seis dias	A-21
Tabela A21	Variação das coordenadas de cromaticidade dos morangos com revestimento de amido + cloreto de cálcio e de carragenato, durante um período de seis dias	A-22

Tabela A22	Variação das coordenadas de cromaticidade dos morangos com revestimento de carragenato + cloreto de cálcio e de quitosano, durante um período de seis dias	A-23
Tabela A23	Variação das coordenadas de cromaticidade dos morangos com revestimento de quitosano + cloreto de cálcio, durante um período de seis dias	A-24
Tabela A24	Variação do teor em sólidos solúveis dos morangos revestidos com soluções de amido, carragenato e quitosano e sem revestimento durante um período de seis dias	A-24
Tabela A25	Massa de amostras de morangos revestidos com soluções de amido, carragenato e quitosano e sem revestimento durante um período de seis dias	A-25
Tabela A26	Variação do número de unidades formadoras de colónias (UFC) com o tempo de prateleira dos morangos sem revestimento, com revestimento de amido e revestimento de amido + cloreto de cálcio ..	A-26
Tabela A27	Variação do número de unidades formadoras de colónias (UFC) com o tempo de prateleira dos morangos com revestimento de carragenato, de carragenato + cloreto de cálcio, de quitosano e de quitosano + cloreto de cálcio	A-27
Tabela A28	Teste de normalidade Shapiro-Wilk aos dados de co-seno do ângulo de contacto da formamida, água, bromonaftaleno e tolueno	A-28
Tabela A29	Valores para a média, intervalo de confiança, mediana, desvio padrão, simetria e curtose obtidos para o co-seno do ângulo de contacto da formamida, água, bromonaftaleno e tolueno	A-29
Tabela A30	Teste de normalidade Shapiro-Wilk efectuado ao W_e , W_a e W_c do revestimento de amido A.1	A-33
Tabela A31	Teste de homogeneidade de variâncias efectuado ao W_e , W_a e W_c das soluções de amido (95% de confiança)	A-35

Índice de figuras

Figura 1	Estrutura representativa da amilose e da amilopectina (Dziedzic e Kearsley, 1995)	7
Figura 2	Estrutura representativa da cadeia do κ -carragenato (Lapasin e Pricl, 1995)	10
Figura 3	Estrutura molecular do quitosano (Lapasin e Pricl, 1995)	12
Figura 4	Esquema representativo das tensões interfaciais existentes num sistema trifásico, em que duas das fases estão condensadas	21
Figura 5	Esquema da célula da planta	24
Figura 6	Representação esquemática de um gel de pectato de cálcio (Lapasin e Pricl, 1995)	26
Figura 7	Fotografias do módulo utilizado na medição da permeabilidade gasosa dos filmes estudados	36
Figura 8	Esquema representativo dos locais de determinação das coordenadas de cromaticidade de uma amostra	40
Figura 9	Fotografia da superfície do morango	46
Figura 10	Ajuste dos dados a um modelo linear de acordo coma equação 14 (95% de confiança e $n = 80$)	47
Figura 11	Gráfico de Zisman para a superfície testada o morango (95 % e $n = 80$)	48
Figura 12	Imagem do ângulo de contacto dos seguintes líquidos na superfície do morango: a) água, b) formamida, c) bromonaftaleno, d) tolueno	49
Figura 13	Variação do coeficiente de adesão dos revestimentos de amido, em morango, em função da percentagem e do tipo de plasticizante, à temperatura de 19 ± 1 °C (valor médio \pm intervalo de confiança, 95 % e $n = 20$)	52
Figura 14	Variação do coeficiente de coesão dos revestimentos de amido, em morango, em função da percentagem e do tipo de plasticizante, à temperatura de 19 ± 1 °C (valor médio \pm intervalo de confiança, 95 % e $n = 20$)	53

Figura 15	Variação do coeficiente de espalhamento dos revestimentos de amido, em morango, em função da percentagem e do tipo de plasticizante, à temperatura de 19 ± 1 °C (valor médio \pm intervalo de confiança, 95 % e $n = 20$)	55
Figura 16	Variação do coeficiente de adesão dos revestimentos de carragenato, em morango, em função da percentagem e do tipo de plasticizante, à temperatura de 19 ± 1 °C (valor médio \pm intervalo de confiança, 95 % e $n = 20$)	57
Figura 17	Variação do coeficiente de coesão dos revestimentos de carragenato, em morango, em função da percentagem e do tipo de plasticizante, à temperatura de 19 ± 1 °C (valor médio \pm intervalo de confiança, 95 % e $n = 20$)	58
Figura 18	Variação do coeficiente de espalhamento dos revestimentos de carragenato, em morango, em função da percentagem e do tipo de plasticizante, à temperatura de 19 ± 1 °C (valor médio \pm intervalo de confiança, 95 % e $n = 20$)	60
Figura 19	Variação da tensão superficial do revestimento C.2 com a adição de Tween 80, à temperatura de 19 ± 1 °C (valor médio \pm intervalo de confiança, 95 % e $n = 20$)	62
Figura 20	Variação do coeficiente de espalhamento, de adesão e coesão do revestimento C2 com a adição de Tween 80, à temperatura de 19 ± 1 °C (valor médio \pm intervalo de confiança, 95 % e $n = 20$)	62
Figura 21	Variação do coeficiente de espalhamento, de adesão e coesão do revestimento de quitosano (Q1) com a adição de Tween 80, à temperatura de 19 ± 1 °C (valor médio \pm intervalo de confiança, 95 % e $n = 20$)	64
Figura 22	Opacidade dos filmes estudados (valor médio \pm intervalo de confiança, 95 %, $n = 25$)	67
Figura 23	Alterações na firmeza dos morangos sem revestimento e com revestimento durante o armazenamento (valor médio \pm desvio padrão, $n = 4$)	68
Figura 24	Perda da massa do morango sem revestimento (●), com revestimento de: amido (■), amido e cloreto de cálcio (▲), carragenato (×), carragenato e cloreto de cálcio (*), quitosano (◆), quitosano e cloreto de cálcio (+), durante o armazenamento	69

Figura 25	Variação do teor em sólidos solúveis do morango sem revestimento (●), com revestimento de: amido (■), amido e cloreto de cálcio (▲), carragenato (×), carragenato e cloreto de cálcio (*), quitosano (◆), quitosano e cloreto de cálcio (+), durante o armazenamento	70
Figura 26	Variação da coordenada de cromaticidade L*, do morango sem e com revestimento durante o armazenamento (valor médio ± desvio padrão, n = 5)	71
Figura 27	Coordenadas de cromaticidade do morango sem e com revestimento durante o armazenamento (valor médio ± desvio padrão, n = 5)	72
Figura 28	Variação da carga microbiológica do morango sem revestimento (●), com revestimento de: amido (■), amido e cloreto de cálcio (▲), carragenato (×), carragenato e cloreto de cálcio (*), quitosano (◆), quitosano e cloreto de cálcio (+), durante o armazenamento	73
Figura A1	Desenho técnico do módulo para a determinação da permeabilidade gasosa	A-1

Índice de símbolos

Letras latinas

A	Área do revestimento	L^2
C_1	Concentração de gás inicial	ML^3
C_2	Concentração de gás final	ML^3
d	Factor de diluição corresponde à primeira diluição considerada	-
D	Coeficiente de difusão	L^2T^{-1}
J	Quantidade de soluto que ser difunde por unidade de área e unidade de tempo	$ML^{-2}T^{-1}$
k	Constante de penetração/espalhamento para determinado sistema	1
L	Tempo lag	T
n_1	Número de placas consideradas na primeira diluição	-
n_2	Número de placas consideradas na segunda diluição	-
P	Permeabilidade do revestimento	L^3TM^{-1}
q	Carga microbiana	-
Q	Quantidade de gás que se difunde através da membrana	M
Q_t	Quantidade total que se difundiu através da membrana	M
R	Factor de correlação	-
R_w	Factor de rugosidade	1
S	Coeficiente de solubilidade da lei de Henry	$NM^{-2}LT^2$
t	Tempo	T
W_a	Coeficiente de adesão	MT^{-2}
W_c	Coeficiente de coesão	MT^{-2}
W_e	Coeficiente de espalhamento	MT^{-2}
X	Espessura do revestimento	L

Letras gregas

ΔH	Varição de massa	M
ΔG	Energia livre do processo	ML^2T^{-2}
Δp	Diferença da pressão parcial do gás através do revestimento	$ML^{-1}T^{-2}$
γ_c	Tensão superficial crítica do processo de humedecimento	MT^{-2}
γ_L	Tensão superficial do líquido	MT^{-2}



γ_L^d	Tensão superficial dispersiva do líquido	MT^{-2}
γ_L^p	Tensão superficial polar do líquido	MT^{-2}
γ_{LV}	Tensão interfacial líquido-vapor	MT^{-2}
γ_{SL}	Tensão interfacial sólido-líquido	MT^{-2}
γ_{SV}	Tensão interfacial sólido-vapor	MT^{-2}
μ_c	Taxa de crescimento	
θ	Ângulo de contacto de um líquido em determinado sólido	1
θ_e	Ângulo de contacto de um líquido em determinado sólido no equilíbrio	1
θ_i	Ângulo de contacto de um líquido em determinado sólido no início ...	1





Capítulo	1
----------	---

Introdução



As maiores perdas na qualidade e quantidade de frutos frescos ocorrem entre a colheita e o consumo, estima-se que existem 25 a 80 % de perdas de frutos frescos devido ao seu apodrecimento. Este facto resulta num grande desperdício económico em países desenvolvidos mas em países tropicais assume proporções devastadoras (Wills *et al.*, 1981).

Têm sido desenvolvidas, com sucesso, várias técnicas que permitem o alargamento do tempo de prateleira de frutos frescos, técnicas estas que se baseiam num melhor conhecimento do processo respiratório. O controlo e a modificação da atmosfera durante o armazenamento têm sido utilizados na preservação dos frutos, verificando-se uma redução das alterações qualitativas e das perdas durante esta etapa. Os revestimentos edíveis em frutos frescos surgem como uma alternativa ao armazenamento por atmosfera modificada (Park, 1999).

O morango (*Fragaria ananassa*) representa uma grande fatia do mercado dos frutos frescos e para processamento da Europa, este fruto é muito frágil sendo muitas vezes sujeito a macerações que aceleram o seu apodrecimento. O objectivo deste estudo é desenvolver um revestimento edível que retarde o amadurecimento do morango durante o armazenamento pós-colheita.

1.1 - Revestimentos edíveis baseados em polissacarídeos

As películas edíveis e os revestimentos edíveis inserem-se numa categoria única de materiais para embalagem, diferenciando dos outros pelo simples facto de serem edíveis. As películas e os revestimentos diferem entre si no modo de preparação e aplicação nos alimentos. Os revestimentos edíveis são aplicados e formados directamente no alimento, quer pela adição de uma solução formadora de filmes ou de compostos fundidos. Podem ser adicionados por aspersão, imersão, fluidização ou por aplicação com um pincel (Cuq *et al.*, 1995). Os revestimentos edíveis integram o produto alimentar final, e portanto não deverão ter impacto nas características sensoriais do alimento (Guilbert *et al.*, 1997). As películas edíveis, por outro lado, são estruturas independentes que são posteriormente aplicadas nos alimentos.

A aplicação de revestimentos protectores edíveis para prolongar o tempo de prateleira dos alimentos não é nova. O revestimento de laranjas e limões com cera para evitar a desidratação era praticado nos séculos XII e XIII pelos chineses (Hardenburg, 1967). Muito embora estes revestimentos abrandassem a perda de água também inibiam a troca de gases, naturais da respiração, provocando a fermentação do fruto.

Nos últimos cinquenta anos têm-se realizado bastantes estudos sobre o uso de revestimentos edíveis que visam o aumento do tempo de prateleira de alimentos frescos, congelados ou transformados. Estes revestimentos podem consistir em quatro materiais básicos: lípidos, resinas, polissacarídeos e proteínas (Baldwin *et al.*, 1995).

A produção de revestimentos edíveis pode fazer-se por um dos seguintes mecanismos (Kester e Fennema, 1986):

- Coacervação simples: quando um hidrocoloide disperso em água é precipitado ou sofre uma mudança de fase após a evaporação do solvente (secagem), ou depois da adição de um não-electrólito hidrossolúvel no qual o hidrocoloide é insolúvel (ex. etanol), ou após um ajuste de pH ou adição de um electrólito que induza o *salting-out* ou a formação de ligações cruzadas.
- Coacervação complexa: quando duas soluções de hidrocoloides com cargas opostas são misturadas, causando a interacção e precipitação do complexo polimérico.

- Gelificação ou coagulação térmica: quando o aquecimento da macromolécula, que provoca a desnaturação, é seguido por gelificação (ex. proteínas) ou precipitação, ou quando o arrefecimento de uma dispersão de hidrocoloide provoca a gelificação (ex. gelatina ou agar)

Podem incorporar-se diversos compostos nestes revestimentos de modo a influenciar as suas características mecânicas, protectoras, sensoriais e nutritivas.

Os revestimentos podem funcionar como veículos para a incorporação de aditivos alimentares na superfície dos alimentos onde começa muitas vezes o crescimento microbiano. Uma outra possibilidade é o favorecimento das propriedades organolépticas e nutricionais pela incorporação de aromas, pigmentos e aditivos nutritivos nos revestimentos (Kester e Fennema, 1986).

Agentes antimicrobianos, fungicidas e microrganismos antagonistas

Os agentes antimicrobianos são adicionados aos revestimentos edíveis para retardar o crescimento de leveduras, fungos e bactérias durante o armazenamento e distribuição. Como exemplos deste tipo de agentes podem citar-se o ácido benzóico, o benzoato de sódio, o ácido sórbico, o sorbato de potássio e o ácido propiónico.

A qualidade dos alimentos pode ser afectada pela capacidade de difusão do aditivo alimentar do exterior para o interior do alimento. Este movimento, de água e/ou de solutos pode ser determinante no armazenamento a longo prazo de alimentos (Guilbert, 1988; Guilbert *et al.*, 1985) ou na transferência de características específicas, tais como o aroma, para o sistema alimentar (Kester e Fennema, 1986).

Muito embora a aplicação de fungicidas em frutos, inseridos num sistema aquoso ou num sistema à base de cera, assegure um controlo razoável das perdas pós-colheita dos frutos, verifica-se uma crescente demanda pelo consumidor de frutos não tratados quimicamente.

Uma técnica alternativa para controlo das perdas pós-colheita que tem recebido bastante atenção é a utilização de microrganismos antagonistas (Pusey *et al.*, 1986). Wilson e Pusey (1985) e Pusey *et al.* (1986) utilizaram um agente de controlo biológico, *Bacillus subtilis*, combinado com ceras comerciais para frutos no controlo da podridão-castanha nos pêsegos. Em geral, este microrganismo é considerado um microrganismo

oportunista sem patogenicidade para os humanos (Dahl, 2000). No entanto, em casos raros podem, por exemplo, provocar meningite ou pneumonia em indivíduos debilitados, e em casos de afecção renal ou imunossupressão podem provocar leucemia (Collee *et al.*, 1993), a sua utilização pode por este motivo não ser consensual.

Agentes antioxidantes

Os antioxidantes são adicionados aos revestimentos edíveis para aumentar a estabilidade e conservar o valor nutricional e a cor dos produtos alimentares. Os dois tipos de antioxidantes alimentares são os ácidos (incluindo os seus sais e ésteres) e compostos fenólicos (Sherwin, 1990).

Outros aditivos alimentares

Os plasticizantes são compostos pouco voláteis que podem ser adicionados para conferir alguma flexibilidade ao revestimento. Alguns dos plasticizantes mais utilizados para moldar os revestimentos são o polietileno glicol, o glicerol, o sorbitol, o manitol e o propileno glicol (Kester e Fennema, 1986). A função dos plasticizantes é a diminuição das forças de interacção entre cadeias poliméricas adjacentes, resultando num decréscimo da força de tensão e num aumento da flexibilidade do revestimento (Banker, 1966).

Quando se envolvem alguns alimentos com dispersões ou soluções aquosas de compostos formadores de revestimentos, poderá ser necessário adicionar uma pequena quantidade de um tensoactivo de modo a que o espalhamento seja uniforme (Kester e Fennema, 1986). O cloreto de cálcio poderá ser incorporado em revestimentos para melhorar a textura e cor de produtos alimentares, mas a acção deste sal será vista com mais detalhe no capítulo 1.3.

O esqualeno, um componente natural da cera epicuticular da toranja, auxilia a prevenção de danos causados pelo frio quando aplicado na superfície do fruto (Nordby e McDonald, 1991, 1990).

Esta área de pesquisa oferece um sem número de possibilidades na optimização do desempenho dos revestimentos edíveis. No entanto, é preciso não esquecer que embora a adição destes compostos possa apresentar benefícios, também poderá alterar de forma adversa a resistência do revestimento ao vapor, gás ou transporte de solutos.

Os revestimentos e as películas de polissacarídeos têm um aspecto não gorduroso, têm um baixo teor calórico e podem ser utilizados para aumentar o tempo de prateleira dos frutos, vegetais, marisco ou produtos cárneos evitando a desidratação, o ranço oxidativo e o escurecimento da superfície. A sua aplicação na agricultura tornou-se popular devido à permeabilidade ao CO₂ ou ao O₂. Estes revestimentos permitem a criação de atmosferas modificadas, uma vantagem sobre o plástico que para além de ser dispendioso é de difícil aplicação e prejudicial ao meio ambiente (Baldwin *et al.*, 1995).

Em geral, polissacarídeos tais como a celulose, a pectina, o amido, o carragenato e o quitosano aderem a superfícies cortadas permitindo uma transferência eficaz de gás; no entanto, estes revestimentos devido à sua natureza hidrofílica não são eficientes como barreiras de vapor (Kester e Fennema, 1986).

Existem vários estudos que evidenciam os efeitos benéficos da utilização dos revestimentos na agricultura (Nisperos-Carriedo, 1994), entre os quais se destacam:

1. Maior retenção de aroma, ácidos, açúcares, textura e cor
2. Aumento da estabilidade durante o transporte e armazenamento
3. Melhor aspecto visual
4. Redução da contaminação microbiológica

Os polissacarídeos podem ser obtidos a partir de várias origens (botânica, microbiana e animal), podem ser utilizados na formulação de revestimentos:

- Celulose e derivados (Kittur *et al.*, 2001)
- Amido e derivados (Murray e Luft, 1973; Martino *et al.*, 1998)
- Pectina (Shimoni *et al.*, 2004)
- Carragenato (Nussinovitch e Kampf, 2000; Park *et al.*, 2003)
- Goma de exsudato (Paterson *et al.*, 2003)
- Goma de semente (Paterson *et al.*, 2003)
- Gomas de fermentação microbiana (Biliaderis *et al.*, 2001)
- Quitosano (El Ghaouth *et al.*, 1991; Zhang e Quantick, 1997)

Alguns polissacarídeos solúveis em água, com a capacidade de formar revestimentos gelatinosos, têm sido aplicados em alimentos sujeitos a um processo de fritura, com o objectivo de reduzir a absorção de óleo (Fizman e Salvador, 2003).

1.1.1 – Amido

O amido é uma matéria-prima existente em grande quantidade, com baixo custo e de fácil manuseamento apresentando-se por isso como uma alternativa apelativa na preparação de revestimentos edíveis.

O amido consiste em grânulos que diferem bastante no seu tamanho e forma, dependendo da sua fonte. O grânulo de amido consiste em duas estruturas poliméricas de glucose, amilose e amilopectina, contendo também água, lípidos, proteínas e iões minerais.

O conteúdo em amilose varia entre 14 a 27 %, dependendo da espécie vegetal considerada, sendo também possível encontrar dentro da mesma espécie, dependendo da variedade, razões amilose/amilopectina diferentes. A amilose é responsável pela capacidade de formação de revestimentos dos amidos.

Vários estudos demonstram que a amilose é uma cadeia linear de unidades de glucose, com uma estrutura conformacional em hélice podendo, no entanto, estar presentes algumas ramificações em quantidades muito pequenas. A amilopectina, pelo contrário, tem um elevado teor de ramificações (Dziedzic e Kearsley, 1995). A figura seguinte apresenta a estrutura da amilose e da amilopectina.

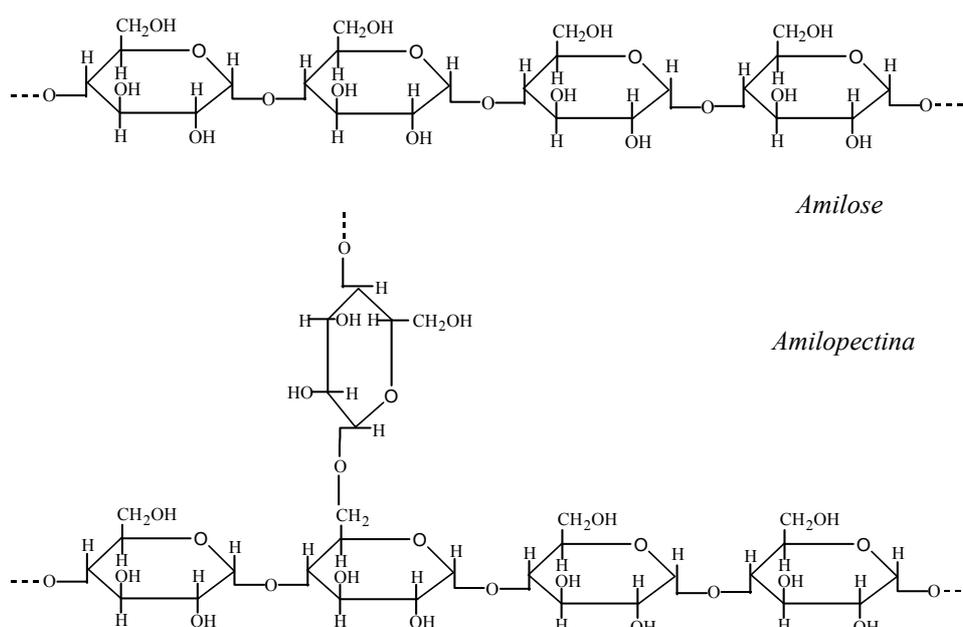


Figura 1 – Estrutura representativa da amilose e da amilopectina (Dziedzic e Kearsley, 1995).

A tabela 1 apresenta uma análise geral dos amidos mais comuns.

Tabela 1 – Composição típica, em percentagem, de amidos comuns (Dziedzic e Kearsley, 1995)

Amido	Humidade	Lípido	Proteína	Cinzas	Amilose	Amilopectina
Milho	13	0,70	0,15	0,12	23,23	62,80
Batata	19	0,08	0,06	0,10	16,96	63,80
Trigo	14	0,80	0,30	0,15	22,88	61,87
Tapioca	13	0,20	0,20	0,20	12,10	74,30

As películas desenvolvidas a partir de amilose são descritas como isotrópicas, inodoras, sem sabor, sem cor, não tóxicas e absorvidas biologicamente. Exibem características físicas, resistência química e propriedades mecânicas similares às das películas plásticas (Wolff *et al.*, 1951).

Têm sido desenvolvidos processos de produção de revestimentos e películas de amido com elevado teor em amilose (Mark *et al.*, 1966). Estes filmes apresentam baixa permeabilidade ao oxigénio, num intervalo de temperaturas de 5 a 25 °C e valores de humidade relativa que podem ir até 100 %. A adição de plasticizantes pode aumentar a mobilidade da cadeia polimérica e, geralmente, aumentar a permeabilidade gasosa (Banker, 1966).

O revestimento à base de amilose, quando aplicado a batatas e produtos delas derivados, melhora a aparência, textura, sabor e estabilidade (Murray *et al.*, 1971).

É possível induzir a reacção dos grupos hidroxil do amido produzindo ésteres, tais como os acetatos e fosfatos, e éteres, tal como o derivado de éter hidroxipropilo. Têm sido produzidos filmes solúveis em água de amido de milho com um teor de 1,1 % em amilose hidroxipropilada, e com um conteúdo aparente em amilose de 71 % (Roth e Mehlretter, 1967). Este derivado hidroxipropil pode ser combinado com outros ingredientes de forma a melhorar a sua flexibilidade e ajustar a taxa de arrefecimento e/ou secagem, entre outros efeitos (Jokay *et al.*, 1967).

Murray e Luft (1973) relataram que, em comparação com as amostras sem revestimento, os pedaços de maçã revestidos apresentavam melhor textura, sabor e cor.

Martino *et al.* (1998) apresentaram um estudo relativo ao efeito que um revestimento à base de amido teria na qualidade de morangos. Neste estudo foram testados diferentes tipos de amido (classificados de acordo com o seu teor em amilose) e

diferentes concentrações de glicerol (0 a 20 g/L). Verificou-se que a aplicação destes revestimentos à base de amido prolongaram o tempo de prateleira dos morangos, mantendo-se a firmeza do fruto durante 12 dias. A adição de glicerol demonstrou-se necessária para a manutenção da integridade do revestimento bem como para a melhoria do seu desempenho; a concentração óptima encontrada foi de 20 g/L. Obtiveram-se as menores perdas de peso (por evaporação de água) e a manutenção da firmeza do fruto para o amido com conteúdo elevado em amilose (65 % (m/v)).

O mesmo grupo de investigadores apresentou em 2001 o desenvolvimento do seu trabalho. Foram estudados dois agentes plasticizantes, o glicerol e o sorbitol, a adição de óleo de girassol e de agentes antimicrobianos. Estes investigadores concluíram que o sorbitol apresentava menor permeabilidade ao vapor de água ao dióxido de carbono e ao oxigénio, que a adição de agentes anti-microbianos (ácido cítrico e sorbato de potássio) diminuía o número de infecções e que o óleo de girassol reduzia a permeabilidade ao vapor, controlando-se assim a perda de peso.

1.1.2 – Carragenato

O carragenato é extraído de várias espécies de algas vermelhas, sendo *Chondrus crispus* a mais utilizada. O carragenato é uma mistura complexa de vários polissacarídeos. As fracções de carragenato dominantes são kappa (κ), iota (ι) e lambda (λ), estas fracções diferem entre elas no éster sulfato e no conteúdo em 3,6-anidro- α -D-galactose (Morris *et al.*, 1980; Glicksman, 1982).

As variações destes componentes influenciam a hidratação, a força do gel e a sua textura, a temperatura de fusão e de gelificação, a sinérese e as sinergias com outros compostos.

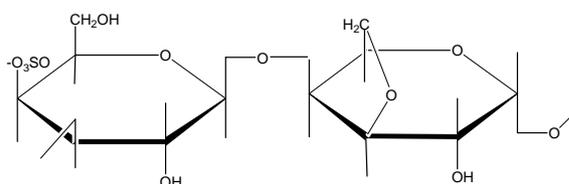


Figura 2 – Estrutura representativa da cadeia do κ -carragenato (Lapasin e Pricl, 1995).

O κ -carragenato contém o menor número de grupos sulfato e a maior quantidade de unidades de 3,6-anidro- α -D-galactose. A gelificação do ι - e do κ -carragenato ocorre tanto com iões monovalentes como com iões divalentes. Em geral, os catiões K^+ , Rb^+ e Cs^+ favorecem a gelificação, enquanto que os catiões Li^+ e Na^+ são menos eficazes na promoção da gelificação. Enquanto que o κ -carragenato é sensível ao potássio, o ι -carragenato é sensível ao cálcio (Nisperos-Carriedo, 1994), sensibilidade esta traduzida pela formação de um gel.

O λ -carragenato não gelifica; é no entanto adicionado a outros carragenatos para reduzir a fragilidade e diminuir a tendência para a sinérese. Os carragenatos disponíveis comercialmente são, normalmente, misturas dos três tipos de fracções atrás referidas.

É importante conhecer o conteúdo iónico do sistema em que se quer utilizar o carragenato. Por exemplo o potássio e o cálcio são essenciais para a gelificação; estes catiões também aumentam a temperatura de fusão e a de gelificação. Todos os carragenatos são solúveis em água quente. Os sais de sódio do carragenato ι e κ são solúveis em água fria.

Filmes deste polissacarídeo são incolores, e com boa resistência à força de tracção, podendo a sua flexibilidade ser optimizada com a adição de um plasticizante.

O revestimento de queijos com filmes sintéticos, como método de regulação da humidade e de protecção contra contaminação por microrganismos, é um método já bem conhecido de todos. Existem vários queijos no mercado que, para evitar a perda de humidade, estão envoltos num filme ou em cera. O estudo efectuado por Nussinovitch e Kampf (2000) nesta área apresenta alternativas aos filmes sintéticos. Estes investigadores estudaram as propriedades mecânicas e físicas de queijos revestidos com soluções de carragenato, alginato e goma gelana. Todos os revestimentos reduziram a perda de peso do queijo (devido à desidratação), sendo o revestimento com carragenato o mais vantajoso. Estas coberturas contribuíram também para uma menor redução do pH, obtendo-se assim um queijo com melhor qualidade. Os queijos revestidos apresentaram uma textura mais macia do que os não revestidos.

Em 2003, Park *et al.* estudaram o efeito de um revestimento de carragenato na preservação de maçã minimamente processada. O revestimento era composto por 0,5 % (m/v) de κ -carragenato, sendo o plasticizante ($0,75 \text{ g/g}_{\text{carragenato}}$) uma mistura de glicerol e PEG 200, com uma razão de 50:50 (m/m). Neste estudo testou-se a adição de agentes antioxidantes (ácido ascórbico, ácido cítrico e ácido oxálico) verificando-se que para valores de pH mais reduzidos (correspondentes a uma maior concentração dos ácidos) a perda de firmeza era mais notória. Esta redução na firmeza poderá estar relacionada com a hidrólise ácida do material péctico.

Os carragenatos são, pelas várias razões apresentadas, uma alternativa na elaboração de revestimentos edíveis para aplicação em frutos frescos.

1.1.3 – Quitosano

O quitosano (poli- β -1,4-glucosamina) é preparado comercialmente pela desacetilação da quitina, que é um dos polímeros naturais mais abundantes em organismos vivos, tais como crustáceos, insectos e fungos.

Devido à sua capacidade para formar revestimentos semi-permeáveis, espera-se que o quitosano modifique a atmosfera interna e que reduza as perdas por transpiração minimizando a senescência dos frutos. A preparação de revestimentos de quitosano tem sido referida por vários autores (Kester *et al.*, 1986; Labuza *et al.*, 1989; Kittur *et al.*, 2001).

Os revestimentos de quitosano são fortes, de longa duração, flexíveis e difíceis de rasgar tendo a ainda a vantagem de serem comestíveis (Kittur *et al.*, 2003). Aliás, este polissacarídeo é largamente utilizado em dietas de emagrecimento (Maezaki *et al.*, 1993). As propriedades mecânicas do revestimento de quitosano são comparáveis às de muitos revestimentos poliméricos existentes no mercado.

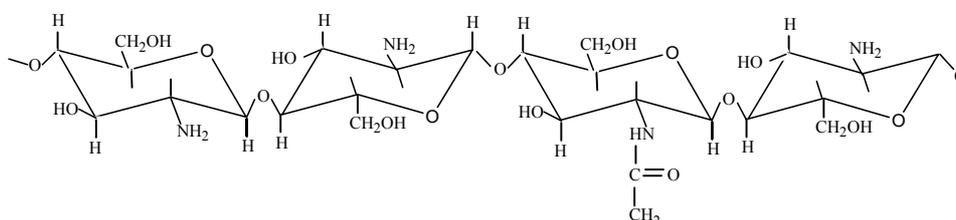


Figura 3 – Estrutura molecular do quitosano (Lapasin e Pricl, 1995).

Vários autores referiram que o quitosano inibe o crescimento microbiano, mas o mecanismo exacto da acção anti-microbiana do quitosano não é muito bem conhecido. É possível que a permeabilização da membrana celular microbiana, a ligação de alguns vestígios de metais e a activação de vários processos de defesa no tecido do hospedeiro possam inibir o crescimento microbiano. A inibição do crescimento microbiano também poderá estar relacionada com a enzima de defesa quitinase, Mauch *et al.* (1984) provaram que o quitosano induz a produção desta enzima.

A concentração mínima de quitosano que inibe o crescimento bacteriano varia de cultura para cultura. Essas variações devem-se, provavelmente, às diferenças entre o grau de polimerização e o grau de acetilação (percentagem de grupos acetil na cadeia)

do quitosano, sendo que o quitosano com um baixo grau de polimerização e um grau de acetilação de 7,5 % é mais eficaz (Kittur e Tharanathan, 2003).

Embora a maioria dos estudos efectuados tenham sido feitos na fase pós-colheita, a aplicação do quitosano na fase de pré-colheita é bastante apelativa, pois é mais fácil e evita a utilização de compostos químicos que poderão ser prejudiciais para a saúde humana.

Têm-se desenvolvido vários estudos no âmbito da preservação de frutos e vegetais utilizando revestimentos de quitosano, tendo-se obtido uma redução significativa na contaminação por microrganismos. Alguns dos frutos estudados são:

- Morango (El Ghaouth *et al.*, 1991; Zhang *et al.*, 1998; Romanazzi *et al.*, 2000)
- Maçã (Du *et al.*, 1998)
- Lichia (Zhang e Quantick, 1997)
- Uva (Romanazzi *et al.*, 2002)

O efeito anti-fúngico do quitosano em morangos foi testado *in vitro* e *in vivo*, tendo-se demonstrado que revestimentos de quitosano com um conteúdo de 7,5 % de –NH₂ reduzem radialmente o crescimento de *Botrytis cinerea* e *Rhizopus stolonifer* (El Ghaouth *et al.*, 1992).

Em 1999, Arul *et al.* testaram o efeito de um spray de quitosano na pré-colheita do morango. Foram testadas concentrações de quitosano de 2, 4 e 6 g/L tendo-se verificado que frutos pré-tratados duas vezes (com um intervalo de 10 dias) com uma solução de 6 g/L e armazenados a 3 °C mantiveram a sua qualidade durante quatro semanas.

El Ghaouth *et al.* (1991) apresentaram um estudo relativo ao efeito que um revestimento com quitosano teria em morangos frescos. O revestimento era composto por 1 ou 1,5 % (m/v) de quitosano, 2,5 % (v/v) de HCl (10 M) e 0,1 % (v/v) de Tween 80. Os frutos revestidos com quitosano, armazenados a 4 °C, apresentavam-se mais firmes e com maior teor em ácidos tituláveis. Verificou-se também que a diferença na firmeza e no número de frutos infectados não era significativa para as duas concentrações de quitosano estudadas.

Um estudo muito similar ao anterior foi efectuado por Zhang *et al.* (1998), tendo-se testado também o efeito de um revestimento à base de quitosano em morangos

e framboesas. O estudo efectuado consistiu na imersão, durante 1 minuto, destes frutos numa solução com 1 ou 2 % (m/v) de quitosano, 0,1 % (m/v) de Tween 80 e 2 % (m/v) de ácido glutâmico. Este grupo de investigadores verificou que o revestimento com quitosano teve um efeito positivo na firmeza, no teor em ácido titulável, no conteúdo em vitamina C e no conteúdo em antocianinas quer nos morangos quer nas framboesas, armazenados a 4 °C. No entanto, o aumento da concentração de quitosano não resultou num aumento significativo dos parâmetros atrás referidos. Verificou-se também um aumento da actividade da quitinase e da β -1,3-glucanase, sendo possível que o mecanismo de defesa do próprio fruto tenha sido reforçado, resultado de acordo com Mauch *et al.* (1984). Pode dizer-se que os resultados obtidos são bastante animadores pois confirmam os resultados obtidos por El Ghaouth *et al.* (1991).

Kittur *et al.* (2003) apresentaram um trabalho sobre o interesse da quitina onde se referem as potencialidades do quitosano e derivados como agentes antimicrobianos. A tabela 2 apresenta um resumo das concentrações mínimas desses compostos necessárias para a inibição do crescimento de algumas culturas bacterianas.

Tabela 2 – Concentração mínima inibitória (ppm) de quitosano e derivados para diferentes culturas (Kittur *et al.*, 2003)

Cultura bacteriana	Quitosano	Quitosano sulfonatado	Sulfobenzóila quitosano
Gram positiva			
<i>Staphylococcus aureus</i>	100	100	>2000
<i>Listeria monocystogenes</i>	100	100	>2000
<i>Bacillus cereus</i>	1000	500	Não testado
Gram negativa			
<i>Escherichia coli</i>	100	100	Não testado
<i>Vibrio parahaemolyticus</i>	100	100	>2000
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	200	200	>2000
<i>Shigella dysenteriae</i>	200	200	>2000
<i>Vibrio cholerae</i>	500	>2000	>2000
<i>Salmonella typhimurium</i>	2000	200	>2000

Em 2003 Jiang e Pen apresentaram um trabalho relacionado com a preservação do bolbo da planta *Eleocharis dulcis*. Os bolbos foram cortados e então mergulhados numa solução de quitosano, tendo-se verificado que este vegetal assim tratado apresenta melhor qualidade e maior tempo de prateleira.

Embora apenas se tenham referido investigações no âmbito dos revestimentos edíveis de quitosano, também existem trabalhos feitos sobre a utilização do quitosano na formação de películas edíveis. Tharanathan *et al.* (2002) efectuaram alguns estudos nesta área. Este grupo comparou a eficiência de películas de polietileno com películas de quitosano na preservação de manga, tendo verificado que as últimas constituíam uma alternativa viável às películas de polietileno.

1.2 – Mecanismos de controlo das propriedades dos revestimentos edíveis

O efeito da aplicação de revestimentos edíveis nas características dos alimentos tem que ser cuidadosamente analisado, pois a modificação da atmosfera interna pode aumentar distúrbios associados a concentrações elevadas de dióxido de carbono e concentrações reduzidas de oxigénio (Ben-Yehoshua, 1969).

Os efeitos da composição interna de gás e as suas interações com os parâmetros de qualidade deverão ser determinados em produtos frescos revestidos. Shewfelt *et al.* (1987) afirmaram que a alteração de cor, a perda de firmeza, a fermentação etanólica, a taxa de deterioração e a perda de peso de frutos revestidos com revestimentos edíveis são características gerais importantes e que devem ser monitorizadas.

Se o revestimento for demasiado espesso a concentração de oxigénio poderá ficar abaixo do valor desejável e paralelamente a concentração de dióxido de carbono poderá ficar acima do valor crítico, sendo por isso possível o aparecimento de efeitos negativos no alimento revestido. Estas condições poderão levar em última instância à fermentação anaeróbia. Existem vários mecanismos para controlo desta situação (Park, 1999):

- Controlo da capacidade molhante dos revestimentos edíveis;
- Medição das propriedades de permeabilidade gasosa;
- Medição das propriedades difusionais da pele e polpa do fruto;
- Previsão da composição da atmosfera interna de frutos envoltos em revestimentos edíveis;
- Observação dos efeitos do revestimento nos parâmetros de qualidade.

1.2.1 - Propriedades de permeabilidade gasosa

Não é fácil medir as propriedades de permeabilidade gasosa de revestimentos depois da sua aplicação nos frutos. Por este motivo, a determinação destas propriedades deverá ser feita antes da aplicação do revestimento.

O processo de permeabilidade pode ser descrito matematicamente pela primeira lei de Fick. O fluxo (J), que é proporcional ao gradiente de concentração, pode definir-se numa direcção pela seguinte equação:

$$J = -D \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial X} \right) \quad [1]$$

onde J é o fluxo, a quantidade de soluto que se difunde por unidade de área e unidade de tempo ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), D é o coeficiente de difusão ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), ∂C é o gradiente de concentração do componente que se difunde ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) e ∂X é a espessura do revestimento (m) (Chang, 1981; Crank, 1975; Jost, 1960; Landrock e Proctor, 1952).

Assumindo estado estacionário e que o gradiente de concentração é linear através do revestimento, a equação anterior pode escrever-se da seguinte forma:

$$J = -D \cdot \left(\frac{C_2 - C_1}{X} \right) = \frac{Q}{A \cdot t} \quad [2]$$

onde Q é a quantidade de gás que se difunde através do revestimento (kg), A é a área de revestimento (m^2) e t é o tempo (s).

Após a aplicação da lei de Henry, a força directriz é expressa em termos de diferencial de pressão parcial de gás. Rearranjando os termos e considerando estado estacionário obtém-se a equação 3:

$$\frac{Q}{A \cdot t} = D \cdot S \cdot \frac{(p_2 - p_1)}{X} = P \cdot \frac{\Delta p}{X} \quad [3]$$

onde S é o coeficiente de solubilidade da lei de Henry ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$), Δp é diferença entre a pressão parcial do gás através do revestimento (Pa) e P é a permeabilidade ($\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$).



Assim a permeabilidade do O₂, do CO₂ e da água pode ser calculada pela equação 4 (Mannheim e Passy, 1985; Pascat, 1986):

$$P = Q \cdot \left(\frac{X}{A \cdot t \cdot \Delta p} \right) \quad [4]$$



1.2.2 - Coeficiente de difusão dos frutos

O conhecimento dos coeficientes de difusão dos gases nos órgãos volumosos das plantas é essencial para a compreensão das alterações fisiológicas, das trocas gasosas e da composição interna de gás. A composição interna de gás dos frutos é determinada pelo coeficiente de difusão da pele, da polpa e do pedúnculo (Burg e Burg, 1965; Cameron e Yang, 1982).

A troca gasosa de tecidos vegetais volumosos pode ser aproximada pela primeira lei de Fick. Como se viu, o fluxo do gás na lei de Fick é dependente do gradiente de concentração e do coeficiente de difusão dos órgãos vegetais. No entanto, para determinar o gradiente de gases poderá empregar-se a segunda lei de Fick (Chang, 1981; Ricciardi, 1977; Solomos, 1987, 1989). Se a difusão é unidimensional e o coeficiente de difusão constante, a taxa de transferência por unidade de área é descrita por:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \quad [5]$$

Considera-se então que a difusão se dá num plano tão fino que a substância difundida passa através das faces do plano, sendo desprezável a quantidade que se difunde pelos lados.

Em estado não estacionário, as soluções da equação 5 podem ser obtidas quer pelo método de separação de variáveis quer pela transformação de Laplace (Carslaw e Jaeger, 1959; Crank, 1975; Edwards e Penny, 1985; Jost, 1960; Tuwiner, 1962).

Considere-se o caso de um fluxo através de uma membrana. Se uma face, $x = 0$, da membrana é mantida a uma concentração constante C_1 e a outra, $x = l$ a uma concentração C_2 , estando esta membrana inicialmente a uma concentração uniforme C_0 , existe um intervalo finito de tempo durante o qual o sistema tende para a condição de estado estacionário. Durante este intervalo a concentração varia de acordo com:

$$C(x,t) = C_1 + (C_2 - C_1) \cdot \frac{x}{l} + \frac{2}{\pi} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{C_2 \cdot \cos n\pi - C_1}{n} \cdot \text{sen} \left(\frac{n \cdot \pi \cdot x}{l} \right) \exp \left(-D \cdot n^2 \cdot \pi^2 \cdot \frac{t}{l^2} \right) \right] \\ + \frac{4C_0}{\pi} \cdot \sum_{m=0}^{\infty} \left[\frac{1}{2m+1} \cdot \text{sen} \left(\frac{(2m+1) \cdot \pi \cdot x}{l} \right) \cdot \exp \left(-D \cdot (2m+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot \frac{t}{l^2} \right) \right] \quad [6]$$

A taxa à qual o gás, ou outra substância que se difunda, emerge por unidade de área superficial (na superfície à cota $x = l$) é dada por $-D \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial X} \right)_{x=l}$. Integrando em ordem a t , obtém-se a quantidade total de substância Q_t que passou através da membrana no tempo t :

$$Q_t = D \cdot (C_1 - C_2) \cdot \frac{t}{l} + \frac{2l}{\pi^2} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{C_1 \cdot \cos n\pi - C_2}{n^2} \cdot \left(1 - \exp\left(-D \cdot n^2 \cdot \pi^2 \cdot \frac{t}{l^2}\right) \right) \right] + \frac{4C_0 \cdot l}{\pi^2} \cdot \sum_{m=0}^{\infty} \left[\frac{1}{(2m+1)^2} \cdot \left(1 - \exp\left(-D \cdot (2m+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot \frac{t}{l^2}\right) \right) \right] \quad [7]$$

Geralmente C_0 e C_2 são iguais a zero, isto é, a concentração inicial na membrana é igual a zero e a concentração na face pela qual a substância emerge é mantida efectivamente a zero. Neste caso a equação anterior toma a seguinte forma:

$$\frac{Q_t}{l \cdot C_1} = \frac{D \cdot t}{l^2} - \frac{1}{6} - \frac{2}{\pi^2} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{(-1)^n}{n^2} \cdot \exp\left(\frac{-D \cdot n^2 \cdot \pi^2 \cdot t}{l^2}\right) \right] \quad [8]$$

Quando t tende para infinito a equação anterior aproxima-se da seguinte equação

$$Q_t = \frac{D \cdot C_1}{l} \cdot \left(t - \frac{l^2}{6D} \right) \quad [9]$$

A recta intercepta o eixo $-t$ em L igual $l^2/(6D)$. Esta intercepção em L é muitas vezes referida como tempo lag.

1.2.3 - Capacidade molhante e eficiência do revestimento

A eficiência dos revestimentos edíveis nos frutos e vegetais depende primariamente do controlo da capacidade molhante da solução formadora de revestimento, afectando a espessura do revestimento (Park, 1999). As formulações de revestimentos edíveis deverão molhar e espalhar-se uniformemente na superfície do fruto. Após secagem, os revestimentos deverão ter uma adesão, coesão e durabilidade adequada (Krochta e Mulder-Johnston, 1997).

A capacidade molhante de um sólido por um líquido é determinada pelo balanço entre as forças adesivas (coeficiente de adesão, W_a , equação 10) do líquido no sólido e as forças coesivas (coeficiente de coesão, W_c , equação 11) do líquido. Enquanto que as forças adesivas fazem com que o líquido se espalhe sobre a superfície sólida, as forças coesivas fazem com que o líquido se contraia.

$$W_a = \gamma_{LV} + \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad [10] \qquad W_c = 2 \cdot \gamma_{LV} \quad [11]$$

Uma das características primárias de um sistema bi ou trifásico, contendo duas fases condensadas, em que pelo menos uma delas é um líquido, é o ângulo de contacto do líquido na outra fase condensada (θ) (figura 4). O ângulo de contacto da gota de líquido na superfície sólida é definido pelo equilíbrio mecânico da gota sob a acção de três tensões interfaciais: sólido-vapor (γ_{SV}), sólido-líquido (γ_{SL}) e líquido-vapor (γ_{LV}).

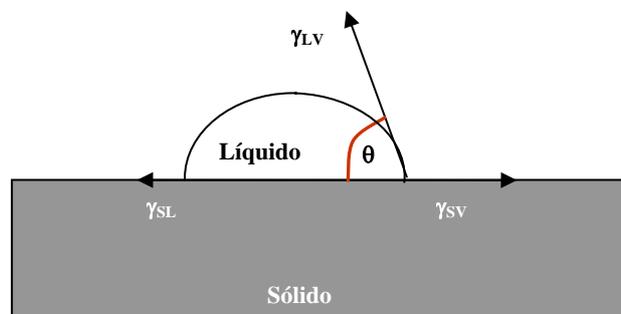


Figura 4 – Esquema representativo das tensões interfaciais existentes num sistema trifásico, em que duas das fases estão condensadas.

Esta relação de equilíbrio é conhecida como equação de Young (Rulon e Robert, 1993):

$$\cos \theta = \frac{(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LV}} \quad [12]$$

A equação de Young fornece uma definição termodinâmica do ângulo de contacto. No entanto, a sua verificação experimental é dificultada pelo facto dos valores de γ_{SL} e γ_{SV} não poderem ser determinados directamente.

Geralmente, assume-se que a superfície sólida em questão é plana, sem qualquer tipo de irregularidades, mas regra geral isto não acontece. A primeira, e ainda mais útil, tentativa de correlação do ângulo de contacto observado de um líquido num sólido com a rugosidade da superfície é a relação de Wenzel (1936) que propõe:

$$\gamma_{LV} \cdot \cos \theta = R_w \cdot (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) \quad [13]$$

onde R_w é definido como o factor de rugosidade.

Embora a equação de Young seja muito útil na descrição do equilíbrio de humidificação é por vezes necessário definir outro termo que indica se do ponto de vista termodinâmico um determinado sistema líquido-sólido será molhante ($\theta = 0^\circ$) ou não-molhante ($\theta > 0^\circ$). Este termo denomina-se coeficiente de espalhamento (W_e).

Quando um sólido entra em contacto com um líquido na presença de vapor, o líquido irá aderir bem à superfície do sólido se a energia livre necessária para a criação da uma nova interface diminuir, isto é, o trabalho necessário para separar o sólido e o líquido da interface sólido-líquido tem que diminuir. O coeficiente de espalhamento (W_e) no equilíbrio é definido pela equação 14; para que o espalhamento ocorra espontaneamente a energia livre do processo (ΔG) terá que ser inferior a zero.

$$W_e = W_a - W_c = \gamma_{SV} - \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad [14] \quad \Delta G = W_e \cdot A \quad [15]$$

A determinação de W_e permitirá comparar a capacidade molhante dos diferentes revestimentos estudados, possibilitando uma melhor compreensão dos resultados obtidos.



Zisman (1964) desenvolveu um método prático para caracterizar a capacidade molhante de superfícies sólidas. O sistema baseia-se na observação de que em superfícies sólidas com uma tensão superficial inferior a 100 mN/m (geralmente classificadas como superfícies de baixa energia) o ângulo de contacto formado por uma gota de líquido na superfície sólida seria função aproximadamente linear de γ_{LV} (onde a fase V é ar saturado com o vapor do líquido). Para líquidos não polares esta relação é linear, sendo que para líquidos polares observa-se uma ligeira curvatura.

Construindo um gráfico $\cos \theta$ versus γ_{LV} poderá obter-se o valor da tensão superficial do líquido para o qual $\cos \theta = 1$. Este valor denomina-se tensão superficial crítica do processo de humedecimento (γ_C), sendo definido como o valor de γ_{LV} de um líquido abaixo do qual o espalhamento desse líquido em determinada superfície sólida é completo.

A determinação da tensão superficial crítica é bastante atraente pois permite caracterizar a superfície sólida em estudo de uma forma bastante prática.

1.3 – Influência do íão cálcio na textura dos frutos

A textura dos vegetais e frutos processados é em parte determinada pelas propriedades da parede celular e da lamela média. A célula não é uma estrutura estática, mas sim dinâmica. A sua composição e estrutura alteram-se continuamente durante o desenvolvimento da planta.

A parede celular da planta consiste em microfibrilas revestidas por xiloglucanos e embebidas numa matriz complexa de polissacarídeos pécticos (Talbot e Ray, 1992; Carpita e Gibeaut, 1993).

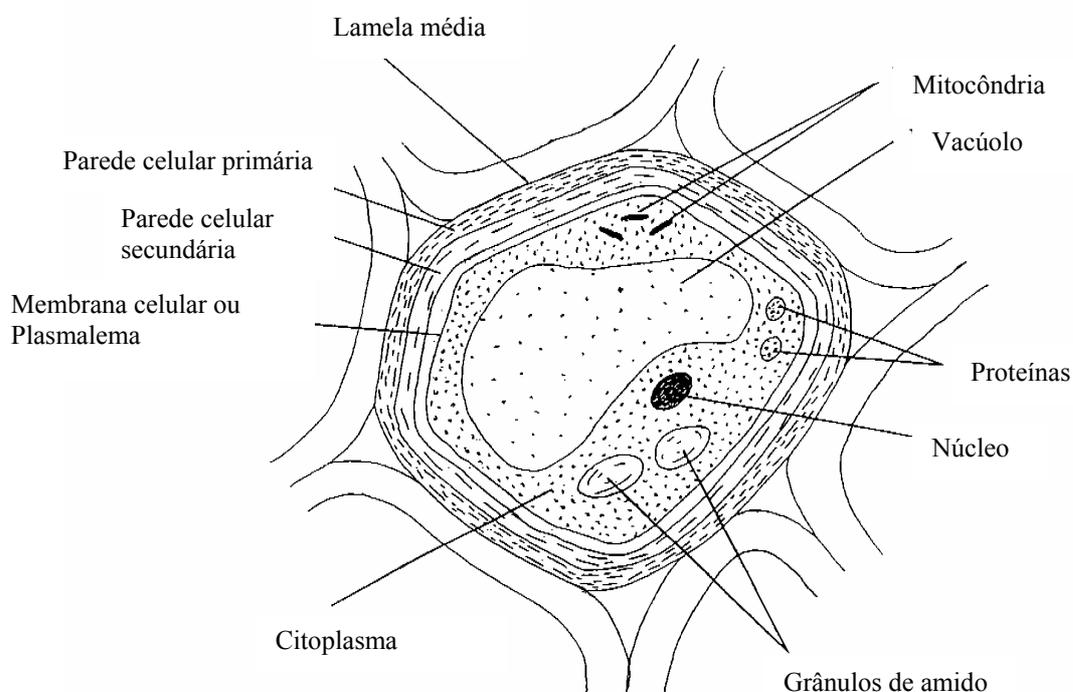


Figura 5 – Esquema da célula da planta (Edwards, 1999).

As substâncias pécticas são polissacarídeos ácidos de elevado peso molecular, constituídas por unidades de ácido D-galacturónico e ocorrem praticamente em todas as plantas superiores, nas quais se encontram principalmente sob a forma de protopectinas na lamela média e na parede celular (figura 5). Nos frutos, aquelas substâncias encontram-se nos espaços intercelulares, estando presente em grandes quantidades nos frutos verdes (na forma de protopectinas).

Um outro elemento presente nas paredes celulares é o ião cálcio. Durante o processo de maturação os iões cálcio são deslocados para as zonas em crescimento da planta (Marchiner, 1986). Este último facto foi relacionado com a solubilização e degradação do material péctico da lamela média, causando o amolecimento dos frutos. (Lidster *et al.*, 1978; Fils-Lycaon e Buret, 1990).

Morris *et al.* propôs em 1973 um modelo para a formação de uma matriz de alginato – *modelo de junção de zona dimérica*. Sob condições biológicas, a macromolécula do alginato é sintetizada como um homopolímero de D-manuronato ligado por ligações do tipo β -1,4. Durante a maturação da alga *Phaeophyceae*, ocorre uma epimerização C(5) do β -D-manuronato a α -L-guluronato, conferindo à macromolécula uma estrutura tipo bloco: longas sequências de poli-L-guluronato completamente epimerizado (bloco-G) são intercaladas por extensões residuais de poli-D-manuronato não convertido (bloco-M) e por regiões heteropoliméricas nas quais ambos os resíduos ocorrem em arranjos ordenados ou aleatórios (bloco-MG). De acordo com este modelo, em determinadas concentração de Ca^{2+} , as junções intercadeias em géis de alginato (com um catião divalente) são formadas por associações cooperativas de sequências de blocos-G com 20 ou mais resíduos, com os iões de ligação presos entre as duas cadeias participantes, como ovos numa caixa de ovos, e com interligações de blocos-M e blocos-MG actuando como sequências solubilizantes.

Em muitos aspectos, as pectinas podem ser comparadas aos alginatos. De facto, as pectinas são um exemplo de como cadeias rígidas curvadas podem acondicionar-se, sob condições de hidratação extensiva, de modo a formar uma rede com características semelhantes às obtidas com alginatos. Como o alginato, a macromolécula da pectina é baseada em ligações diaxiais-1,4 entre unidades; neste caso, as unidades são compostas por resíduos de α -D-galacturonato. Do ponto de vista estereoquímico, o poli-D-galacturonato é a imagem reflectida no espelho do poli-L-guluronato (excepto na configuração do C(3)), o que nos leva a esperar um comportamento similar de gelificação das pectinas na presença de iões divalentes, com mecanismo “caixa de ovos” em termos gerais semelhante ao descrito para os alginatos. De facto, os dados de dicroísmo circular e os estudos sobre ligação iónica (Kohn, 1975) suportam esta hipótese, e uma evidência adicional indica a necessidade de sequências de no mínimo

14 resíduos de ácido galacturónico estarem presentes se essas zonas de junção se formarem cooperativamente (Powell *et al.*, 1982).

Ao mesmo tempo, a cadeia de pectina possui características covalentes que sugerem que as associações intercadeias são limitadas de um modo diferente dos alginatos. A primeira observação é que a molécula de pectina contém normalmente uma certa proporção de açúcares neutros, que poderão obstruir a associação de cadeias. A segunda questão (e a mais importante) é que alguns resíduos de galacturonato são metilados e conseqüentemente não fazem nenhuma contribuição electrostática para a ligação de iões.

Claramente, as diferenças serão maiores ou não, dependendo do grau de presença de grupos metil-éster na cadeia polimérica. Uma outra limitação à formação da zona de junção é a presença ocasional de resíduos 1,2-L-ramnose ao longo da cadeia polimérica principal. Rees e Wight (1971) demonstraram que estes resíduos são incompatíveis estereoquimicamente com a incorporação na estrutura “caixa de ovos”, e introduzem uma grande quantidade de quebras na geometria da cadeia, terminando a associação intercadeia.

O gel de pectato de cálcio incorpora dois elementos solubilizantes: a quebra provocada pela ligação ramnosil, que delimita potenciais zonas de junção, e a esterificação, que possibilita um mecanismo mais subtil de controlo das propriedades físicas.

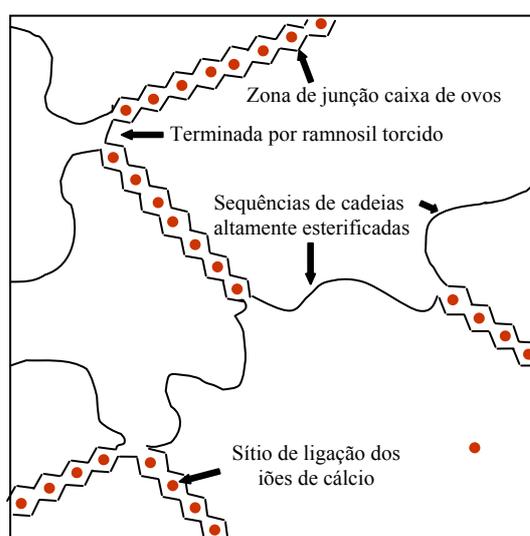
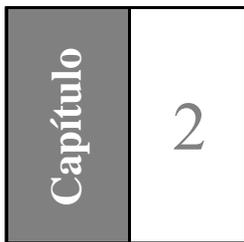


Figura 6 – Representação esquemática de um gel de pectato de cálcio (Lapasin e Pricl, 1995).

Considerando o que foi referido anteriormente, é natural que muitos dos processos de transformação de frutos e vegetais envolvam um tratamento com cálcio para preservação da sua firmeza. Muito embora estes estudos diverjam em algumas das condições de aplicação da solução de cálcio, os resultados são consensuais no que respeita à concentração de ião cálcio a utilizar: 0,07 mol/L (Garcia *et al.*, 1996; Morris *et al.*, 1986; Scalon *et al.*, 1999; Suutarinen *et al.*, 2002).

De acordo com a teoria de Bartolome e Hoff (1972), tratamentos a temperaturas baixas provocam uma diminuição da selectividade da membrana, aumentando a difusão de catiões para a parede celular. Este aumento de catiões na parede celular activa a enzima pectinesterase, aumentando-se assim a desesterificação da pectina presente na parede. Pode-se dizer que o complexo catião-pectina formado actua como um “cimento” intracelular que preserva a firmeza dos tecidos vegetais. A presença de cálcio, além de favorecer a insolubilização dos materiais pécticos, inibe a degradação provocada pela poligalacturonase (Burns e Pressey, 1987).



Procedimento Experimental



2.1 – Preparação dos revestimentos

2.1.1 – Amido

O amido utilizado neste estudo foi o Crisp Coat 868 (National Starch, Alemanha), com aproximadamente 30 % de amilose. Os plasticizantes utilizados foram o glicerol 87 % (Panreac, Espanha) e o sorbitol 97 % (Acrös Organics, Bélgica). Foram também utilizados o ácido cítrico monohidratado (Merck, Alemanha) e o cloreto de cálcio di-hidratado (Merck, Alemanha).

A preparação dos revestimentos de amido foi feita dispersando o amido em água desionizada fria, adicionando em seguida o plasticizante. A gelatinização da solução foi feita por aquecimento até aos 90 °C, sendo então ajustado o valor de pH a 5,6 por adição de ácido cítrico (aproximadamente 0,018 %). Manteve-se a temperatura constante durante aproximadamente 10 minutos para estabilizar a solução.

Os revestimentos de amido preparados diferem entre si apenas no tipo e no teor de plasticizante; a tabela 3 apresenta a composição das seis soluções estudadas. Note-se que a percentagem de plasticizante apresentada na tabela corresponde ao composto puro.

Tabela 3 – Teor e tipo de plasticizante das soluções de amido

Solução	% (m/v)		
	Amido	Glicerol	Sorbitol
A.1	2,000	1,500	-
A.2	2,000	2,000	-
A.3	2,000	2,500	-
A.4	2,000	-	1,500
A.5	2,000	-	2,000
A.6	2,000	-	2,500

As soluções arrefeceram até à temperatura ambiente, efectuaram-se posteriormente as análises descritas na secção 2.2. Considerando os valores de capacidade molhante obtidos para as diferentes soluções, foi seleccionado o



revestimento que maior valor apresentou (valores no apêndice A.2). Preparou-se uma nova solução do revestimento seleccionado adicionando 1% (m/v) de cloreto de cálcio di-hidratado e, tal como anteriormente efectuaram-se as análises descritas na secção 2.2.



2.1.2 – Carragenato

Foi utilizado o κ -carragenato DX5253 (FMC, Bélgica) na preparação dos revestimentos de carragenato. Tal como para os revestimentos de amido foram utilizados diferentes plasticizantes na preparação das soluções: o glicerol 87 % (Panreac, Espanha), o sorbitol 97 % (Acrös Organics, Bélgica) e o polietileno glicol MW 200 (Acrös Organics, Bélgica). Foram também utilizados o ácido cítrico monohidratado (Merck, Alemanha) e o cloreto de cálcio di-hidratado (Merck, Alemanha).

Para determinar a concentração de carragenato do revestimento foram preparadas soluções deste polissacarídeo com concentrações compreendidas entre 0,1 % (m/v) a 0,5 % (m/v), tendo-se verificado que para concentrações superiores a 0,3 % as soluções apresentam uma fluidez reduzida.

Os revestimentos foram preparados dispersando o carragenato em água quente (aproximadamente 50 °C) utilizando um homogeneizador (Turbo Blender, Moulinex, França). O plasticizante foi dissolvido, deixando-se equilibrar as soluções à temperatura de 80 °C numa placa de aquecimento. A composição das diferentes soluções de κ -carragenato está apresentada na tabela 4. Tal como para o amido, a percentagem de plasticizante apresentada na tabela corresponde ao composto puro.

Tabela 4 – Teor e tipo de plasticizante das soluções de carragenato

Solução	% (m/v)			
	Carragenato	Glicerol	PEG 200	Sorbitol
C.1	0,300	0,500	-	-
C.2	0,300	0,750	-	-
C.3	0,300	1,000	-	-
C.4	0,300	0,250	0,250	-
C.5	0,300	0,375	0,375	-
C.6	0,300	0,500	0,500	-
C.7	0,300	-	-	0,500
C.8	0,300	-	-	0,750
C.9	0,300	-	-	1,000

Ajustou-se o valor de pH das soluções a 5,6 com ácido cítrico (aproximadamente 0,018 %), agitando vigorosamente com um agitador magnético. Deixou-se equilibrar as soluções a temperatura constante, durante aproximadamente 10 minutos. Os revestimentos arrefeceram até à temperatura ambiente, podendo então efectuar-se as análises descritas na secção 2.2.

Concentração crítica de tensioactivo

Os revestimentos de carragenato preparados anteriormente apresentaram valores de capacidade molhante muito reduzidos, sendo o seu valor médio de -68 mN/m (como se pode verificar na secção 3.1.2.2). Estes valores reduzidos são atribuídos ao elevado coeficiente de coesão apresentado por estas soluções, assim, para colmatar este problema foi testada a adição do tensioactivo monooleato de polietilenoglicol sorbitano (Tween 80, Acrós Organics, Suíça), esperando-se assim reduzir o coeficiente de coesão dos revestimentos.

Por ter sido a solução C.2 a que apresentou maior capacidade molhante foi testada a adição do tensioactivo neste revestimento. Foram preparadas as soluções apresentadas na tabela 5.

Tabela 5 – Percentagem de tensioactivo na composição das soluções de carragenato

Solução	% (m/v)		
	Carragenato	Glicerol	Tween 80
C.10	0,300	0,750	0,010
C.11	0,300	0,750	0,020
C.12	0,300	0,750	0,040
C.13	0,300	0,750	0,060
C.14	0,300	0,750	0,080
C.15	0,300	0,750	0,100

Tal como anteriormente, dispersou-se o carragenato em água quente (aproximadamente 50 °C) utilizando um homogeneizador. Dissolveu-se o glicerol e deixou-se equilibrar a 70 °C durante 2 minutos e só então se ajustou o valor de pH das

soluções a 5,6 com ácido cítrico. Adicionou-se o Tween 80 agitando vigorosamente com um agitador magnético e deixou-se equilibrar durante 10 minutos.

Deixou-se arrefecer as soluções até à temperatura ambiente e efectuaram-se as análises descritas na secção 2.2. Considerando os valores de capacidade molhante obtidos para as diferentes soluções, foi seleccionado o revestimento que maior valor apresentou. Preparou-se uma nova solução do revestimento seleccionado adicionando 1% (m/v) de cloreto de cálcio di-hidratado, tendo-se efectuado as análises descritas na secção 2.2.

2.1.3 – Quitosano

Foi utilizado na preparação destes revestimentos quitosano com um grau de acetilação superior a 90 % (Aqua Premier Co., Ltd., Tailândia). Neste estudo foram também utilizados HCl 37 % (Riedel deHaën, Alemanha), NaOH 99 % (Merck, Alemanha) e monooleato de polietilenoglicol sorbitano (Acrös Organics, Bélgica).

A preparação dos revestimentos de quitosano foi efectuada, em termos gerais, de acordo com El Ghaouth *et al.* (1991). De um modo sucinto, os revestimentos foram preparados por adição de 1 g de quitosano a 80 mL de água desionizada. Foram adicionados, lentamente, 2 mL de HCl 37 % e equilibrou-se a solução a 60 °C durante 5 minutos. Adicionou-se NaOH 0,1 M, mantendo a agitação, até se atingir um valor de pH igual a 5,6 e perpez-se com água desionizada até aos 100 mL. O procedimento anterior foi repetido adicionando, após o ajuste do valor de pH, 0,1 % (m/v) de Tween 80. Designou-se por Q.1 e Q.2 a solução sem e com Tween 80, respectivamente.

Deixou-se arrefecer as soluções até à temperatura ambiente e efectuaram-se as análises descritas na secção 2.2. Considerando os valores de capacidade molhante obtidos para as diferentes soluções, foi seleccionado o revestimento que maior valor apresentou. Preparou-se uma nova solução do revestimento seleccionado adicionando 1 % (m/v) de cloreto de cálcio di-hidratado, tendo-se efectuado as análises descritas na secção 2.2.

2.2 – Propriedades dos revestimentos edíveis

2.2.1 – Capacidade molhante

A determinação da capacidade molhante dos revestimentos é fundamental na optimização do desempenho dos mesmos. Para se obter este parâmetro foi necessário determinar o ângulo de contacto do revestimento na superfície do morango e a tensão superficial do revestimento.

Foram testados todos os revestimentos desenvolvidos na secção 2.1, bem como o bromonaftaleno (Merck, Alemanha), a formamida (Merck, Alemanha), o tolueno (Merck, Alemanha) e a água ultra pura.

As amostras do revestimento foram retiradas com uma seringa de 500 μL (Hamilton, Suíça), sendo o diâmetro da agulha determinado com um micrómetro digital 0-25 mm (Mitutoyo, E.U.A.). A tensão superficial das várias soluções estudadas foi determinada utilizando o método da gota pendente disponível no medidor de ângulo de contacto OCA 20 (Dataphysics, Alemanha), seleccionando a aproximação de Laplace-Young como método de cálculo. Este procedimento foi repetido vinte vezes para cada solução em estudo.

Na determinação do ângulo de contacto utilizou-se, morango (*Fragaria ananassa* cv. Camarosa) com aproximadamente o mesmo estado de maturação, isto é com cor compreendida entre o vermelho-tijolo e o vermelho-brilhante correspondente ao pantone específico para morangos (Ctifl, França).

O fruto foi lavado com água destilada e só então foi retirada uma secção rectangular que se fixou de forma adequada a um pedaço de vidro rectangular. A determinação do ângulo de contacto das soluções efectuou-se recorrendo ao método da gota séssil, disponível no medidor de ângulo de contacto OCA 20 (Dataphysics, Alemanha). As medições foram feitas o mais rapidamente possível de modo a evitar alterações na superfície testada (provocadas pela desidratação do tecido), sendo este procedimento repetido vinte vezes para cada solução testada.

2.2.2 – Permeabilidade gasosa

O módulo construído para determinar a permeabilidade dos revestimentos aos gases apresenta-se nas fotografias seguintes (figura 7). O módulo é constituído por duas câmaras divididas pelo filme em estudo (desenho técnico disponível em A.1).



Figura 7 – Fotografias do módulo utilizado na medição da permeabilidade gasosa dos filmes estudados.

Os filmes foram produzidos colocando 40 mL da solução formadora de filme numa caixa de poliestireno, armazenando-se em seguida na estufa a 60 °C durante 12 horas. Os filmes foram então retirados cuidadosamente da caixa e armazenados a 25 °C num local seco.

Permeabilidade ao oxigénio

O método utilizado neste trabalho é baseado no método da ASTM (2002). O filme foi colocado entre as duas câmaras do módulo de medição gasosa. As câmaras possuem dois canais, na câmara inferior passa uma corrente de oxigénio com caudal controlado de modo a manter a pressão constante nesse compartimento. No outro compartimento passa uma corrente de nitrogénio (5 a 15 mL/min), que actua como transporte do oxigénio permeado. Os caudais de entrada dos dois compartimentos estão ligados a um manómetro para garantir que não existem diferenças de pressão entre os dois compartimentos.

O caudal de saída da câmara superior está ligado a um módulo com um sensor de oxigénio, determinando-se assim a quantidade deste gás no caudal de saída da câmara superior. Como o oxigénio permeado é continuamente arrastado pelo azoto



assume-se que a pressão parcial de oxigénio na câmara superior é nula, então Δp é igual a 1 atmosfera.

No final de cada ensaio deverá fechar-se as entradas de gás da câmara superior e então retirar cuidadosamente o filme em estudo para determinação da sua espessura. Para esta análise utilizou-se um micrómetro digital (Mitutoyo, E.U.A.), efectuando 10 medições em pontos distintos do filme.



2.3 – Aplicação pós colheita de um revestimento edível

Após a determinação da composição óptima dos revestimentos de amido, carragenato e quitosano testou-se a sua aplicação em morango fresco. Para este efeito adquiriram-se, no mercado local, 35 kg de morango (*Fragaria ananassa* cv. Camarosa). Após a divisão do morango fresco em sete porções de cinco kg aplicou-se o revestimento com um vaporizador, após o que o morango foi armazenado a uma temperatura compreendida entre 0 – 5 °C.

As análises efectuadas a este fruto estão descritas em seguida.

2.3.1 – Determinação da firmeza do fruto

A firmeza do morango é, sem dúvida, o parâmetro mais importante deste estudo. Nesse sentido, determinou-se diariamente a firmeza de cada lote deste fruto. Para este efeito, foi utilizado um texturómetro TA.XT2 (Stable Micro Systems, Reino Unido) com uma célula de carga de 25 kg. O princípio da análise é a força necessária para extrudir determinada quantidade de morango através de um acessório específico. O acessório utilizado foi a célula de Ottawa com um prato de extrusão perfurado ($\phi_{\text{orificios}} = 6,5 \text{ mm}$).

Antes de se iniciarem as medições foi necessário definir os parâmetros do equipamento e a macro que permite tratar os dados, tendo-se seguido estas etapas:

1. Na barra de menu carregar em **New** então seleccionar **Macro** definir os seguintes parâmetros:

Clear Graph Results

Redraw

Search Forwards

Go to Min. Time

Go to Force 100 g

Drop Anchor 1

%Max. + ve Force

Mark Force

Go to Force 0 g

Drop Anchor 2

Área

2. Carregar em **ok**. Carregar em **TA Settings** e definir os seguintes parâmetros:

Mode:	Measure force in compression
Option:	Return to Start
Pré-Test Speed:	N/A
Test Speed:	1,5 mm/s
Post_test Speed:	10,0 mm/s
Distance:	40 mm
Trigger Type:	Button
Data Acquisition Rate:	200 pps

O texturómetro calibrou-se diariamente, carregando no botão **T.A.** da barra do menu e depois em **Calibrate Force**. Foi então colocado o peso de 5 kg sobre o braço do texturómetro e pressionou-se a tecla **ok**. A sonda foi calibrada colocando-a perto do fundo da célula, pressionando o botão **T.A.** da barra do menu e depois **Calibrate Probe**.

Após este procedimento pode proceder-se à determinação da firmeza, para o que se utilizaram amostras com peso aproximado de 50 g. A análise foi feita em quadruplicado.

Nota: Os morangos deverão ter aproximadamente o mesmo tamanho e encontrarem-se à mesma temperatura para minimizar os erros associados à determinação da textura.

2.3.2 – Determinação das coordenadas de cromaticidade

O estudo da variação de cor dos morangos foi feito determinando-se as coordenadas de cromaticidade. O equipamento utilizado foi o colorímetro triestimular CR-300 (Minolta, Japão).

Os morangos foram triturados com um homogeneizador, colocando-se a amostra num prato circular (preto). Seguindo as indicações descritas no manual do colorímetro determinaram-se as coordenadas de cromaticidade utilizando o sistema CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) $L^*a^*b^*$. Neste sistema L^* indica a luminosidade, a^* indica a coordenada que varia do verde (-) até ao vermelho (+) e b^* indica a coordenada que varia do azul (-) até ao amarelo (+). Efectuaram-se cinco leituras em pontos distintos para cada amostra, como indica o esquema da figura 8.

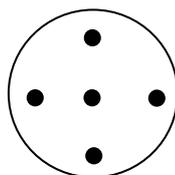


Figura 8 – Esquema representativo dos locais de determinação das coordenadas de cromaticidade de uma amostra.

Para minimizar os erros associados às leituras lavou-se o colorímetro com água destilada entre cada leitura.

2.3.3 – Determinação de sólidos solúveis

A determinação dos sólidos solúveis do morango foi feita por refractometria, de acordo com o método oficial 932.12 da AOAC (American Organization of Analytical Chemistry). O morango foi triturado com um homogeneizador Turbo blender (Moulinex, França) a medição efectuou-se colocando uma amostra do triturado num refractómetro de bancada (GPR 12-70, Index Instruments. Reino Unido). No caso de amostra não se encontrar a 20 °C corrigiu-se o valor de índice de refração obtido para esta temperatura. Cada análise foi efectuada em triplicado.

2.3.4 – Determinação da variação de massa

A monitorização do peso surgiu da necessidade de verificar se a aplicação dos revestimentos evitava a perda de água e a consequente perda de massa.

Foram armazenadas amostras de aproximadamente 200 g (m_1) a uma temperatura de 0 a 5 °C. Pesaram-se diariamente as amostras (m_2) e determinou-se a perda de massa (ΔH) recorrendo à seguinte equação:

$$\Delta H = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100 \quad (\%) \quad [16]$$

2.3.5 – Determinação da flora total

A determinação da carga microbiológica foi feita de acordo com a NP 4405 de 2002. As amostras foram recolhidas em frascos esterilizados. O morango foi homogeneizado em condições de assepsia.

Em ambiente estéril, efectuaram-se as diluições 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} , para as quais foi utilizado o diluente de máxima recuperação (Oxoid, Inglaterra) cuja composição é: 1,0 g/L de peptona e 8,5 g/L de cloreto de sódio.

Foi utilizado como meio de cultura Plate Count Agar (Merck, Alemanha), cuja composição é: 5 g/L peptona de caseína, 2,5 g/L de extracto de levedura, 1,0 g/L de D(+) – glucose e 14 g/L de agar-agar.

Em ambiente estéril, pipetou-se 1 mL das diluições preparadas anteriormente para placas de Petri, adicionando-se em seguida aproximadamente 20 mL de meio de cultura (PCA) fundido (40 °C). A placa foi agitada cuidadosamente e incubada a 30 °C durante 72 horas. Todas as análises foram feitas em duplicado.

O cálculo da carga microbiológica (q) é feito de acordo com a seguinte equação:

$$q = \frac{\sum \text{colónias}}{(n_1 + 0,1 \cdot n_2) \cdot d} \quad (\text{UFC/g}) \quad [17]$$

Onde n_1 é o número de placas consideradas na primeira diluição

n_2 é o número de placas consideradas na segunda diluição

d é o factor de diluição correspondente à primeira diluição considerada



Capítulo	3
----------	---

Resultados e Discussão



3.1 – Propriedades dos revestimentos

3.1.1 – Tensão superficial do morango e tensão superficial crítica

Conforme já foi referenciado anteriormente, o método de Zisman é aplicável apenas em superfícies de baixa energia, pelo que foi necessário determinar a tensão superficial do morango para garantir a aplicabilidade deste método.

Owens e Wendt (1969), Rabel (1971) e Kaelble (1970) desenvolveram a ideia de que a tensão interfacial líquido vapor poderia ser separada de acordo com as interações entre as moléculas, tendo distinguido as interações polares e dispersivas. A contribuição polar e dispersiva na tensão superficial são então somadas, obtendo-se:

$$\gamma_L = \gamma_L^d + \gamma_L^p \quad [18] \quad \text{e} \quad \gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p \quad [19]$$

Assim sendo, para determinado líquido puro cuja tensão superficial dispersiva e polar é conhecida, sendo θ o ângulo de contacto do líquido em determinado sólido, a interação pode ser descrita em termos de coeficiente de adesão reversível, ou seja:

$$W_a = W_a^d + W_a^p \Leftrightarrow W_a = 2 \cdot \left(\sqrt{\gamma_s^d + \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p + \gamma_l^p} \right) \quad [20]$$

Combinado esta relação com a equação 10 e 12 (apresentadas na secção 1.2.3), obtém-se:

$$\frac{1 + \cos \theta}{2} \cdot \frac{\gamma_L}{\sqrt{\gamma_L^d}} = \sqrt{\gamma_S^p} \cdot \sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}} + \sqrt{\gamma_S^d} \quad [21]$$

Após a determinação do ângulo de contacto (valores no apêndice A.2) de quatro compostos cujas tensões superficiais são conhecidas, foi possível obter o valor da tensão superficial do morango. A determinação do ângulo de contacto dos líquidos estudados apresentou alguns problemas provocados pela irregularidade da superfície do morango, razão pela qual foram efectuadas vinte determinações para cada líquido afim de se obterem dados fidedignos.

A irregularidade do morango referida atrás pode ser facilmente verificada na fotografia apresentada na figura 9.



Figura 9 – Fotografia da superfície do morango.

A combinação dos ângulos de contacto dos líquidos seleccionados em morango com os valores apresentados na tabela 6, permitiu transformar os dados experimentais obtendo-se a variável independente $\left(\sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}}\right)$ e dependente $\left(\frac{1 + \cos \theta}{2} \cdot \frac{\gamma_L}{\sqrt{\gamma_L^d}}\right)$ da equação 21.

Tabela 6 – Tensão superficial dos líquidos testados e suas componentes, à temperatura de 20 °C

Composto	γ_L (mN/m)	γ_L^d (mN/m)	γ_L^p (mN/m)
Água ^a	72,10	19,90	52,20
Bromonaftaleno ^a	44,40	44,40	0,00
Formamida ^a	56,90	23,50	33,40
Tolueno ^b	28,50	27,18	1,32

^a Dados adaptados de Busscher *et al.*, 1984; ^b dados adaptados Janczuk *et al.*, 1989

O ajuste dos dados experimentais a uma recta produz a seguinte equação:

$$\frac{1 + \cos \theta}{2} \cdot \frac{\gamma_L}{\sqrt{\gamma_L^d}} = (2,4391 \pm 0,1229) \cdot \sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}} + (4,7944 \pm 0,0093); \quad R = 0,9712 \quad [22]$$

O coeficiente de correlação elevado indica que existe uma forte associação linear positiva entre a variável independente e a variável dependente, aliás como é facilmente verificado na figura 10.

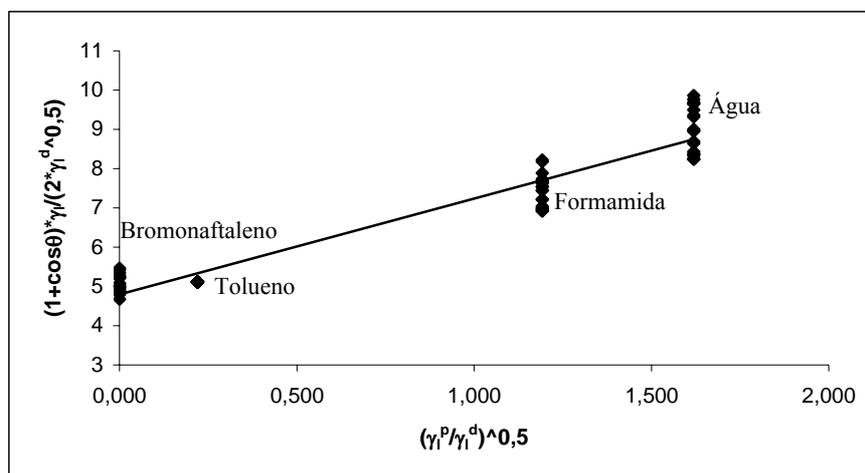


Figura 10 – Ajuste dos dados experimentais a um modelo linear de acordo com a equação 14 (95 % de confiança e $n = 80$).

Para verificar a validade do modelo global foi efectuado o teste F. Este teste, neste caso com um grau de liberdade, testa as seguintes hipóteses:

$$H_0: R^2 = 0, \text{ ou } \beta = 0$$

$$H_a: R^2 \neq 0, \text{ ou } \beta \neq 0$$

Tabela 7 – Teste F de validade global do modelo descrito pela equação 22 (95% de confiança e $n = 80$)

Modelo	Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Quadrado médio	F	Nível de significância
Regressão	225,3008	1	225,3008	1295,5435	0,0000
Resíduos	13,5646	78	0,1739	-	-
Total	238,8654	79	-	-	-

Como o nível de significância do teste F é inferior a 0,05 temos evidência estatística para rejeitar a hipótese nula, pelo que a relação linear entre a variável independente e a variável dependente é estatisticamente significativa.

Para verificar a significância dos parâmetros utilizou-se o teste t, sendo o teste de hipóteses:

$$H_0: \sqrt{\gamma_S^d} = 0$$

$$H_0: \sqrt{\gamma_S^p} = 0$$

$$H_a: \sqrt{\gamma_S^d} \neq 0$$

$$H_a: \sqrt{\gamma_S^p} \neq 0$$

Tabela 8 – Teste t de significância dos parâmetros (95% de confiança e $n = 80$)

Modelo	t	Nível de significância
$\sqrt{\gamma_S^d}$	68,349	0,0000
$\sqrt{\gamma_S^p}$	35,994	0,0000

Como o nível de significância é inferior a 0,05 para os dois testes de hipóteses efectuados, temos evidência estatística que nos permite rejeitar a hipótese nula.

Depois da validação do modelo podemos agora estimar os valores da tensão superficial polar e dispersiva do morango, que são 5,95 mN/m e 22,99 mN/m respectivamente. Sendo a tensão superficial do morango a soma das duas componentes (28,94 mN/m), este valor permite concluir que se trata de uma superfície de baixa energia. Este tipo de superfícies interage com líquidos primariamente por forças de dispersão (Rulon e Robert, 1993). A estimação da tensão superficial crítica pode então ser feita por extrapolação do gráfico de Zisman (figura 11).

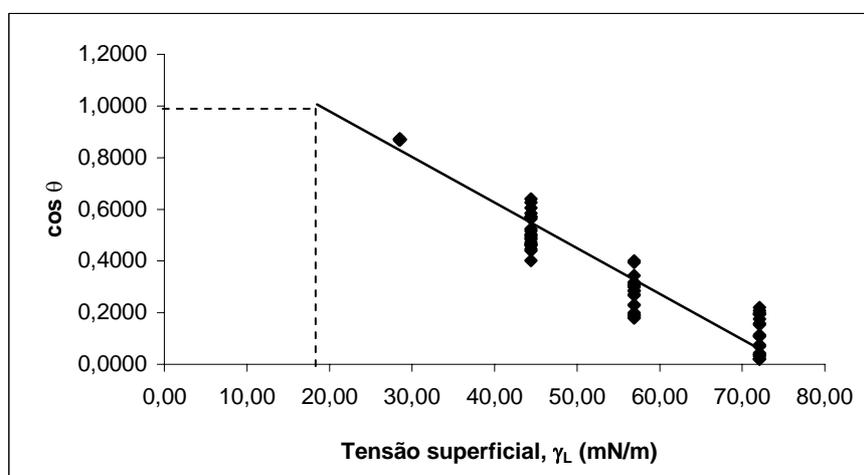


Figura 11 – Gráfico de Zisman, para a superfície testada o morango (95 % de confiança e $n = 80$).

O factor de correlação (R) muito próximo da unidade, permite afirmar que existe uma forte relação linear entre o ângulo de contacto e a tensão superficial, sendo 94 % da variação dos $\cos \theta$ explicada pelo modelo.

$$\cos \theta = (-0,0175 \pm 0,0008) \cdot \gamma_L + (1,3339 \pm 0,0011) ; \quad R = 0,9683 \quad [23]$$

A variação do ângulo de contacto para os diferentes líquidos descrita pela equação 23 é facilmente visualizada na figura 12.

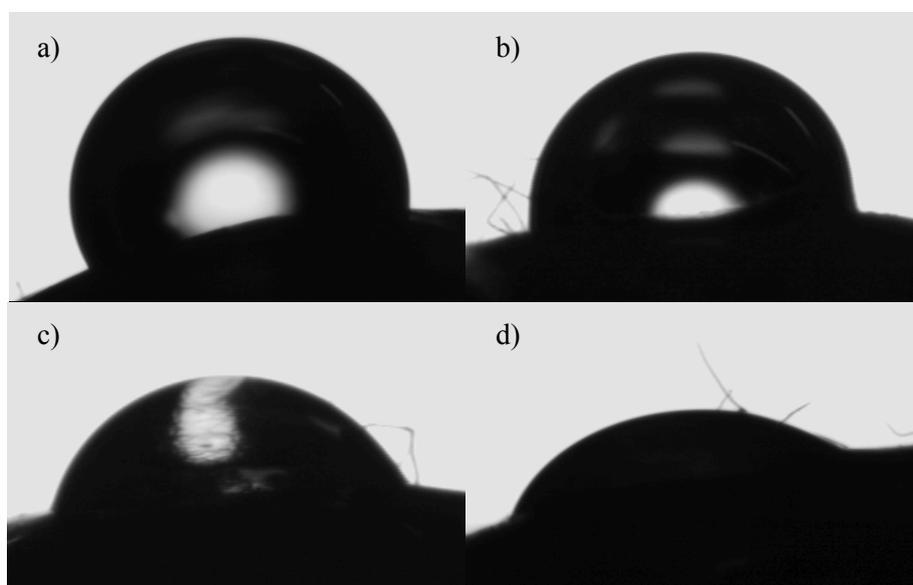


Figura 12 – Imagem do ângulo de contacto na superfície do morango dos seguintes líquidos: a) água, b) formamida, c) bromonaftaleno, d) tolueno.

Tal como anteriormente, a validade do modelo global foi efectuada utilizando o teste F.

Tabela 9 – Teste F de validade global do modelo descrito pela equação 23 (95% de confiança e $n = 80$)

Modelo	Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Quadrado médio	F	Nível de significância
Regressão	6,491	1	6,491	1324,348	0,0000
Resíduos	0,382	78	0,005	-	-
Total	6,873	79	-	-	-

Como o nível de significância do teste F é inferior a 0,05 temos evidência estatística para rejeitar a hipótese nula, então a relação linear entre a tensão superficial do líquido e o $\cos\theta$ é estatisticamente significativa.

Para verificar a significância dos parâmetros utilizou-se o teste t, sendo o teste de hipóteses:

$$H_0: \text{Constante} = 0$$

$$H_0: \text{Declive} = 0$$

$$H_a: \text{Constante} \neq 0$$

$$H_a: \text{Declive} \neq 0$$

Tabela 10 – Teste t de significância dos parâmetros (95% de confiança e $n = 80$)

Modelo	t	Nível de significância
Constante	51,801	0,0000
Declive	-36,392	0,0000

Como o nível de significância é inferior a 0,05 para os dois testes de hipóteses efectuados, temos evidência estatística que nos permite rejeitar a hipótese nula.

A caracterização da superfície de vários materiais vegetais tem sido feita por alguns investigadores (Hangenmaier e Baker, 1993; Hershko e Nussinovitch, 1998; Choi *et al.*, 2002). A tabela seguinte apresenta o valor de tensão superficial crítica obtida neste estudo para o morango, bem como o de outros materiais vegetais referidos na literatura.

Tabela 11 – Tensão superficial crítica de alguns frutos e vegetais

Vegetal	Tensão superficial crítica (mN/m)	Temperatura (°C)	Referência
Morango	18,8	19	Este estudo
Maçã	18,7	26	Choi <i>et al.</i> , 2002
Alho	18,3	23	Hershko e Nussinovitch, 1998
Laranja	23,0	25	Hangenmaier e Baker, 1993
Toranja	23,0	25	Hangenmaier e Baker, 1993

Os valores de tensão superficial crítica têm sido referidos como inferiores aos valores de tensão superficial do sólido (Dann, 1970). Este facto verifica-se neste estudo,

em que a tensão superficial crítica tem um valor de 18,84 mN/m e a tensão superficial do morango de 28,94 mN/m.

Muito embora se tenha verificado que existe linearidade entre o ângulo de contacto e a tensão interfacial líquido-vapor é necessário considerar a rugosidade da superfície do morango. Como já foi referido na secção 1.2.3, Wenzel (1936) propõe uma relação que considera a rugosidade da superfície testada, sendo este factor definido como

$$R_w = \frac{\text{área superficial real}}{\text{área plana aparente}} \quad [24]$$

Estando a superfície do morango longe de ser uma superfície lisa, é então clara a necessidade de se determinar este factor. Note-se que, o espalhamento é otimizado em superfícies rugosas para líquidos que possuam ângulos de contacto inferiores a 90° (Oliver e Mason, 1977) e inibido para ângulos de contacto superiores a 90° (Hershko e Nussinovitch, 1998). Estes autores relataram um factor de rugosidade compreendido entre 1,05 e 1,18 para o alho, dependente de se considerar a zona mais ou menos rugosa da superfície.

3.1.2 – Capacidade Molhante

3.1.2.1 – Amido

Pela a análise da figura 13 verifica-se que com o aumento da concentração de glicerol, de 1,5 para 2 % (m/v), o coeficiente de adesão (W_a) sofre um acréscimo, mantendo-se sensivelmente constante com novo incremento de plasticizante. Contudo quando o plasticizante é o sorbitol o mesmo não é verdade, verificando-se um decréscimo abrupto do coeficiente de coesão na passagem de 2 para 2,5 % de sorbitol.

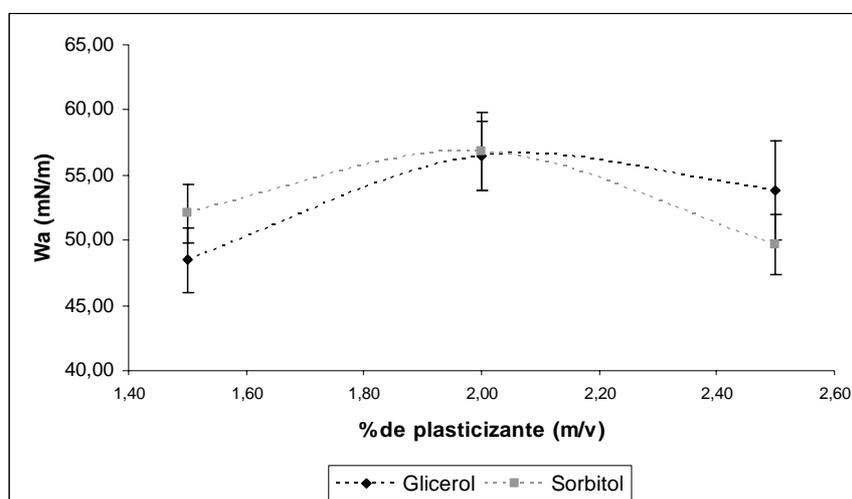


Figura 13 – Variação do coeficiente de adesão (W_a) dos revestimentos de amido, em morango, em função da percentagem e do tipo de plasticizante, à temperatura de 19 ± 1 °C (valor médio \pm intervalo de confiança, 95 % e $n = 20$).

O valor mais elevado deste coeficiente é atingido com 2 % de plasticizante, não se verificando diferenças estatisticamente relevantes entre o sorbitol e o glicerol.

Relativamente aos revestimentos com glicerol pode dizer-se que o coeficiente de adesão é otimizado com 2 % de plasticizante, porque se é verdade que não existem diferenças significativas entre a solução A.2 e A.3, ao nível económico é mais vantajoso utilizar uma menor percentagem deste composto. O coeficiente de adesão dos revestimentos com sorbitol é maximizado com 1,5 % e 2 % deste plasticizante e tal como anteriormente o custo é reduzido com a menor percentagem.

As afirmações anteriores são corroboradas pelos resultados da ANOVA, como se pode verificar na tabela 12. Foram criados dois subgrupos, sendo o subgrupo dois o que maximiza o coeficiente de adesão.

Tabela 12 – Teste de Tukey efectuado ao coeficiente de adesão dos revestimentos de amido (95% de confiança)

	Amido	Subgrupo para $\alpha = 0,05$	
		1	2
Tukey HSD	A.1	48,51	
	A.6	49,67	
	A.4	52,05	52,05
	A.3	53,87	53,87
	A.2		56,47
	A.5		58,82
	Nível de significância	0,065	0,134

À semelhança da figura anterior, a figura 14 representa a variação do coeficiente de coesão (W_c) em morango em função do tipo e da percentagem de plasticizante.

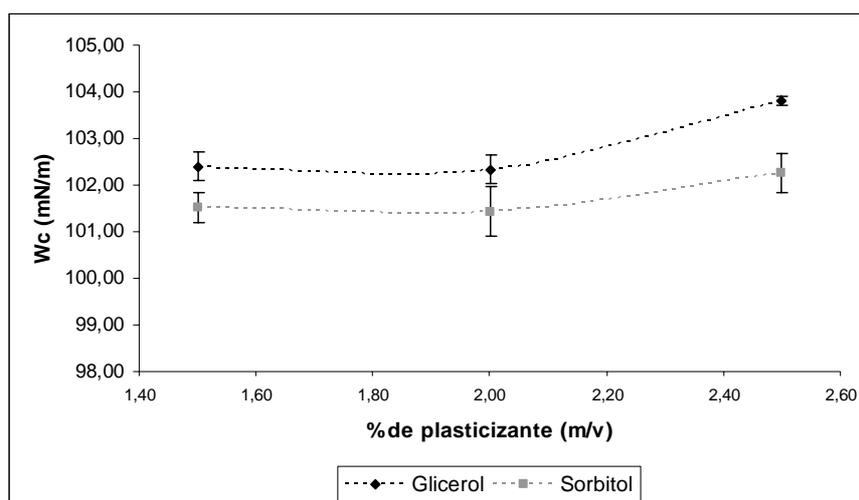


Figura 14 – Variação do coeficiente de coesão (W_c) dos revestimentos de amido, em morango, em função da percentagem e do tipo de plasticizante, à temperatura de 19 ± 1 °C (valor médio \pm intervalo de confiança, 95 % e $n = 20$).

Observou-se que os revestimentos contendo sorbitol apresentavam coeficientes de coesão inferiores quando comparados com os plasticizados com glicerol, sendo os valores mais baixos obtidos com 1,5 e 2 % (m/v) de plasticizante.

Este dado é bastante importante uma vez que, enquanto as forças adesivas promovem o espalhamento do líquido sobre a superfície sólida, as forças coesivas promovem a sua contracção.

Os resultados da ANOVA indicam a criação de três subgrupos, sendo o subgrupo um o que minimiza o coeficiente de coesão.

Tabela 13 – Teste de Tukey efectuado ao coeficiente de coesão dos revestimentos de amido (95% de confiança)

	Amido	Subgrupo para $\alpha = 0,05$		
		1	2	3
Tukey HSD	A.5	101,43		
	A.4	101,51		
	A.6		102,26	
	A.2		102,34	
	A.1		102,39	
	A.3			103,80
	Nível de significância		0,999	0,994

A figura 15 apresenta os resultados obtidos para o coeficiente de espalhamento das seis soluções de amido estudadas.

Como já se tinha verificado aquando da análise do coeficiente de adesão, a diferença obtida para o coeficiente de espalhamento (W_e), para 2 e 2,5 % (m/v) de glicerol não é estatisticamente significativa. Não sendo também significativa a diferença obtida entre o revestimento com 1,5 % e 2 % de sorbitol.

Contudo, é de realçar, que os valores maiores deste coeficiente são obtidos com 2 % de plasticizante, aliás esta percentagem optimiza não só o coeficiente de espalhamento como o coeficiente de adesão.

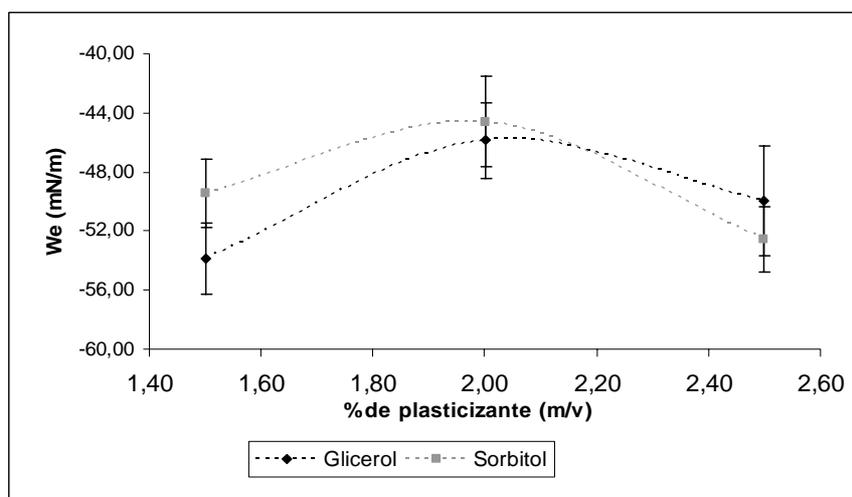


Figura 15 – Variação do coeficiente de espalhamento (W_e) dos revestimentos de amido, em morango, em função da percentagem e do tipo de plasticizante, à temperatura de 19 ± 1 °C (valor médio \pm intervalo de confiança, 95 % e $n = 20$).

Foram criados dois subgrupos, sendo o subgrupo dois o que maximiza o coeficiente de coesão. Tal como seria de esperar a solução A.2 e a solução A.5 são as que maior valor apresentam.

Tabela 14 – Teste de Tukey efectuado ao coeficiente de espalhamento dos revestimentos de amido (95% de confiança)

	Amido	Subgrupo para $\alpha = 0,05$	
		1	2
Tukey HSD	A.1	-53,88	
	A.6	-52,59	
	A.3	-49,93	-49,93
	A.4	-49,46	-49,46
	A.2		-45,87
	A.5		-44,61
	Nível de significância	0,182	0,059

Analisando os resultados obtidos para os coeficientes de adesão, coesão e espalhamento em simultâneo, pode considerar-se que a capacidade molhante é

otimizada com 2 % (m/v) de sorbitol. De facto, se a diferença entre o coeficiente de adesão da solução com 2 % de glicerol e 2 % de sorbitol não é estatisticamente relevante, o mesmo não é verdade para o coeficiente de coesão, em que a solução com sorbitol apresenta valores mais reduzidos.

Este resultado é bastante interessante, pois em 2001 Martino *et al.* estudando as propriedades de permeabilidade gasosa de revestimentos à base de amido, constataram que as soluções que continham sorbitol como plasticizante apresentavam menor permeabilidade ao vapor de água, ao oxigénio e ao dióxido de carbono, facto muito vantajoso na modificação da atmosfera interna do fruto. Assim poderá aliar-se uma maior capacidade molhante com uma permeabilidade aos gases mais vantajosa.

Tabela 15 – Valores de tensão superficial do líquido (γ_L), da tensão interfacial sólido líquido (γ_{SL}) e do ângulo de contacto (θ) determinados para cada revestimento de amido estudado (valor médio \pm intervalo de confiança, 95 % e $n = 20$)

% (m/v) de plasticizante		γ_{SL} (mN/m)	γ_L (mN/m)	θ ($^\circ$)
Glicerol	1,5	31,62 \pm 2,45	51,20 \pm 0,15	93,02 \pm 2,73
	2,0	23,64 \pm 2,59	51,17 \pm 0,15	84,04 \pm 2,91
	2,5	26,97 \pm 3,78	51,90 \pm 0,05	87,80 \pm 4,19
Sorbitol	1,5	27,65 \pm 2,22	50,75 \pm 0,16	88,79 \pm 2,49
	2,0	22,83 \pm 3,05	50,71 \pm 0,27	83,03 \pm 3,46
	2,5	30,40 \pm 2,11	51,13 \pm 0,19	91,92 \pm 2,29

A análise da tabela 15 permite verificar que, efectivamente, o valor médio da tensão interfacial sólido-líquido da solução com 2 % de sorbitol apresenta o valor mais reduzido, sendo mais reduzida a energia livre necessária para criação desta interface, otimizando-se assim a adesão desta solução à superfície do morango.

3.1.2.2 – Carragenato

Analisando a figura seguinte, verifica-se os revestimentos com glicerol apresentam um valor de coeficiente de adesão aproximadamente constante, parecendo indicar que a variação da percentagem deste plasticizante não produz grandes alterações neste parâmetro. O mesmo não acontece, com o sorbitol e com a mistura de PEG 200 e glicerol. Aliás o acréscimo de 0,5 % para 0,75 % de PEG 200 + glicerol resulta num aumento abrupto do coeficiente de adesão.

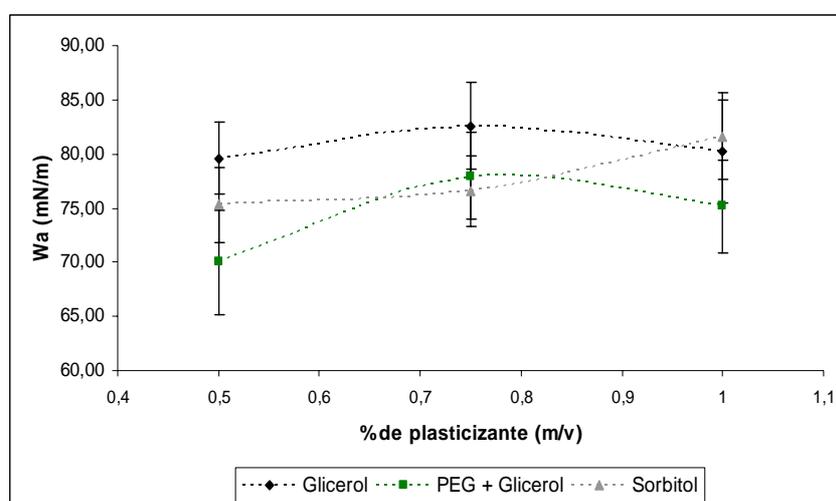


Figura 16 – Variação do coeficiente de adesão (W_a) dos revestimentos de carragenato, em morango, em função da percentagem e do tipo de plasticizante, à temperatura de 19 ± 1 °C (valor médio \pm intervalo de confiança, 95 % e $n = 20$).

A análise da figura 16 permite também verificar que o coeficiente de adesão (W_a) apresenta o seu valor máximo com 0,75 % (m/v) de glicerol e com 1 % (m/v) de sorbitol.

O teste de Tukey (tabela 16) aplicado a estes resultados determinou a existência de dois subgrupos, sendo o segundo o que maximiza o coeficiente de adesão. É de realçar que apenas a solução C.4 (com 0,5 % de PEG 200 + glicerol) não está contida no segundo grupo, indicando que esta composição é a mais desfavorável ao coeficiente de adesão.

Tabela 16 – Teste de Tukey efectuado ao coeficiente de adesão dos revestimentos de carragenato (95% de confiança)

	Carragenato	Subgrupo para $\alpha = 0,05$	
		1	2
Tukey HSD	C.4	69,99	
	C.6	75,17	75,17
	C.7	75,27	75,27
	C.8	76,56	76,56
	C.5	77,95	77,95
	C.1		79,60
	C.3		80,20
	C.9		81,65
	C.2		82,59
	Nível de significância	0,091	0,148

O coeficiente de coesão (W_c) é minimizado quando se utiliza como plasticizante uma mistura de polietilenoglicol (PEG 200) e glicerol, como se pode observar na figura 17.

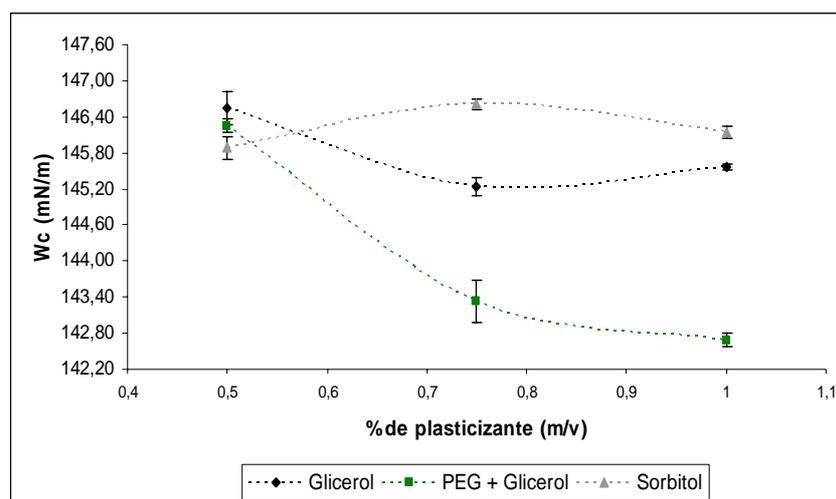


Figura 17 – Variação do coeficiente de coesão (W_c) dos revestimentos de carragenato, em morango, em função da percentagem e do tipo de plasticizante, à temperatura de 19 ± 1 °C (valor médio \pm intervalo de confiança, 95 % e $n = 20$).

O valor de γ_L dos revestimentos contendo glicerol, embora diminua significativamente com ao aumento da percentagem deste plasticizante para 0,75 %, apresenta ainda assim valores superiores aos obtidos com PEG 200 e glicerol.

É de realçar que o coeficiente de coesão é elevado para todos os casos estudados, indicando que as forças existentes entre as moléculas da solução formadora do revestimento são muito fortes, provocando elevados ângulos de contacto na superfície do morango.

Tabela 17 – Teste de Tukey efectuado ao coeficiente de coesão dos revestimentos de carragenato (95% de confiança)

Carragenato		Subgrupo para $\alpha = 0,05$					
		1	2	3	4	5	6
Tukey	C.6	142,69					
HSD	C.5		143,33				
	C.2			145,24			
	C.3			145,56	145,56	145,89	
	C.7				145,89	146,14	
	C.9					146,25	
	C.4						146,25
	C.1						146,54
	C.8						146,61
	Nível de significância	1,000	1,000	0,219	0,201	0,089	0,116

O teste de Tukey produz seis subgrupos, sendo o primeiro o que apresenta o coeficiente de coesão mais reduzido.

A variação do coeficiente de espalhamento (W_e) com a percentagem e o tipo de plasticizante está representada na figura 18. No entanto, se se considerar os valores médios, observa-se que a capacidade molhante do revestimento de carragenato é otimizada com 0,75 % de glicerol, tal como se verificou para o coeficiente de adesão

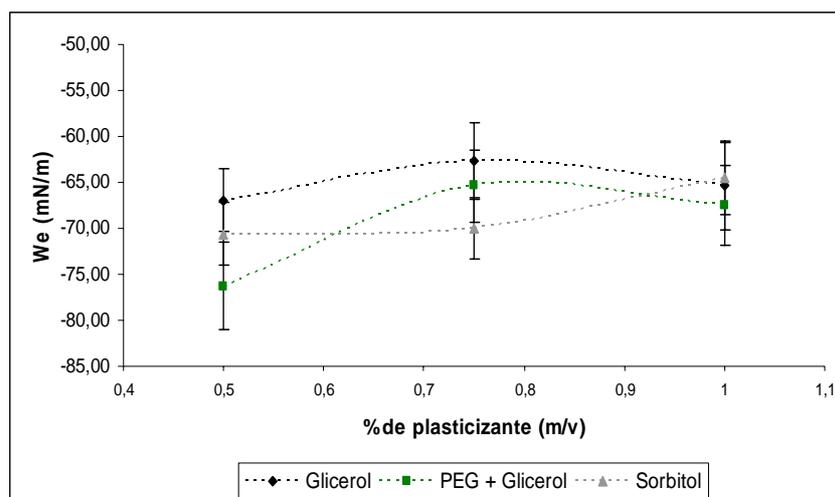


Figura 18 – Variação do coeficiente de espalhamento (W_e) dos revestimentos de carragenato, em morango, em função da percentagem e do tipo de plasticizante, à temperatura de 19 ± 1 °C (valor médio \pm intervalo de confiança, 95 % e $n = 20$).

O teste de Tukey produziu resultados muito similares aos do coeficiente de adesão, criando dois subgrupos. Sendo a solução C.4 a única a não estar contida no grupo dois.

Tabela 18 – Teste de Tukey efectuado ao coeficiente de espalhamento dos revestimentos de carragenato (95% de confiança)

	Carragenato	Subgrupo para $\alpha = 0,05$	
		1	2
Tukey HSD	C.4	-76,26	
	C.7	-70,62	-70,62
	C.8	-70,05	-70,05
	C.6		-67,52
	C.1		-66,95
	C.5		-65,38
	C.3		-65,37
	C.9		-64,49
	C.2		-62,65
		Nível de significância	0,361

Como seria de esperar o valor mais reduzido da tensão interfacial sólido-líquido corresponde à solução com 0,75 % de glicerol (tabela 19).

Tabela 19 – Valores de tensão superficial do líquido (γ_L), da tensão interfacial sólido líquido (γ_{SL}) e ângulo de contacto (θ), determinados para cada revestimento de carragenato estudado (valor médio \pm intervalo de confiança, 95 % e $n = 20$)

% (m/v) de plasticizante		γ_{SL} (mN/m)	γ_L (mN/m)	θ (°)
Glicerol	0,50	22,61 \pm 3,39	73,27 \pm 0,14	85,02 \pm 2,67
	0,75	18,97 \pm 4,08	72,62 \pm 0,08	85,05 \pm 3,25
	1,00	21,53 \pm 4,79	72,78 \pm 0,03	84,10 \pm 3,79
Glicerol + PEG 200	0,50	32,08 \pm 4,82	73,13 \pm 0,06	92,47 \pm 5,31
	0,75	22,65 \pm 3,98	71,67 \pm 0,17	84,94 \pm 4,48
	1,00	25,12 \pm 4,30	71,34 \pm 0,06	86,90 \pm 4,85
Sorbitol	0,50	26,61 \pm 3,45	72,94 \pm 0,10	88,16 \pm 3,80
	0,75	25,68 \pm 3,30	73,30 \pm 0,05	87,45 \pm 3,62
	1,00	20,36 \pm 4,05	73,07 \pm 0,05	83,22 \pm 4,47

Embora não haja diferenças estatísticas entre as soluções relativamente ao coeficiente de adesão e coesão, optou-se pela solução C.2 porque apresentou em média valores superiores as restantes soluções e porque muito embora a solução C.5 e C.6 apresentem valores de coeficiente de coesão menores, este entrave poderá ser resolvido com a adição de um tensoactivo.

Foi estudada a variação da tensão superficial do líquido em função da concentração de monooleato de polietilenoglicol sorbitano (Tween 80), afim de se determinar a concentração crítica deste composto, na solução C.2.

Como se pode constatar pela a análise da figura 19, a concentração crítica de Tween 80 na solução de carragenato com 0,75 % de glicerol (solução C.2) é de 0,02 % (m/v), havendo uma diminuição de aproximadamente 33 % do valor da tensão superficial do líquido.

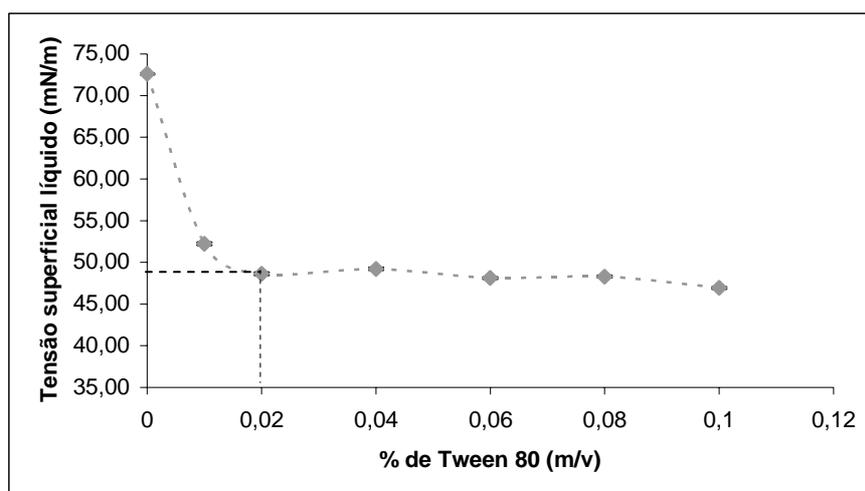


Figura 19 – Variação da tensão superficial do revestimento C.2 com a adição do tensoactivo (Tween 80), à temperatura de 19 ± 1 °C (valor médio \pm intervalo de confiança, 95 % e $n = 20$).

Para validar o valor encontrado determinou-se o coeficiente de espalhamento, coesão e adesão da solução C.2 com 0,02 % e 0,10 % de Tween 80. Os resultados apresentados na figura 20 permitem afirmar que a variação do coeficiente de espalhamento com o acréscimo da concentração do tensoactivo não é suficientemente significativa para justificar um aumento, da concentração de Tween 80, de 400 % na composição do revestimento.

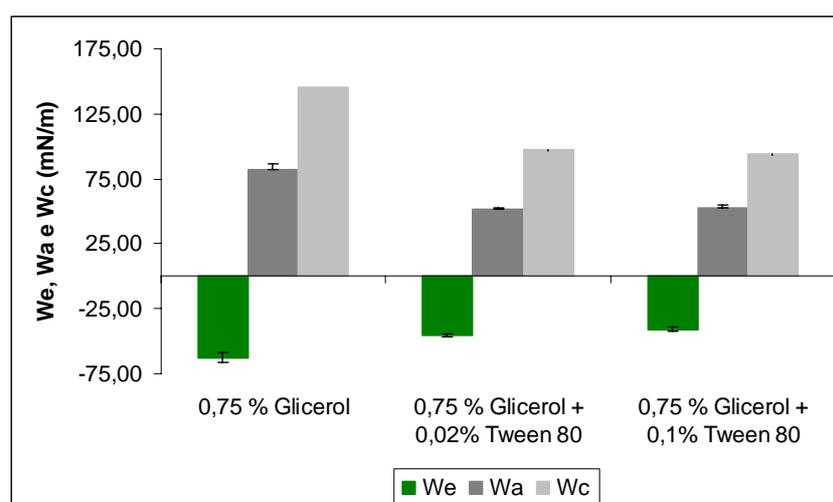


Figura 20 – Variação do coeficiente de espalhamento, de adesão e coesão do revestimento C.2 com a adição de Tween 80, à temperatura de 19 ± 1 °C (valor médio \pm intervalo de confiança, 95 % e $n = 20$).

O mesmo acontece com a tensão interfacial sólido líquido, embora haja um decréscimo deste parâmetro não é de todo suficiente para justificar um tão grande aumento da concentração de Tween 80.

Tabela 20 – Valores de tensão superficial do líquido (γ_L), da tensão interfacial sólido líquido (γ_{SL}) e ângulo de contacto (θ), determinados para os revestimentos de carragenato com 0,02 % e 0,1% de Tween 80 (valor médio \pm intervalo de confiança, 95 % e $n = 20$)

% (m/v) de Tween 80 [®]	γ_{SL} (mN/m)	γ_L (mN/m)	θ (°)
0,02	25,60 \pm 0,88	48,62 \pm 0,18	86,07 \pm 1,03
0,10	22,67 \pm 1,42	46,93 \pm 0,11	82,31 \pm 1,75

3.1.2.3 – Quitosano

Os revestimentos de quitosano são fortes, de longa duração, flexíveis e difíceis de rasgar tendo a ainda a vantagem de serem comestíveis (Kittur *et al.*, 2003). Devido às suas características, não foi necessário incorporar plasticizantes na solução formadora do revestimento de quitosano. Contudo, tal como aconteceu nos revestimentos de carragenato, o coeficiente de coesão obtido para este revestimento foi muito elevado sendo necessária a adição de um tensoactivo à solução.

Choi e seus colaboradores (2002) relataram que a adição de 1000 ppm de Tween 80 à solução com 1,5 % (m/m) de quitosano aumentou a compatibilidade entre o revestimento e o pele da maçã, diminuindo a tensão superficial do líquido e assim aumentado o coeficiente de espalhamento. Em concordância com este grupo de investigadores, também El Ghaouth *et al.* (1991) e Zhang *et al.* (1998) apresentam o mesmo valor de concentração de Tween 80, para soluções de quitosano a 1 % (m/v).

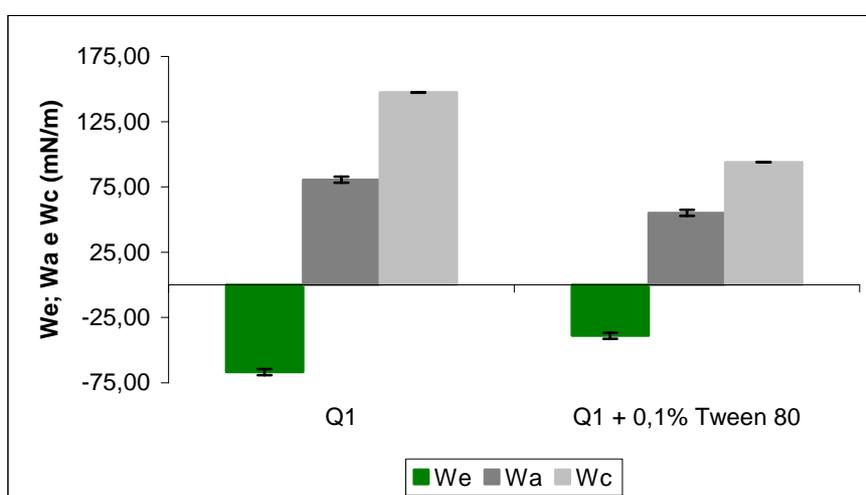


Figura 21 – Variação do coeficiente de espalhamento, de adesão e coesão do revestimento de quitosano (Q.1) com a adição do tensoactivo monooleato de polietilenoglicol sorbitano, à temperatura de 19 ± 1 °C (valor médio \pm intervalo de confiança, 95 % e $n = 20$).

Tal como seria de esperar há uma redução significativa no coeficiente de coesão do revestimento como é facilmente comprovado na figura 21, tendo-se verificado uma diminuição γ_L de 73,65 mN/m para 46,98 mN/m (tabela 21). O conseqüente, aumento

do coeficiente de espalhamento indica que há uma menor perda de energia livre quando o revestimento se espalha na superfície do morango.

Como se trata apenas de duas amostras foi utilizado o teste t para amostras independentes. Como seria de esperar, há evidência estatística que no permite rejeitar a hipótese nula para todos os coeficientes, isto é $W_{i_{Q.1}} \neq W_{i_{Q.2}}$.

Tabela 21 – Teste t para amostras independentes, efectuado para o coeficiente de adesão, coesão e espalhamento dos revestimentos de quitosano

	Teste t		
	Estadística de teste	Graus de liberdade	Nível de significância
W_e	-14,824	38	0,000
W_c	696,344	38	0,000
W_a	13,491	38	0,000

Ao contrário do que se verifica, com o coeficiente de espalhamento a tensão interfacial sólido líquido é igual para as duas soluções estudadas, aliás o mesmo acontece com o ângulo de contacto. Conclui-se portanto que o efeito do tensioactivo se reflecte essencialmente na tensão superficial do líquido, e consequentemente no coeficiente de coesão.

Tabela 22 – Valores de tensão superficial do líquido (γ_L), da tensão interfacial sólido líquido (γ_{SL}) e ângulo de contacto (θ), determinados para cada revestimento de quitosano estudado (valor médio \pm intervalo de confiança, 95 % e $n = 20$)

Revestimento	γ_{SL} (mN/m)	γ_L (mN/m)	θ (°)
Q.1	22,06 \pm 2,77	73,65 \pm 0,04	84,63 \pm 2,15
Q.2	20,85 \pm 2,83	46,98 \pm 0,07	80,01 \pm 3,51

3.1.3 – Permeabilidade gasosa

Se na secção anterior se pretendeu otimizar a capacidade molhante dos filmes, pretende-se agora caracterizar a permeabilidade ao oxigénio dos revestimentos. Tal como já foi referido na secção 1.2, a aplicação de revestimentos edíveis pode modificar a atmosfera interna do fruto. No entanto, esta modificação deve ser bem monitorizada pois se o retardamento do amadurecimento do fruto é possível, poderão também ocorrer alguns distúrbios associados a concentrações anómalas de dióxido de carbono e oxigénio.

A tabela 23 apresenta os valores obtidos aquando da caracterização da permeabilidade gasosa dos revestimentos em questão.

Tabela 23 – Espessura e permeabilidade dos diferentes revestimentos ao oxigénio (valor médio \pm intervalo de confiança, 95 %).

Revestimento		Espessura, x 10^4 (m)	Permeabilidade O_2 , P_{O_2} 10^{12} ($cm^3 \cdot m \cdot m^{-2} \cdot Pa^{-1} \cdot s^{-1}$)
Amido	Sem cálcio	$1,2 \pm 0,1$	$13,19 \pm 6,97$
	Com cálcio	$1,4 \pm 0,0$	$10,41 \pm 2,14$
Carragenato	Sem cálcio	$0,4 \pm 0,0$	$4,19 \pm 0,66$
	Com cálcio	$0,4 \pm 0,0$	$4,44 \pm 0,13$

Os filmes de amido são aproximadamente três vezes mais espessos que os de carragenato, este dado é explicado pelo facto da solução de carragenato apresentar um coeficiente de coesão inferior ao da solução de amido. Poder-se-ia numa primeira análise pensar que uma vez que os filmes de amido são mais espessos teriam uma permeabilidade ao oxigénio inferior aos filmes de carragenato, no entanto isto não se verifica. A causa destes resultados poderá estar associada ao facto dos filmes de amido terem uma percentagem de plasticizante muito superior aos de carragenato, e tal como já tinha sido referido anteriormente, a incorporação destes compostos pode aumentar a permeabilidade ao oxigénio e dióxido de carbono.

A caracterização dos filmes de quitosano não foi possível por não se terem conseguido produzir os filmes deste polissacarídeo.

Verificou-se que os filmes de carragenato são incolores e bastante flexíveis, ao contrário dos filmes de amido que, para além de apresentarem alguma opacidade, são pouco maleáveis. A opacidade dos filmes de carragenato e amido não variou significativamente com a adição de cloreto de cálcio, contudo os filmes contendo este sal apresentaram-se mais frágeis do que os filmes sem cloreto de cálcio. Verificou-se também que os filmes de amido são mais resistentes à tracção do que os filmes de carragenato.

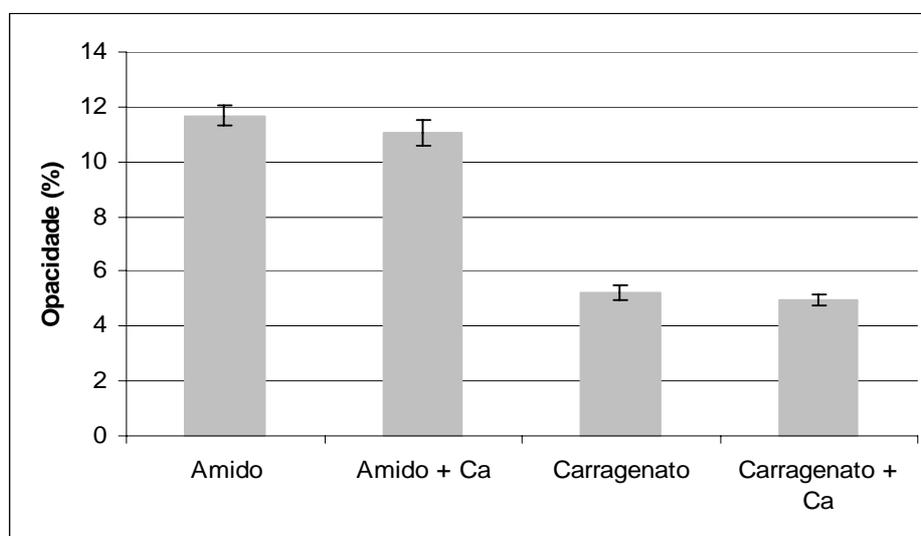


Figura 22 – Opacidade dos filmes estudados (valor médio \pm intervalo de confiança, 95 %, $n = 25$).

3.2 – Aplicação pós-colheita

Pretendeu-se, nesta fase do trabalho, determinar qual dos revestimentos favorecia de forma mais acentuada o retardamento da senescência do morango. Para este efeito foi avaliada a evolução de alguns parâmetros durante o tempo de armazenamento do fruto.

A perda de firmeza dos frutos depende da degradação da parede celular e da perda de turgescência do tecido. A primeira está relacionada com o aumento da actividade de enzimas endógenas que degradam a material pécico, tais como a poligalacturonase e a celulase. A outra componente que causa a perda de firmeza do tecido é a redução da pressão de turgescência, que diminui com a perda de água ou desidratação provocada pela respiração e/ou transpiração (Arul *et al.*, 2000).

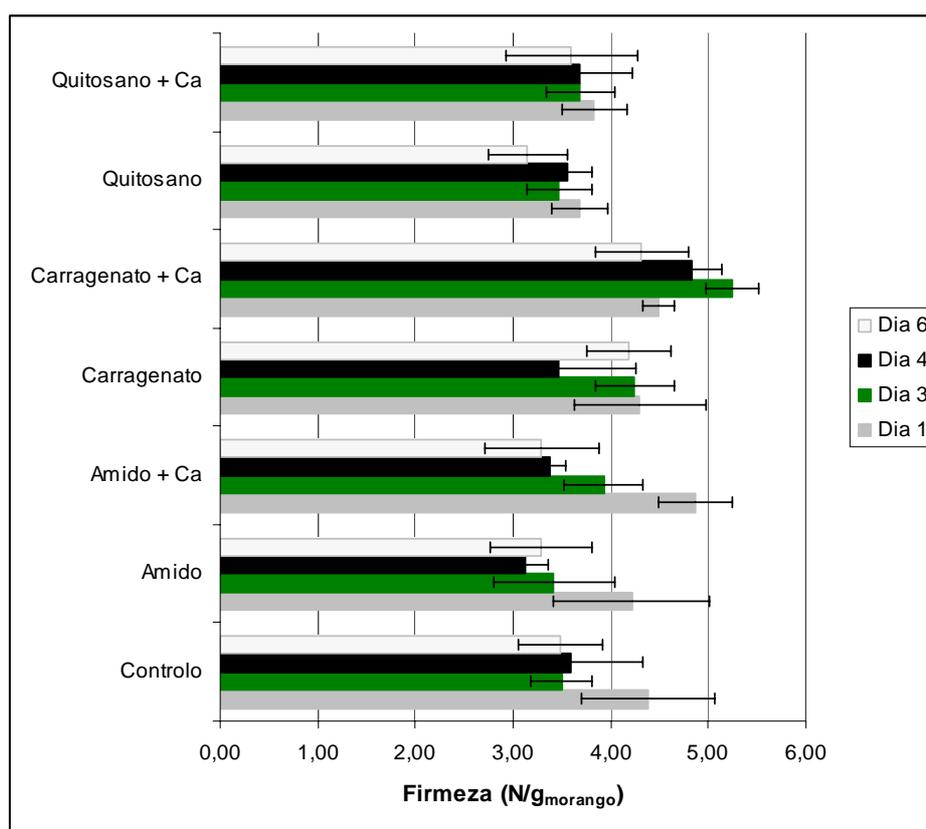


Figura 23 – Alterações na firmeza dos morangos sem revestimento e com revestimento durante o armazenamento (valor médio \pm desvio padrão, $n = 4$).

Os morangos revestidos com as soluções de carragenato + cálcio, de quitosano e quitosano + cálcio foram os que apresentaram menor variação na firmeza. Aliás é interessante notar que a adição de cloreto de cálcio ao revestimento parece influenciar a firmeza do fruto. Estes resultados vão de encontro aos obtidos por muitos outros autores entre os quais se destacam Garcia *et al.* (1996); estes investigadores relatam que a presença de cálcio em tratamentos pós colheita retarda a perda de firmeza do morango fresco.

A menor perda de massa foi obtida com o revestimento de quitosano e o de carragenato, ambos com cloreto de cálcio, sendo também estes os que melhor retêm a firmeza. Estes dados parecem indicar que a permeabilidade do revestimento de carragenato e cloreto de cálcio ao vapor de água é inferior à dos outros revestimentos.

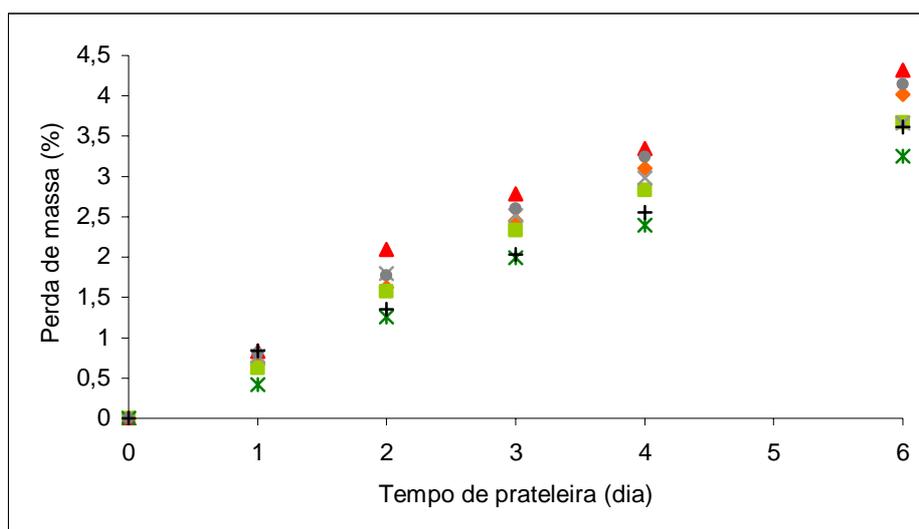


Figura 24 – Perda da massa do morango sem revestimento (●), com revestimento de: amido (■), amido e cloreto de cálcio (▲), carragenato (×), carragenato e cloreto de cálcio (*), quitosano (●), de quitosano e cloreto de cálcio (+), durante o armazenamento.

A transferência de vapor de água ocorre geralmente pela parte hidrofílica do filme, assim a permeabilidade ao vapor de água depende do rácio das componentes hidrofílica/hidrofóbica (Hernandez, 1994). Muito embora os filmes de polissacarídeos possuam uma selectividade ao oxigénio e ao dióxido de carbono favorável, são muito permeáveis ao vapor de água, verificando-se por isso que a perda de massa do controlo é similar à dos restantes frutos revestidos. Uma possibilidade para contornar esta

característica destes filmes é a adição de lípidos na composição dos revestimentos, como já tem sido referido por Krochta e Mulder-Johnston (1997).

A percentagem de sólidos solúveis não variou significativamente durante o período de armazenamento. Os morangos revestidos com a solução de quitosano e cloreto de cálcio foram os que apresentaram a menor variação no teor de sólidos solúveis, não sendo contudo uma diferença muito grande em relação aos restantes frutos revestidos.

Embora não se tenham encontrado referências relativas ao estudo da variação do teor em sólidos solúveis em morangos revestidos, Scalón *et al.* (1999) relataram que morangos frescos submetidos a um tratamento com cálcio não apresentaram diferenças significativas no teor em sólidos solúveis, durante o tempo de armazenamento. Contudo Morris *et al.* (1996) descreveram uma diminuição deste parâmetro em morangos frescos tratados com cálcio; esta discordância com os dados obtidos no presente estudo poderão ser devidos à acção conjunta do revestimento e do cloreto de cálcio no retardamento do amadurecimento.

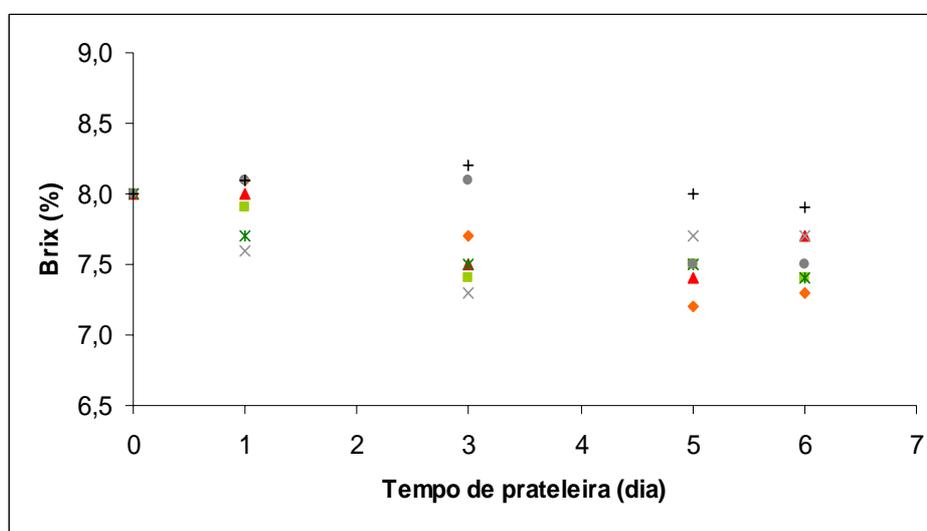


Figura 25 – Variação do teor em sólidos solúveis do morango sem revestimento (●), com revestimento de: amido (■), amido e cloreto de cálcio (▲), carragenato (×), carragenato e cloreto de cálcio (*), quitosano (●), quitosano e cloreto de cálcio (+), durante o armazenamento.

A alteração da cor dos frutos é um bom indicador do seu estado de maturação, entende-se por isso que existam variados estudos que na avaliação do estado de

maturação façam o controlo da variação das coordenadas de cromaticidade. Neste estudo, não se observaram diferenças significativas no parâmetro L^* entre os frutos com revestimento e sem revestimento, como se pode verificar na figura 26.

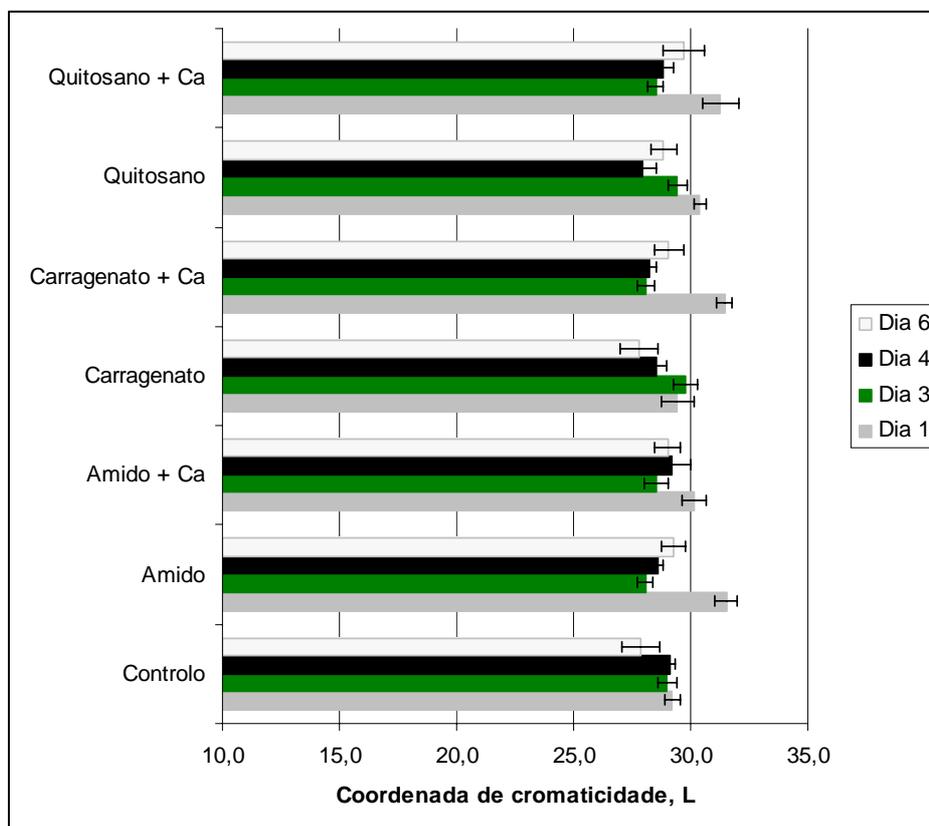


Figura 26 – Variação da coordenada de cromaticidade L^* , do morango sem e com revestimento durante o armazenamento (valor médio \pm desvio padrão, $n = 5$).

Com exceção dos morangos sem revestimento, que apresentaram uma variação considerável das coordenadas de cromaticidade, os frutos revestidos mantiveram aproximadamente o mesmo valor de a^* e b^* até ao quarto dia de armazenamento (figura 27). Ao sexto dia de tempo de prateleira observou-se um decréscimo das coordenadas de cromaticidade nos frutos revestidos com solução de amido, de carragenato + cálcio e de quitosano, provocada essencialmente pela diminuição da coordenada a^* . A coordenada b^* diminuiu ligeiramente para todos os frutos estudados, indicando um afastamento do amarelo. Esta diminuição traduz-se num vermelho mais escuro típico em frutos com elevado grau de maturação. Garcia *et al.* (2001), num estudo de aplicação de revestimentos de amido em morango, obtiveram uma cor constante

durante oito dias; esta diferença pode ser explicada pelo facto de os frutos utilizados no estudo presente terem sido comprados no mercado local, sujeitos por isso a condições mais adversas. Valores similares foram também descritos por Morris *et al.* (1986).

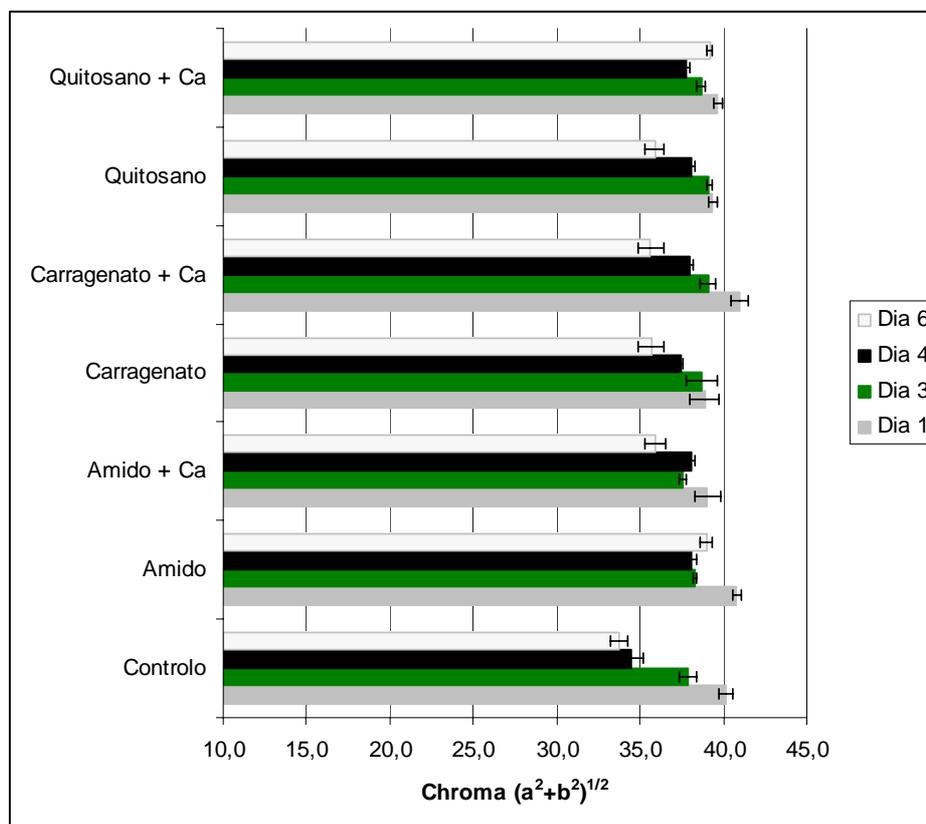


Figura 27 – Coordenadas de cromaticidade do morango sem e com revestimento durante o armazenamento (valor médio \pm desvio padrão, $n = 5$).

Sabendo que o crescimento microbiano na superfície é a principal causa da deterioração dos alimentos, entende-se a crescente demanda de embalagens com propriedades antimicrobianas. No âmbito deste trabalho pretende-se determinar se os revestimentos em estudo inibem a actividade microbiana ou se, pelo contrário, induzem a fermentação do fruto.

A análise da figura 28 indica um crescimento exponencial. Foi possível, portanto, determinar a taxa de crescimento microbiano nas condições de armazenamento, parâmetro este que é muito importante em microbiologia porque permite prever como evoluirá a carga microbiana ao longo do tempo.

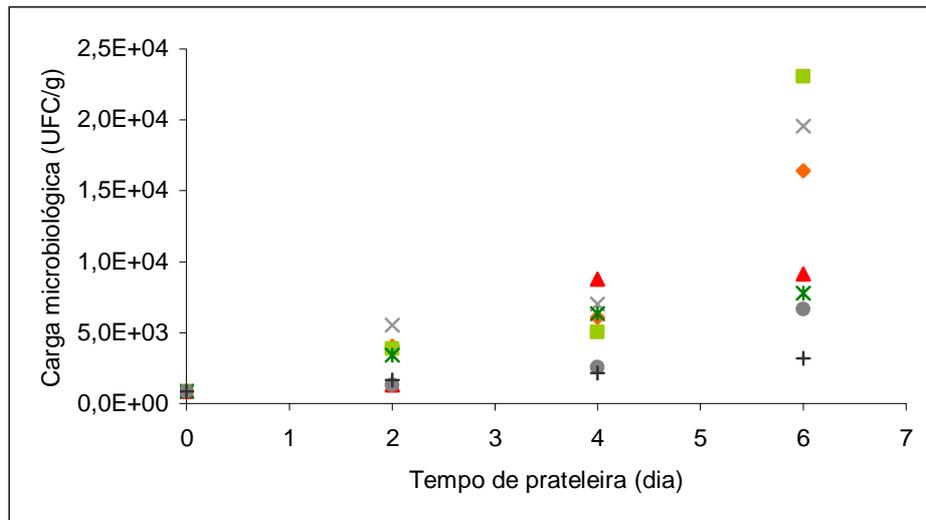


Figura 28 – Variação da carga microbiana do morango sem revestimento (○), com revestimento de: amido (■), amido e cloreto de cálcio (▲), carragenato (×), carragenato e cloreto de cálcio (*), quitosano (●), quitosano e cloreto de cálcio (+), durante o armazenamento.

Considerando uma cultura microbiana onde se pressupõe não existirem restrições ao crescimento, pode dizer-se que para um acréscimo diferencial de tempo (dt) o correspondente acréscimo da concentração de biomassa (dq) será proporcional à concentração de biomassa (q) existente.

$$\frac{1}{q} \cdot \frac{dq}{dt} = \mu_c \quad [25]$$

onde a constante de proporcionalidade μ_c representa a taxa de crescimento. Quando μ_c é constante, a integração da equação 25 conduz a:

$$\ln[q] = \ln[q_0] + \mu_c \cdot (t - t_0) \quad [26]$$

Ajustando a equação 26 aos dados experimentais, pôde determinar-se a taxa de crescimento microbiano (μ_c), nas condições de armazenamento (tabela 24).

Tabela 24 – Taxa de crescimento microbiano e coeficiente de correlação da regressão linear aplicada aos dados experimentais, para morango com e sem revestimento armazenado à temperatura de 0 – 5 °C

Revestimento	μ_c (UFC/(g _{morango} ·dia))	R
Sem revestimento	0,4621	0,9748
Amido	0,5060	0,9712
Amido + CaCl ₂	0,4486	0,9339
Carragenato	0,4795	0,9528
Carragenato + CaCl ₂	0,3604	0,9394
Quitosano	0,3388	0,9847
Quitosano + CaCl ₂	0,2037	0,9782

Verifica-se que os morangos com revestimentos de amido, carragenato e quitosano sem cloreto de cálcio apresentam uma taxa de crescimento superior às dos frutos com revestimentos contendo cloreto de cálcio. Esta inibição do crescimento poderá estar associada à acção germicida do cloro. Haas e Engelbrecht (1980) concluíram que o cloro é capaz de produzir reacções letais próximas da ou na membrana, e de afectar o DNA. A utilização de cloro é já há muito tempo utilizada na indústria hortofrutícola para tratamento de água de processo e frutos.

A acção do ião cálcio na preservação da integridade da parede celular poderá também ter um papel na diminuição da taxa de crescimento, pois a maceração do tecido, que aquele evita, resulta num fornecimento de nutrientes que favorecem o crescimento microbiano.

Os morangos revestidos com a solução de amido apresentaram uma taxa de crescimento superior à dos morangos sem revestimento, facto este que poderá estar associado à reduzida permeabilidade do filme ao oxigénio.

Os revestimentos de quitosano apresentaram as taxas de crescimento mais baixas. Este dado não é surpreendente uma vez que vários estudos referem que o quitosano induz a actividade da enzima de defesa quitinase e de fitoalexinas das plantas (Mauch *et al.*, 1994; El Ghaouth *et al.*, 1992), sendo-lhe também atribuída a propriedade de micostático (Arul *et al.*, 2000). Aliando a acção do cloreto de cálcio a esta propriedade do quitosano, é apenas natural que os morangos com revestimento de quitosano e cloreto de cálcio apresentem a taxa de crescimento mais baixa.



Capítulo	4
----------	---

Conclusões



Neste estudo conclui-se que a superfície do morango é uma superfície de baixa energia com uma tensão de superficial de 28,94 mN/m, com uma componente dispersiva e polar de 22,99 mN/m e de 5,95 mN/m, respectivamente. A tensão superficial crítica da superfície do morango é 18,84 de mN/m.

A composição que otimiza a capacidade molhante de cada um dos revestimentos estudados (amido, carragenato e quitosano) é, respectivamente: 2 % de amido e 2 % de sorbitol; 0,3 % de carragenato, 0,75 % de glicerol e 0,02 % de Tween 80; 1 % de quitosano e 0,1 % de Tween 80.

A permeabilidade ao oxigénio dos filmes de amido é significativamente superior à dos filmes de carragenato, podendo ser esta a causa do fraco desempenho dos filmes de amido. Os filmes de carragenato apresentaram também valores de opacidade significativamente inferiores aos de amido.

A adição de cloreto de cálcio aos revestimentos provoca uma diminuição da taxa de crescimento microbiano no fruto. Sendo a taxa de crescimento microbiano mínima foi obtida com os morangos revestidos com quitosano e cloreto cálcio. Não se encontraram diferenças significativas entre as coordenadas do cromaticidade, podendo concluir-se que a aplicação de revestimentos não tem efeitos negativos na cor do fruto estudado. A perda de firmeza e de massa mínimas obteve-se nos morangos revestidos com carragenato e quitosano, ambos com cloreto de cálcio. Relativamente ao teor em sólidos solúveis o revestimento de quitosano e cloreto de cálcio apresentou o melhor resultado.

Trabalho futuro

Durante a medição do ângulo de contacto das soluções em estudo, verificou-se que este decrescia ao longo do tempo. Esta observação leva-nos a encarar o processo de revestimento como um fenómeno dependente do tempo. Torna-se, então, necessário compreender o fenómeno de absorção/adsorção envolvido no revestimento de frutos frescos. Este estudo estaria assente no princípio de que para um sistema sólido-líquido ideal, a taxa de espalhamento e penetração depende da forma da gota (ângulo de contacto) num determinado momento, sendo a taxa de variação do ângulo de contacto proporcional à constante de penetração/espalhamento (k). Poder-se-ia assim comparar os revestimentos não só pela sua capacidade molhante, como foi feito neste estudo, mas também pela constante de penetração/espalhamento. Um problema associado à medição

do ângulo de contacto é a irregularidade da superfície do morango. De forma a entender se a capacidade molhante foi sobre ou subestimada torna-se pertinente a determinação da rugosidade da superfície do morango.

Como proposta para trabalho futuro fica também a caracterização da permeabilidade dos filmes ao dióxido de carbono e ao vapor de água. Estes dados são importantes porque permitem uma melhor compreensão dos resultados obtidos neste estudo. Estes dados poderão indicar a necessidade ou não de se efectuarem alterações na composição dos revestimentos, por exemplo para reduzir a perda de massa observada neste estudo que ao que tudo indica se deverá à elevada permeabilidade ao vapor de água.



Capítulo	5
----------	---

Bibliografia



1. AOAC Official Method 932.12. *Solids (soluble) in fruits and fruit products-refractometer method*. In Official Methods of Analysis of AOAC International, (1997). ISBN 0-9355-8454-4.
2. ARUL, J., REDDY, M., CORCUFF, R. e CASTAIGNE, F. - *Effect of pre-harvest chitosan sprays on post-harvest infection by Botrytis cinerea and quality of strawberry fruit*. «Postharvest Biology and Technology». Vol. 20, nº1, (2000), p. 39-51.
3. ASTM D 3985-02. *Standard test method for oxygen gas transmission rate through plastic film and sheeting using a coulometric sensor*. In ASTM Book of Standards 15.09, (2002).
4. AYRANCI, E. e TUNC, S. – *A method for the measurement of the oxygen permeability and the development of edible films to reduce the rate of oxidative reactions in fresh food*. «Food Chemistry». Vol. 80, (2003), p. 423-431.
5. BALDWIN, E.; NISPEROS-CARRIEDO, M. e BAKER, R. - *Use of edible coatings to preserve quality of lightly (and slightly) processed products*. «Critical Reviews in Food Science and Nutrition». Vol. 35, (1995), p. 509-524.
6. BANKER, G. - *Film coating theory and practice*. «Journal of Pharmacology Science». Vol. 55, (1966), p. 81-89.
7. BARTOLOME, L. e HOFF, J. - *Firming potatoes: Biochemical effects of preheating*. «Journal of Agricultural and Food Chemistry». Vol. 20, (1972), p. 266-270.
8. BEN-YEHOSHUA, S. - *Gas exchange, transportation, and the commercial deterioration in storage of orange fruit*. «Journal of the American Society of Horticultural Science». Vol. 94, (1969), p. 524-528.
9. BILIADERIS, C., DIAB, T., GERASOPOULOS, D. e SFAKIOTAKIS, E. – *Physicochemical properties and application of pullulan edible films and coatings in fruit preservation*. «Journal of the Science of Food and Agriculture». Vol. 81 (2001), p. 988-1000.
10. BURG, S. P. e BURG, E. A. - *Gas exchange in fruits*. «Physiologia Plantarum». Vol. 18, (1965), p. 870-884.
11. BURNS, J. K. e PRESSEY, R. - *Ca²⁺ in cell walls of ripening tomato and peach*. «Journal of the American Society of Horticultural Science». Vol. 107, nº1, (1982), p. 151-154.
12. BUSSCHER, H. J.; VAN PELT, A. W.; DE BOER, P.; DE JONG, H. P. e ARENDS, J. - *The effect of surface roughening of polymers on measured contact angles of liquids*. «Colloids and Surfaces». Vol. 9, nº4, (1984), p. 319-331.
13. CAMARGO, Y.; LIMA, L.; SCALON, S. e SIQUEIRA, A. – *Efeito do cálcio sobre o amadurecimento de morangos*. Lavras: Ciências Agrotécnicas. Vol. 24, nº4, (2000), p. 968-972.

14. CAMERON, A. C. e YANG, S. F. - *A simple method for the determination of resistance to gas diffusion in plant organs*. «Plant Physiology». Vol. 70, nº1, (1982), p. 21-23.
15. CARPITA, N. C. e GIBEAUT, D. M. - *Structural models of primary cell walls in flowering plants: consistency of molecular structure with the physical properties of the walls during growth*. «The Plant Journal». Vol. 3, nº1, (1993), p. 1-30.
16. CARSLAW, H. e JAEGER, J. - *Conduction of Heat in Solids*. Oxford: Carendon Press, 1959. ISBN 0-1985-3368-3.
17. CHANG, R. - *Physical Chemistry with Applications to Biological Systems*. Macmillan, 1977. ISBN 0-0297-8550-2
18. CHOI, W., PARK, H., ANH, D., LEE, J. e LEE, C.; *Wettability of chitosan coating solution on "Fuji" apple skin*; «Journal of Food Science». Vol. 66, nº7, (2002), p. 2668-2672.
19. CHROMA METER CR-300/CR-310/CR321/CR331/CR331C – *Instruction Manual*. Japão: Minolta Co., Ltd.
20. COMA, V.; MARTIAL-GROS, S.; COPINET, A.; SALIN, F. e DESCHAMPS, A. - *Edible antimicrobial films based on chitosan matrix*. «Journal of Food Science». Vol. 67, nº3, (2002), p. 1162-1168.
21. CRANK, J. - *The Mathematics of Diffusion*. Oxford University Press, 1975. ISBN 0-1985-3344-6.
22. CUQ, B.; Gontard, N. e Guilbert, S. - *Edible films and coatings as active layers*. In *Active Food Packaging*. Blackie Academic & Professional, ed. Rooney, M, 1995. ISBN 0-7514-0191-9.
23. DAHL, M. K. – *Bacillus subtilis*. In *Encyclopedia of Food Microbiology*. Academic Press, ed. Robinson, R., Batt, C. e Patel P., 2000. ISBN 0-1222-7070-3.
24. DANN, J. R. – *Forces involved in the adhesive process I. Critical surface tensions of polymeric solids as determined with polar liquids*. «Journal of Colloid and Interface Science»; Vol. 32, nº2, (1970), p. 302-319.
25. DU, J.; GEMMA, H. e IWAHORI, S. - *Effects of chitosan coating on the storability and on the ultrastructural changes of Jonagold apple fruit in storage*. «Food Preservation Science». Vol. 24, nº1, (1998), p. 23-19.
26. DZIEDZIC, S. e KEARSLEY, M. - *The technology of starch production*. In *Handbook of starch hydrolysis products and their derivatives*. M., Blackie Academic & Professional, ed. Dziedzic, S. e Kearsley, 1995. ISBN 0-7514-0269-9.
27. EDWARDS, C. e PENNY, D. - *Elementary Differential Equations with Applications*. Englewood Cliffs, Prentice Hall, 1985. ISBN 0-1325-4129-7.
28. EDWARDS, M. – *Vegetables and Fruits*. In *Food texture: measurement and perception*. Aspen Publishers, ed. Andrew J. Rosenthal; 1999. ISBN 0-8342-1238-2.

29. EL GHAOUTH, A.; ARUL, J.; PONNAMPALAM, R. e BOULET, M. - *Chitosan coating effect on storability and quality of fresh strawberries*. «Journal of Food Science». Vol. 56, nº6, (1991), p. 1618-1620.
30. EL GHAOUTH, A.; ARUL, J.; ASSELIN, A. e BENHAMON, N. - *Antifungal activity of chitosan on post-harvest pathogens: induction of morphological and cytological variations on Rhizopus stolonifer*. «Mycological Research». Vol. 96, (1992), p. 769-779.
31. ELLIS, G. P. – *The Maillard reaction*. In *Advances in Carbohydrate Chemistry*. Academic Press, ed. M.L. Wolfrom. Vol. 14, 1959. ISBN 0-1200-7208-4.
32. EVERITT, B. S. – *Making sense of statistics in psychology, a second level course*. Oxford University Press Inc. 1996. ISBN 0-1985-2365-3.
33. FARBER, J.; HARRIS, L.; PARISH, M.; BEUCHAT, L.; SUSLOW, T.; GORNEY, J.; GARRET, E. e BUSTA, F. - *Microbiological safety of controlled and modified atmosphere packaging of fresh and fresh-cut produce*. «Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety». Vol. 2, (2003), p. 142-160.
34. FILS-LYCAON, B. e BURET, M. - *Loss of firmness and changes in pectin fractions during ripening and overripening of sweet cherry*. «Hortscience». Vol. 25, nº7, (1990), p. 777-778.
35. FISZMAN, S. e SALVADOR, A. – *Recent developments in coating batters*. «Trends in Food Science and Technology». Vol. 14, (2003), p. 399-407.
36. GARCIA, J.; HERRERA S. e MORILLA, A. - *Effects of postharvest dips in calcium chloride on strawberry*. «Journal of Agricultural and Food Chemistry». Vol. 44, nº1, (1996), p. 30-33.
37. GARCIA, M.; MARTINO, M. e ZARITZKY - *Comparison of Amylose Enrichment procedures for food applications*. «Carbohydrates». Vol. 72, nº6, (1995), p. 552-558.
38. GARCIA, M.; MARTINO, M. e ZARITZKY - *Microstructural characterization of plasticized starch-based films*. «Starch / Stärke». Vol. 52, nº4, (2000), p. 118-124.
39. GARCIA, M.; MARTINO, M. e ZARITZKY, N. - *Composite starch-based coatings applied to strawberries (Fragaria ananassa)*. «Food / Nahrung». Vol. 45, nº4, (2001), p. 267-272.
40. GENNADIOS, A. e WELLER, C. - *Edible films and coatings from wheat and corn proteins*. «Food Technology». Vol. 44, nº10, (1990), p. 63-69.
41. GLICKSMAN, M. - *Food Hydrocolloids*. Vol. II, Boca Raton, CRC Press, 1982. ISBN 0-8493-6041-2
42. GONTARD, N. e GUILBERT, S. - *Bio-packing: technology and properties of edible and/or biodegradable material of agriculture origin*. In *Food Packing and Preservation*. London: Chapman & Hall, ed. Mathlouthi, M., 1992. ISBN 0-7514-0182-X



43. GREEN, D. M. – *Espécies do género Bacillus carbúnculo*. In *Microbiologia Médica*. Fundação Calouste Gulbenkian, ed. Collee, J., Duguid, J., Fraser, A. e Marmian, B., 1993. ISBN 9-7231-0416-4.
44. GUILBERT, S.; GIANNAKOPOULOS, A. e CHEFTEL, J. - *Diffusivity of sorbic acid in food gels at high- and intermediate water activities*. In *Properties of Water in Foods in Relation to Quality and Stability*. Martinus Nijhoff Publishing; ed. Simatos, D. e Multon, J., 1985. ISBN 9-0247-3153-4
45. GUILBERT, S. - *Use of superficial edible layer to protect intermediate moisture foods: Application to the protection of tropical fruit dehydrated by osmosis*. In *Food Preservation by Moisture Control*. USA: Elsevier Applied Science Publishers, Ltd, ed. Seow, C., 1988.
46. GUILBERT, S.; CUQ, B. e GONTARD, N. - *Recent innovations in edible and/or biodegradable packing materials*. «Food Additives and Contaminants». Vol. 14, (1997), p. 741-751.
47. HAARD, N. e CHISM, G. – *Characteristics of edible plant tissues*. In *Food Science and Technology, Part I: Food Chemistry*. Marcel Dekker Inc., eds. Fennema, O. R., 1976. ISBN 0-8247-9691-8.
48. HAAS, C. e ENGELBRECHT, R. – *Physiological alterations of vegetative microorganisms resulting from chlorination*. «Journal of Water Pollution Control Federation». Vol. 52, nº7, (1980), p. 1976-1989.
49. HANGENMAIER, R.D. e BAKER, R. A. - *Reduction in gas exchange of citrus fruit by wax coatings*. «Journal of Agriculture and Food Chemistry». Vol. 41, nº2 (1993), p. 283-287.
50. HARDENBURG, R. - *Wax and related coatings for horticultural products - A bibliography*. Agricultural Research Service Bulletin; United States Department of Agriculture, (1967), p. 51-15.
51. HERNANDEZ, E. - *Edible coatings for lipids and resins*. In *Edible Coatings and Films to Improve Food Quality*. Technomic Publishing Company, ed. Krochta, J.; Baldwin, E.; Nisperos-Carriedo, M., 1994. ISBN 1-5667-6113-1.
52. HERSHKO, V. e NUSSINOVITCH, A. - *The behaviour of hydrocolloid coatings on vegetative materials*. «Biotechnology Progress». Vol. 14, (1998), p. 756-765.
53. HUNTERLAB – *Opacity*. In «Insight on Color of HunterLab». Vol. 9, n.3, (1997).
54. JANCZUK, B. e BIALOPIOTROWICZ, T. - *Surface free-energy components of liquids and low energy solids and contact angles*. «Journal of Colloid and Interface Science»; Vol. 127, (1989), p. 189-204.

55. JIANG, Y. e PEN, L. - *Effects of chitosan coating on shelf life and quality of fresh-cut Chinese water chestnut*. «Lebensmittel-Wissenschaft Und-Technologie». Vol. 36, (2003), p. 359-364.
56. JOKAY, L., NELSON, G. e POWELL, E. - *Development of edible amylaceous coatings for foods*. «Food technology» Vol. 31, (1967) p. 12-14.
57. JOST, W. - *Diffusion in Solids, Liquids, Gases*. Academic Press, 1960. ISBN
58. KAELBLE, D. H. - *Dispersion-polar surface tension properties of organic solids*. «Journal of Adhesion». Vol. 2, (1970), p. 66-81.
59. KESTER, J. e FENNEMA, O. - *Edible films and coatings: a review*. «Food technology» Vol. 40, nº12, (1986), p. 47-59.
60. KITTUR, F.; SAROJA, N.; HABIBUNNISA e THARANATHAN, R. - *Polysaccharide-based composite coating formulations for shelf-life extension of fresh banana and mango*. «European Food Research and Technology». Vol. 213, (2001), p. 306-311.
61. KITTUR, F. e THARANATHAN, R. - *Chitin – the undisputed biomolecule of great potential*. «Critical Reviews in Food Science and Nutrition». Vol. 43, nº1, (2003), p. 61-87.
62. KOHN, R. – Ion Binding on polyuronates - alginate and pectin. «Pure and Applied Chemistry». Vol. 47, (1975), p. 371-397.
63. KROCHTA, J. e MULDER-JOHNSTON, C. - *Edible and biodegradable polymer films challenges and opportunities*. «Food technology». Vol. 51, nº2, (1997), p. 61-74.
64. LABUZA, T. e BREENE, W. - *Application of active packing for improvement of shelf life and nutritional availability of fresh and extended shelf life in foods*. «Journal of Food Processing and Preservation». Vol. 13, (1989), p. 1-69.
65. LACROIX, M.; LETENDRE, M.; D'APRANO, G. e VACHON, C. - *Effect of edible coating process and irradiation treatment of strawberry fragaria spp. on storage-keeping quality*. «Journal of Food Science». Vol. 68, nº2, (2003), p. 608-612.
66. LANDROCK, A. e PROCTOR, B. - *Gas permeability of films*. «Modern Packaging». Vol. 6, (1952), p. 131-201.
67. LAPASIN, R. e PRICL, S. – *Rheology of industrial polysaccharides*. Blackie Academic & Professional, 1995. ISBN 0-7514-0211-7
68. LIDSTER, P.; PORRITT, S. e TUNG, M. - *Texture modification of 'Van' sweet cherries by postharvest calcium treatments*. «Journal of the American Society of Horticultural Science». Vol. 103, nº4, (1978), p. 527-530.
69. MAEZAKI, Y.; TSUJI, K.; NAKAGAWA, Y.; KAWAI, Y.; AKIMOTO, M.; TSUGITA, T.; TAKEKAWA, W.; TERADA, A.; HARA, H. e MITSUOKA, T. - *Hypocholesterolemic effect of chitosan in adult males*. «Bioscience, Biotechnology and Biochemistry». Vol. 67, nº9, (1993), p. 1439-1444.

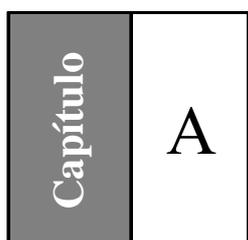
70. MANNHEIM, C. e PASSY, N. - *Choice of packages for foods with specific considerations of water activity*. In *Properties of Water in Foods in relation to quality and Stability*. Martinus Nijhoff Publishing; eds. Simatos, D. e Multon, J., 1985. ISBN 9-0247-3153-4
71. MARSCHNER, H. - *Mineral nutrition of higher plants*. Academic Press, eds. Javanovich, H. B., 1986. ISBN 0-1247-3540-1
72. MARK, A.; ROTH, W. e RIST, C. - *Oxygen Permeability of amylo maize starch films*. «Food technology». Vol. 20, nº1, (1966), p. 75.
73. MARTINO, M.; GARCIA, M. e ZARITZKY, N. - *Starch-based coatings: Effect on refrigerated strawberry (*Fragaria ananassa*) quality*. «Journal of the Science of Food and Agriculture». Vol. 76, (1998), p. 411-420.
74. MAUCH, F.; HADWIGER, L. e BOLLER, T. - *Ethylene: symptom, not signal for the induction of chitinase and β -1,3-glucanase in pea pods by pathogens and elicitors*. «Plant Physiology». Vol. 76, (1984), p. 607-610.
75. MORRIS, E.; GRANT, G.; REES, D.; SMITH, P. e THOM, D. - *Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: the egg-box model*. «FEBS Letters». Vol. 32, nº1, (1973), p. 195-198.
76. MORRIS, E.; REES, D. e ROBINSON, G. - *Cation-specific aggregation of carrageenan helices: domain model of polymer gel structure*. «Journal of Molecular Biology». Vol. 138, (1980), p. 349-362.
77. MORRIS, J.; MAIN, G. e WEHUNT, E. - *Effect of Preprocessing treatments on the firmness and quality characteristics of whole and sliced strawberries after freezing and thermal processing*. «Journal of Food Science». Vol. 51, nº2, (1986), p. 391-394.
78. MURRAY, D.; MAROTTA, N. e BOETTGER, R.. U.S: patent 3, 597, 227. 1971.
79. MURRAY, D. e LUFT, L. - *Low-D.E. corn starch hydrolysates*. «Food technology». Vol. 37, nº3, (1973), p. 32-40.
80. NISPEROS-CARRIEDO, M. - *Edible coatings and films based on polysaccharides*. In *Edible Coatings and Films to Improve Food Quality*. Technomic Publishing Company, ed. Krochta, J.; Baldwin, E.; Nisperos-Carriedo, M., 1994. ISBN 1-5667-6113-1
81. NP 4405. 2002, Microbiologia alimentar – *Regras gerais para contagem de microrganismos: contagem de colónias a 30 °C*. Lisboa: IPQ.
82. NO, H. K.; PARK, N.Y.; LEE, S. H.; HWANG, H. J. e MEYERS, S. P. - *Antibacterial activities of chitosans and chitosan oligomers with different molecular weights on spoilage bacteria isolated from Tofu*. «Journal of Food Science». Vol. 67, nº4, (2002), p. 1511-1514.
83. NORDBY, H. e MCDONALD, R. - *Squalene in grapefruit wax as a possible natural protectant against chilling injury*. «Lipids». Vol. 25, (1990), p. 807-810.



97. RICCIARDI, L. - *Diffusion Process and Related Topics in Biology*. Beltz Offsetdruck; Springer-Verlag, 1977. ISBN 0-3870-8146-1.
98. ROMANAZZI, G.; NIGRO, F.; IPPOLITO, A. - *Effetto di trattamenti pre e postraccolta con chitosano sui marciumi della fragola in conservazione*. «Frutticoltura». Vol. 62, n°5, (2000), p. 71-75.
99. ROMANAZZI, G.; NIGRO, F.; IPPOLITO, A.; DI VENERE, D. & SALERNO, M. - *Effects of pre- and postharvest chitosan treatments to control storage grey mold of table grapes*. «Journal of Food Science». Vol. 67, n°5, (2002), p. 1862-1867.
100. ROTH, W. e MEHLTRETTER, C. - *Some properties of hydroxypropylated amylo maize starch films*. «Food technology». Vol. 31, (1967), p. 72-74.
101. RULON, J. e ROBERT, H. - *Wetting of low-energy surfaces*. In *Wettability*. Marcel Dekker Inc., eds. Berg, J. C., 1993. ISBN 0-8247-9046-4
102. SCALON, S.; SOUZA, A.; CHITARRA, M. & CHITARRA, A. - *Post-harvest application of CaCl₂ in strawberry fruits (Fragaria ananassa Dutch cv. Sequoia): Evaluation of fruit quality and post-harvest life*. Lavras: Ciências Agrotécnicas. Vol. 23, n°4, (1999), p. 841-848.
103. SHERWIN, E. - *Antioxidants*. In *Food additives*. Marcel Dekker, Inc., eds. Branen, A.; Davidson, P. e Salminen, S., 1990. ISBN 0-8247-8046-9
104. SHEWFELT, R.; PRUSSIA, S., RESURRECCION, A.; HURST, W. e CAMPBELL, D. - *Quality changes of vine-ripened tomatoes within the postharvest handling system*. «Journal of Food Science». Vol. 52, n°3, (1987), p. 661-672.
105. SHIMONI, E.; DIMANTOV, A. e KESSELMAN, E. - *Surface characterization and dissolution properties of high amylose corn starch-pectin coatings*. «Food Hydrocolloids». Vol. 18, (2004), p. 29-37.
106. SOLOMOS, T. - *Principles of gas exchange in bulky plant tissues*. «Hortscience». Vol. 22, n°5, (1987), p. 766-771.
107. SOLOMOS, T. - *A simple method for determining the diffusivity of ethylene in "MacIntosh" apples*. «Science Horticulturae». Vol. 39, n°4, (1989), p. 311-318.
108. SUUTARINEN, J.; HONKAPÄÄ, K.; HEINIÖ, R.; AUTIO, K.; MUSTRANTA, A.; KARPPINEN, T.; KIUTAMO, T.; LIUKKONEN, H. e MOKKILA, M. - *Effects of calcium chloride-based prefreezing treatments on the quality factors of strawberry and jams*. «Journal of Food Science». Vol. 67, n°2, (2002), p. 884-892.
109. SUUTARINEN, J.; HONKAPÄÄ, K.; HEINIÖ, R.; MUSTRANTA, A.; LIUKKONEN, H. e MOKKILA, M. - *Modeling of calcium chloride and pectin methylesterase prefreezing treatments of strawberry and jam*. «Journal of Food Science». Vol. 67, n°3, (2002), p. 1240-1248.



110. TALBOTT, L. D. e RAY, P. M. - *Molecular size and separability features of pea cell wall polysaccharides: implications for models of primary structure*. «Plant Physiology». Vol. 98, (1992), p. 357-368.
111. THARANATHAN, R.; SRINIVASA, P.; BASKARAN, R.; RAMESH, M. e PRASHANTH, K. - *Storage studies of mango packed using biodegradable chitosan film*. «European Food Research and Technology». Vol. 215, (2002), p. 204-508.
112. TUWINER, S. - *Diffusion and Membrane Technology*. American Chemical Society Monograph Series, 1962.
113. VOGEL, A. – *Vogel's textbook of quantitative chemical analysis*. Longman Scientific & Technical, eds. Jeffery, G *et al.*, 1991. ISBN 0-5824-4693-7.
114. WENZEL, R. N. – *Resistance of solid surfaces to wetting by water*. «Industrial Chemistry Engineering». Vol. 28, (1936), p. 988-994.
115. WILLS R., LEE, T., GRAHAM, D., MCGLASSON, W. e HALL, E. – *Postharvest, an Introduction to the Physiology and Handling of Fruit and Vegetables*. Avi Publishing Co. Inc., (1981). ISBN 0-8705-5402-6.
116. WILSON, C. e PUSEY, P. - *Potential for biological control of postharvest plant diseases*. «Plant disease». Vol. 69, (1985), p. 375-378.
117. WOLFF, I.; DAVIS, H.; CLUSKEY, J.; GUNDRUM, L. e RIST, C. - *Preparation of films from amylase*. «Industrial Chemistry Engineering». Vol. 43, (1951), p. 915-919.
118. ZHANG, D. e QUANTICK, P. - *Antifungal effects of chitosan coating on fresh strawberries and raspberries during storage*. «Journal of Horticultural Science e Biotechnology». Vol. 73, nº6, (1998), p. 763-767.
119. ZHANG, D. e QUANTICK, P. - *Effects of chitosan coating on enzymatic browning and decay during postharvest storage of litchi (*Litchi chinensis* Sonn.) fruit*. «Postharvest Biology and Technology». Vol. 12, nº2, (1997) p. 195-202.
120. ZISMAN, W. A. - *Contact angle wettability and adhesion*. In *Advances in Chemistry Series*. American Chemical Society. Vol. 43, 1964.



Apêndices



A.1 – Módulo de permeabilidade gasosa

Figura A1 – Desenho técnico do módulo para a determinação da permeabilidade gasosa.

A.2 – Observações experimentais

A.2.1 – Ângulos de contacto

Nesta secção irão apresentar-se os valores do ângulo de contacto, determinados pelo método da gota séssil, aquando da determinação da γ_c para a superfície do morango (secção 3.1).

Tabela A1 – Valores de ângulo de contacto de água, bromonafatleno, formamida e tolueno em morango obtidos, a uma temperatura de 19 ± 1 °C

Leitura	Ângulo de contacto, θ (graus)			
	Água	Bromonafatleno	Formamida	Tolueno
1	81,20	58,90	73,4	29,24
2	78,80	63,90	66,8	29,45
3	78,80	61,80	74,3	29,45
4	80,90	63,50	66,4	29,47
5	78,50	62,30	78,5	29,46
6	83,80	55,70	78,9	29,4
7	85,70	62,40	71,9	29,54
8	79,90	51,20	79,2	29,48
9	87,90	60,10	74,5	29,48
10	83,70	59,80	79,7	29,47
11	78,00	55,20	72,3	29,58
12	87,90	58,40	79,6	29,52
13	77,30	54,20	76,7	29,29
14	83,50	62,60	76,8	29,57
15	88,20	52,70	71,5	29,62
16	88,90	50,20	69,9	29,56
17	88,80	60,60	79,2	29,5
18	86,00	55,20	73,5	29,59
19	88,80	61,00	72,6	29,65
20	87,50	66,30	72,2	29,56

Utilizando o método da gota séssil, tal como anteriormente, foram determinados os ângulos de contacto em morango de diversas soluções de amido. Estas soluções diferem entre si no tipo e no teor de plasticizante, as soluções A.1, A.2 e A.3 têm como plasticizante o glicerol, tendo as restantes sorbitol.

Tabela A2 – Valores de ângulo de contacto em morango obtidos para as diversas soluções de amido estudadas, a uma temperatura de 19 ± 1 °C

Leitura	Ângulo de contacto, θ (graus)					
	A.1	A.2	A.3	A.4	A.5	A.6
1	95,8	81,30	70,40	95,80	72,9	80,6
2	86,5	76,40	90,00	80,70	89,2	88,3
3	88,7	84,90	77,80	96,20	94,8	92,0
4	78,2	82,50	99,70	87,00	91,3	93,3
5	96,1	75,60	90,00	90,80	84,8	91,6
6	91,4	93,90	80,20	93,50	92,2	87,4
7	95,7	89,90	78,50	84,10	83,5	99,0
8	100,1	86,90	90,60	93,90	86,6	93,1
9	90,6	83,40	75,40	86,90	85,5	94,1
10	100,8	76,90	85,60	86,20	88,6	94,1
11	97,6	80,20	95,60	84,40	74,7	96,5
12	86,8	76,40	75,10	84,00	84,8	84,6
13	95,5	76,10	96,50	90,10	93,2	94,2
14	98,8	78,10	84,70	85,30	80,8	96,5
15	88,1	88,20	98,00	92,70	74,3	94,4
16	91,4	86,10	99,90	93,10	71,2	92,2
17	99,2	87,40	89,20	96,70	72,6	95,1
18	86,7	92,10	92,70	81,60	81,5	89,3
19	96,1	92,90	89,90	80,60	76,6	83,8
20	96,3	91,50	96,10	92,10	81,4	98,2

A tabela que segue apresenta os valores de ângulo de contacto obtidos para as soluções de carragenato em morango. Mais uma vez, estas soluções diferem entre si no tipo e no teor em plasticizante, sendo os plasticizantes testados o glicerol, o sorbitol e o polietilenoglicol (PEG 200).

Tabela A3 – Valores de ângulo de contacto em morango obtidos para as diversas soluções de carragenato estudadas, a uma temperatura de 19 ± 1 °C

Leitura	Ângulo de contacto, θ (graus)								
	C.1	C.2	C.3	C.4	C.5	C.6	C.7	C.8	C.9
1	83,3	72,5	85,9	106,4	79,2	76,6	86,8	82,5	80,9
2	82,9	74,4	83,3	104,2	75,9	82,1	85,5	85,3	78,4
3	91,2	79,4	91,8	88,9	85,6	89,9	91,8	83,7	80,4
4	88,1	81,7	94,3	74,3	79,0	94,9	92,8	84,5	89,0
5	85,9	93,9	75,5	85,4	89,4	87,0	78,6	85,6	73,5
6	83,6	79,2	87,5	89,9	76,6	95,1	98,2	88,6	93,1
7	78,7	94,1	98,2	76,9	85,3	96,6	85,6	90,6	94,1
8	94,1	71,9	87,8	87,3	82,2	80,0	75,0	81,8	94,6
9	78,0	82,4	84,5	92,1	75,3	84,2	87,1	85,8	91,3
10	85,8	69,8	93,7	96,4	88,5	93,4	88,0	90,1	83,5
11	94,5	80,6	81,8	87,7	87,8	90,3	93,5	87,2	77,9
12	90,4	87,8	88,6	98,2	73,8	75,3	91,0	84,3	74,3
13	84,7	78,8	78,6	96,9	90,8	78,2	86,9	96,4	90,5
14	89,3	84,7	72,3	99,8	93,7	81,1	79,5	88,2	76,5
15	87,1	86,9	89,2	96,5	94,2	90,8	88,6	75,4	82,9
16	83,7	87,4	92,4	92,9	90,4	87,2	93,7	83,4	81,1
17	89,1	90,3	74,5	86,9	81,5	74,6	91,1	96,6	75,5
18	73,7	84,0	73,6	94,2	96,6	96,7	96,0	97,4	83,1
19	76,8	84,7	75,5	95,4	83,2	94,2	85,3	88,1	86,0
20	79,4	76,5	72,9	99,1	89,8	89,8	88,1	93,4	77,7

Depois de analisados os dados referentes às soluções de carragenato, verificou-se a necessidade de adicionar um tensoactivo. Foi então, seleccionada a solução que melhor capacidade molhante apresentava e foi testado o efeito da adição deste composto. Os valores de ângulo de contacto obtidos estão representados na tabela A4.

Tabela A4 - Valores de ângulo de contacto em morango obtidos com soluções de carragenato contendo Tween 80, a uma temperatura de 19 ± 1 °C

Leitura	Ângulo de contacto, θ (graus)		
	C.11	C.13	C.15
1	86,4	82,1	85,7
2	87,8	92,0	87,3
3	88,6	93,3	80,7
4	87,0	80,1	82,8
5	86,6	87,7	84,6
6	85,1	70,7	76,4
7	84,0	90,0	74,8
8	88,5	81,1	77,3
9	84,9	78,7	83,3
10	83,0	80,7	87,5
11	85,3	90,0	82,8
12	82,6	91,6	82,0
13	84,4	82,8	82,7
14	83,3	88,6	77,7
15	90,0	80,1	82
16	87,8	72,0	80,5
17	87,9	76,7	88,4
18	87,1	81,1	80,9
19	88,1	81,3	85,8
20	82,9	87,1	82,9

Devido às suas propriedades reológicas não foi necessário incorporar plasticizantes no revestimento. No entanto, de acordo com Choi *et al.* (2002) é necessária a incorporação de um tensoactivo. A tabela A5 apresenta os valores de ângulo de contacto em morango das duas soluções preparadas.

Tabela A5 - Valores de ângulo de contacto em morango obtidos com as soluções de quitosano (Q.1 e Q.2) estudadas, a uma temperatura de 19 ± 1 °C

Leitura	Ângulo de contacto, θ (graus)	
	Q.1	Q.2
1	92,9	70,1
2	88,3	83,3
3	79,3	81,5
4	80,8	72,5
5	83,3	90,5
6	94,5	92,2
7	86,5	71,5
8	81,1	68,7
9	90,1	68,7
10	86,4	78,5
11	79,4	84,6
12	78,5	78,2
13	80,3	75,5
14	86,9	87,2
15	84,7	81,6
16	80,1	89,7
17	81,9	88,3
18	84,4	76,5
19	85,0	84,7



20

88,1

76,3



A.2.2 – Tensão superficial do líquido

Foi determinada a tensão superficial do líquido dos revestimentos estudados afim de se poder analisar a sua variação com o ângulo de contacto em morango. Esta determinação foi efectuada pelo método da gota pendente.

Tabela A6 – Valores de tensão superficial do líquido obtidos para a água, bromonaftaleno, formamida e tolueno, a uma temperatura de 19 ± 1 °C

Leitura	Tensão superficial do líquido, γ_L (mN/m)			
	Água	Bromonaftaleno	Formamida	Tolueno
1	72,80	40,20	60,56	29,24
2	72,81	42,69	60,27	29,25
3	72,69	42,74	60,14	29,25
4	72,88	41,62	60,25	29,45
5	72,86	40,81	60,09	29,45
6	72,95	40,94	60,15	29,47
7	72,76	40,42	60,24	29,46
8	71,96	42,00	60,17	29,40
9	71,81	40,53	60,21	29,54
10	72,14	40,15	60,14	29,48
11	71,64	42,34	60,34	29,48
12	71,91	42,31	60,40	29,47
13	71,98	40,85	60,34	29,58
14	72,32	42,44	60,34	29,52
15	71,62	40,37	60,42	29,29
16	71,95	41,93	60,34	29,57
17	71,94	42,22	60,36	29,56
18	72,02	41,11	60,11	29,50
19	72,14	40,61	60,11	29,59
20	72,00	42,81	60,20	29,56

A tabela A7 apresenta os valores de tensão superficial do líquido obtidos durante o estudo dos revestimentos de amido. Tal como anteriormente foram efectuadas vinte leituras para cada solução.

Tabela A7 – Valores obtidos para a tensão superficial do líquido das soluções de amido estudadas, a uma temperatura de 19 ± 1 °C

Leitura	Tensão superficial do líquido, γ_L (mN/m)					
	A.1	A.2	A.3	A.4	A.5	A.6
1	50,89	51,75	52,07	50,37	51,30	51,07
2	50,92	50,69	51,69	50,79	51,41	51,30
3	51,20	50,81	51,91	50,83	50,79	51,30
4	51,61	51,40	51,69	50,93	50,68	50,89
5	51,48	51,54	51,76	50,54	51,30	51,30
6	50,81	50,68	51,98	48,59	51,30	50,91
7	50,51	50,89	51,97	50,40	50,01	51,17
8	51,14	51,28	52,01	50,15	50,37	50,76
9	51,41	51,54	51,93	51,17	50,61	51,49
10	50,64	50,82	51,96	51,17	51,19	51,52
11	51,72	51,35	51,93	50,50	51,17	49,98
12	51,14	51,31	51,91	50,16	49,71	51,20
13	51,44	51,44	51,79	51,35	50,98	50,86
14	51,24	51,38	51,96	50,98	50,13	49,83
15	51,27	50,98	51,86	51,02	50,71	50,60
16	50,95	51,34	51,90	50,82	50,43	49,92
17	51,21	50,89	51,93	50,74	51,31	51,55
18	51,66	50,79	51,94	51,05	50,20	51,62
19	51,37	51,26	51,84	50,48	51,14	51,56
20	51,30	51,23	51,93	50,88	49,53	51,23

A tabela seguinte apresenta os resultados obtidos aquando da determinação da tensão superficial do líquido das soluções de carragenato.

Tabela A8 – Valores obtidos para a tensão superficial do líquido das soluções de carragenato estudadas, a uma temperatura de 19 ± 1 °C

Leitura	Tensão superficial do líquido, γ_L (mN/m)								
	C.1	C.2	C.3	C.4	C.5	C.6	C.7	C.8	C.9
1	72,99	72,67	72,76	73,34	71,90	71,24	72,99	73,41	72,87
2	73,68	72,58	72,82	73,20	71,86	71,60	73,34	73,33	73,03
3	73,46	72,32	72,75	73,01	71,84	71,53	73,11	73,39	73,06
4	73,51	72,53	72,85	73,21	71,63	71,24	73,31	73,34	73,17
5	73,61	72,30	72,80	73,29	72,18	71,27	73,12	73,11	72,98
6	73,70	72,69	72,71	73,00	72,02	71,17	73,24	73,24	73,16
7	73,10	72,58	72,72	73,17	71,81	71,31	73,14	73,13	73,13
8	73,33	72,56	72,78	73,24	71,61	71,51	72,82	73,21	73,19
9	73,28	72,62	72,79	72,91	72,06	71,37	72,93	73,27	73,04
10	73,18	72,50	72,83	73,15	71,77	71,26	72,89	73,32	72,93
11	73,47	72,45	72,65	73,17	72,07	71,25	72,86	73,45	73,28
12	73,18	72,59	72,87	72,87	71,47	71,27	72,86	73,43	73,13
13	72,94	72,55	72,77	73,02	71,35	71,40	72,81	73,21	73,04
14	73,59	72,75	72,80	73,18	70,95	71,23	72,74	73,18	73,14
15	72,79	72,61	72,85	73,23	71,04	71,45	72,84	73,37	72,93
16	73,65	72,93	72,78	73,14	71,31	71,38	72,87	73,31	73,12
17	73,15	72,82	72,70	73,13	70,95	71,45	72,94	73,36	73,11
18	73,02	72,79	72,79	73,11	71,94	71,47	72,68	73,34	72,87
19	73,03	72,76	72,85	73,12	71,77	71,20	72,66	73,27	73,01
20	72,77	72,84	72,76	73,05	71,79	71,25	72,72	73,41	73,23

Tal como foi referido na secção anterior, verificou-se a necessidade de adicionar um tensioactivo ao revestimento de carragenato. A tabela seguinte apresenta os valores de tensão superficial do líquido obtidos para a gama de concentrações estudadas.

Tabela A9 – Valores obtidos para a tensão superficial do líquido das soluções de carragenato C.2 com Tween 80, a uma temperatura de 19 ± 1 °C

Leitura	Tensão superficial do líquido, γ_L (mN/m)					
	C.10	C.11	C.12	C.13	C.14	C.15
1	51,53	48,39	48,99	48,39	48,22	47,09
2	52,12	48,67	49,58	48,37	48,09	46,92
3	51,7	48,74	49,15	48,29	48,65	47,22
4	52,62	48,42	49,14	47,88	48,52	47,03
5	52,03	48,05	49,72	48,01	48,7	46,69
6	52,02	47,97	48,86	48,06	48,54	46,77
7	52,39	48,34	49,46	47,86	48,55	47,15
8	52,21	48,42	49,51	47,84	47,9	46,42
9	52,9	48,36	49,06	48,18	48,62	47,11
10	51,46	49,03	48,52	47,55	48,29	46,66
11	52,43	48,61	48,63	48,35	48,57	46,92
12	52,57	48,67	49,28	48,04	47,92	47,16
13	52,09	48,64	48,94	48,06	48,32	47,08
14	52,39	49,41	49,56	48,14	48,23	46,81
15	52,02	49,27	49,40	47,78	48,25	46,88
16	52,63	48,64	48,59	47,94	47,88	46,97
17	52,11	48,98	49,23	48,24	48,22	47,11
18	52,36	48,41	49,47	48,63	47,97	46,46
19	52,71	48,33	49,37	48,13	48,13	46,96
20	52,12	49,06	49,74	48,56	48,37	47,14

Como referido na secção A.2.1, só foi testado um valor para a concentração de quitosano, que por ter apresentado valores de capacidade molhante muito reduzidos foi adicionado 0,1% de Tween 80. Os valores obtidos apresentam-se na tabela A10.

Tabela A10 - Valores obtidos para a tensão superficial do líquido das soluções de quitosano (Q.1 e Q.2) estudadas, a uma temperatura de 19 ± 1 °C

Leitura	Tensão superficial do líquido, γ_L (mN/m)	
	Q.1	Q.2
1	73,77	47,03
2	73,48	47,22
3	73,72	46,89
4	73,49	47,05
5	73,72	47,30
6	73,64	46,94
7	73,76	46,95
8	73,66	47,09
9	73,63	47,11
10	73,67	47,02
11	73,69	47,00
12	73,73	46,81
13	73,75	46,87
14	73,73	46,75
15	73,57	47,07
16	73,71	47,03
17	73,63	46,83
18	73,55	46,96
19	73,68	46,81
20	73,77	46,79

A.2.3 – Permeabilidade gasosa

Nesta secção irá apresentar-se a concentração de oxigénio no caudal de saída da câmara superior, o caudal de azoto utilizado em cada em cada ensaio, e a espessura dos filmes de amido. Foram realizados cinco ensaios para cada polissacarídeo.

Tabela A11 – Concentração de O₂, caudal de azoto de O₂ observados na determinação da permeabilidade ao O₂ dos filmes de amido, amido e cálcio, carragenato

	Leitura	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4	Ensaio 5	
Amido	Concentração de O₂ (g/m³)						
	1	0,66	0,53	0,20	0,41	0,25	
	Caudal de entrada de N₂ (cm³/min)						
	1	10,80	10,01	8,89	11,06	7,42	
	2	10,77	10,05	8,73	11,06	7,35	
	3	10,73	10,00	8,78	11,11	7,27	
	4	10,71	9,97	8,74	11,07	7,25	
	5	10,74	10,00	8,88	11,09	7,31	
	Amido + cálcio	Concentração de O₂ (g/m³)					
		1	0,24	0,21	0,23	0,17	0,22
		Caudal de entrada de N₂ (cm³/min)					
1		9,39	15,43	12,16	12,05	11,28	
2		9,33	15,34	12,50	12,01	11,10	
3		9,49	15,18	12,36	11,98	11,10	
4		9,36	15,09	12,52	11,93	10,92	
5		9,49	15,30	12,20	11,99	11,08	
Carragenato		Concentração de O₂ (g/m³)					
		1	0,25	0,25	0,24	0,25	0,24
		Caudal de entrada de N₂ (cm³/min)					
	1	15,46	15,46	15,54	15,28	15,32	
	2	15,38	15,12	15,35	15,39	15,12	
	3	14,10	15,27	15,43	15,50	15,47	
	4	15,06	15,31	15,46	15,34	15,28	

	5	12,51	15,31	15,37	15,31	15,02
--	---	-------	-------	-------	-------	-------

Tal como na tabela anterior, apresentam-se os valores de concentração de oxigénio e o caudal de azoto observados durante o estudo de permeabilidade ao oxigénio dos filmes de carragenato e cálcio.

Tabela A12 – Concentração de O₂, caudal de azoto de O₂ observados na determinação da permeabilidade ao O₂ dos filmes de carragenato e cálcio

	Leitura	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4	Ensaio 5
	Concentração de O₂ (g/m³)					
Carragenato + cálcio	1	0,31	0,31	0,30	0,31	0,26
	Caudal de entrada de N₂ (cm³/min)					
	1	12,37	12,39	13,50	13,42	15,88
	2	12,45	12,49	13,41	12,8	15,81
	3	12,06	12,50	13,48	13,09	14,99
	4	11,93	12,39	13,33	12,96	15,18
	5	12,06	12,45	13,20	12,81	15,06

As tabelas A13 e A14 apresentam as espessuras dos filmes determinadas durante o estudo de permeabilidade ao oxigénio.

Tabela A13 – Espessura do filme observado na determinação da permeabilidade ao O₂ dos filmes de amido

	Leitura	Espessura, X (mm)				
		Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4	Ensaio 5
Amido	1	0,11	0,12	0,13	0,12	0,09
	2	0,11	0,09	0,11	0,11	0,12
	3	0,14	0,12	0,12	0,12	0,16
	4	0,10	0,11	0,10	0,13	0,15
	5	0,10	0,12	0,11	0,14	0,14
	6	0,10	0,12	0,13	0,14	0,12
	7	0,10	0,10	0,15	0,13	0,07
	8	0,12	0,10	0,11	0,11	0,08

9	0,13	0,10	0,11	0,12	0,15
10	0,12	0,12	0,12	0,11	0,13

Tabela A14 – Espessura do filme observado na determinação da permeabilidade ao O₂ dos filmes de amido e cálcio, carragenato e carragenato e cálcio

Leitura	Espessura, X (mm)					
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4	Ensaio 5	
Amido + cálcio	1	0,15	0,16	0,12	0,14	0,15
	2	0,14	0,13	0,13	0,14	0,15
	3	0,13	0,15	0,16	0,13	0,15
	4	0,14	0,16	0,14	0,13	0,16
	5	0,12	0,15	0,16	0,13	0,15
	6	0,13	0,16	0,15	0,12	0,14
	7	0,13	0,14	0,12	0,12	0,15
	8	0,13	0,19	0,12	0,14	0,17
	9	0,15	0,16	0,15	0,16	0,15
	10	0,14	0,14	0,15	0,14	0,15
Carragenato	1	0,05	0,03	0,04	0,03	0,05
	2	0,04	0,04	0,05	0,02	0,03
	3	0,06	0,03	0,03	0,04	0,03
	4	0,05	0,04	0,04	0,02	0,03
	5	0,04	0,05	0,03	0,03	0,02
	6	0,04	0,06	0,03	0,04	0,03
	7	0,04	0,05	0,03	0,04	0,04
	8	0,06	0,04	0,04	0,03	0,04
	9	0,05	0,05	0,03	0,04	0,03
	10	0,03	0,05	0,03	0,03	0,04
Carragenato + cálcio	1	0,03	0,05	0,04	0,05	0,03
	2	0,04	0,05	0,03	0,04	0,03
	3	0,05	0,03	0,05	0,03	0,04
	4	0,04	0,04	0,04	0,03	0,04
	5	0,04	0,04	0,04	0,03	0,03
	6	0,04	0,04	0,03	0,04	0,04
	7	0,03	0,05	0,03	0,03	0,04



8	0,05	0,04	0,03	0,04	0,03
9	0,05	0,03	0,04	0,03	0,03
10	0,04	0,03	0,05	0,04	0,04



A.2.4 – Opacidade dos filmes

As tabelas A15 e A16 apresentam os valores da coordenada de cromaticidade Y em fundo branco e em fundo preto obtidos durante a caracterização da opacidade dos filmes em estudo.

Tabela A15– Coordenada Y em fundo preto determinada para os filmes estudados

	Ensaio	Y _{preto}				
		1	2	3	4	5
Amido	1	10,90	10,04	9,33	10,43	11,09
	2	10,64	10,78	8,25	11,02	10,35
	3	10,25	9,37	8,66	11,31	11,08
	4	10,65	9,75	10,63	11,35	11,10
	5	10,08	9,10	10,23	11,27	11,12
Amido + cálcio	1	9,18	7,29	9,28	9,33	10,12
	2	6,62	10,54	9,32	9,64	10,16
	3	10,81	10,84	10,68	9,76	9,25
	4	9,27	10,29	10,31	10,15	9,67
	5	10,26	10,64	9,17	10,65	8,45
Carragenato	1	5,18	4,23	4,56	4,81	5,57
	2	4,84	4,72	4,65	5,19	5,37
	3	4,40	3,81	4,59	5,31	5,21
	4	4,75	3,75	3,99	5,51	5,12
	5	4,33	4,48	4,33	5,75	4,84
Carragenato + cálcio	1	4,19	3,81	4,40	4,75	4,43
	2	4,86	3,96	4,76	4,92	4,86
	3	4,45	3,88	4,61	4,90	4,94
	4	3,88	3,79	4,51	4,65	4,61
	5	3,89	3,83	4,61	4,88	4,47

Tabela A16 – Coordenada Y em fundo branco determinada para os filmes estudados

	Ensaio	Y _{branco}				
		1	2	3	4	5
Amido	1	87,68	88,93	89,57	88,94	88,92
	2	89,40	87,34	84,89	90,25	86,93
	3	89,05	88,83	89,94	89,87	89,00
	4	88,17	88,29	90,11	87,57	88,98
	5	87,43	87,86	89,87	89,28	89,72
Amido + cálcio	1	87,15	87,83	88,56	87,48	87,45
	2	87,40	87,49	88,15	87,98	86,98
	3	88,29	88,09	87,51	88,15	87,32
	4	84,48	88,84	87,56	87,29	87,64
	5	86,95	88,68	87,00	87,87	87,47
Carragenato	1	91,48	90,39	90,88	91,96	90,82
	2	91,57	91,95	90,83	90,60	91,32
	3	91,61	90,84	90,74	91,59	91,24
	4	91,40	91,25	90,53	91,11	91,12
	5	91,17	91,46	90,74	90,34	91,35
Carragenato + cálcio	1	89,32	88,81	90,97	88,46	90,05
	2	88,68	90,12	91,18	89,9	90,14
	3	88,94	89,03	89,88	89,43	89,56
	4	89,34	90,11	90,40	88,85	89,21
	5	89,32	90,32	88,81	89,13	89,65

A.2.5 – Análises físico-químicas

Nesta secção irão apresentar-se os dados obtidos aquando da caracterização físico-química dos morangos, com e sem revestimento, durante um período de tempo de seis dias.

A tabela A17, A18 e A19 apresentam os valores de força obtidos (para extrudir aproximadamente 50 g de amostra) com ao longo do tempo.

Tabela A17 – Valores de firmeza dos morangos sem revestimento e com revestimento de amido durante um período de seis dias

Firmeza (N) e massa de amostra (g)		Ensaio			
		1	2	3	4
Sem revestimento					
Dia 1	Firmeza	252,95	191,66	199,52	226,29
	m _{amostra}	47,87	54,41	47,04	50,21
Dia 3	Firmeza	215,89	172,99	195,56	164,60
	m _{amostra}	54,93	54,53	55,09	49,41
Dia 4	Firmeza	178,35	186,09	109,07	196,28
	m _{amostra}	53,17	44,86	41,87	45,92
Dia 6	Firmeza	180,09	160,76	222,00	158,89
	m _{amostra}	53,79	49,89	53,39	49,77
Revestimento de Amido					
Dia 1	Firmeza	239,18	231,91	150,41	197,86
	m _{amostra}	52,73	48,81	50,82	42,93
Dia 3	Firmeza	146,653	209,580	160,337	227,779
	m _{amostra}	53,10	53,68	54,50	56,04
Dia 4	Firmeza	157,59	139,68	156,87	126,37
	m _{amostra}	49,86	45,82	45,46	44,06
Dia 6	Firmeza	185,21	209,75	157,41	139,45
	m _{amostra}	54,69	51,92	54,11	49,20

Tabela A18 – Valores de firmeza dos morangos com revestimento de amido e cálcio, carragenato e carragenato e cálcio, durante um período de seis dias

Firmeza (N) e massa de amostra (g)		Ensaio			
		1	2	3	4
Revestimento de Amido + cálcio					
Dia 1	Firmeza	280,88	223,98	249,49	275,82
	m _{amostra}	56,47	51,32	52,16	51,64
Dia 3	Firmeza	187,27	238,06	188,85	242,07
	m _{amostra}	52,84	55,69	53,03	55,98
Dia 4	Firmeza	177,16	273,80	149,79	143,76
	m _{amostra}	49,64	49,13	45,80	43,49
Dia 6	Firmeza	172,42	218,14	128,99	167,10
	m _{amostra}	51,61	54,88	52,24	49,46
Revestimento de Carragenato					
Dia 1	Firmeza	226,38	236,94	252,77	170,53
	m _{amostra}	51,42	48,38	54,73	51,92
Dia 3	Firmeza	206,39	222,67	225,55	264,49
	m _{amostra}	56,20	53,08	51,16	56,42
Dia 4	Firmeza	156,16	191,80	174,53	116,87
	m _{amostra}	45,52	43,06	49,13	48,44
Dia 6	Firmeza	193,10	214,39	220,93	261,68
	m _{amostra}	53,51	50,78	52,49	55,60
Revestimento de Carragenato + cálcio					
Dia 1	Firmeza	224,97	224,41	247,17	233,69
	m _{amostra}	51,39	51,80	52,77	51,35
Dia 3	Firmeza	263,67	284,18	305,87	262,14
	m _{amostra}	50,23	53,37	54,97	53,76
Dia 4	Firmeza	205,96	255,49	273,83	246,74
	m _{amostra}	45,37	53,46	52,24	51,57
Dia 6	Firmeza	187,23	248,73	247,13	220,67
	m _{amostra}	51,41	52,27	53,36	52,06

Tabela A19 – Valores de firmeza dos morangos com revestimento de quitosano e de quitosano e cálcio, durante um período de seis dias

Firmeza (N) e massa de amostra (g)		Ensaio			
		1	2	3	4
Revestimento de Quitosano					
Dia 1	Firmeza	196,87	189,91	205,16	186,88
	m _{amostra}	48,34	53,73	54,88	55,59
Dia 3	Firmeza	190,37	179,30	208,49	176,98
	m _{amostra}	54,26	56,24	52,66	54,74
Dia 4	Firmeza	160,69	154,88	218,19	208,74
	m _{amostra}	46,68	47,53	56,04	57,69
Dia 6	Firmeza	167,64	178,25	131,93	204,17
	m _{amostra}	54,45	53,85	50,60	56,57
Revestimento de Quitosano + cálcio					
Dia 1	Firmeza	167,89	180,69	156,58	184,29
	m _{amostra}	44,98	43,55	46,38	45,22
Dia 3	Firmeza	189,47	223,79	168,95	217,10
	m _{amostra}	52,33	56,55	53,08	54,47
Dia 4	Firmeza	201,81	237,04	168,34	124,43
	m _{amostra}	53,22	54,43	46,21	42,13
Dia 6	Firmeza	249,11	198,27	165,39	149,65
	m _{amostra}	54,53	54,64	50,09	51,60

A modificação da atmosfera interna do fruto, se por um lado poderá reduzir a perda de firmeza do fruto, por outro poderá induzir a formação de compostos acastanhados (melanoidinas) devido ao elevado teor em dióxido de carbono (Ellis, 1959). Por este motivo tornou-se necessário determinar a variação da cor dos morangos, recorrendo-se para este efeito a um colorímetro; as tabelas A20, A21, A22 e A23 apresentam os valores obtidos com o sistema L*a*b* da CIE.

Tabela A20 – Variação das coordenadas de cromaticidade dos morangos sem revestimento e com revestimento de amido durante um período de seis dias

Coordenadas de cromaticidade L*a*b		Ensaio				
		1	2	3	4	5
Sem Revestimento						
Dia 1	L	29,69	28,89	28,92	29,11	29,40
	a	37,36	37,31	37,22	37,07	37,17
	b	16,02	15,45	15,24	14,51	14,04
Dia 3	L	28,48	28,80	29,02	29,20	29,51
	a	34,44	35,32	35,56	35,07	34,33
	b	14,03	14,37	14,62	14,73	15,04
Dia 4	L	28,70	28,98	29,20	29,38	29,22
	a	33,00	32,24	32,11	32,37	32,20
	b	13,49	11,85	11,42	11,36	11,30
Dia 6	L	26,54	27,78	28,12	28,57	28,33
	a	32,52	32,62	32,90	31,73	31,92
	b	10,19	9,43	9,79	9,32	9,47
Revestimento de Amido						
Dia 1	L	30,92	31,22	31,50	31,96	31,94
	a	37,43	37,36	37,08	36,97	36,65
	b	16,82	16,84	16,97	17,24	17,02
Dia 3	L	27,12	27,60	27,89	28,36	28,38
	a	36,22	36,18	36,08	36,12	36,04
	b	12,05	12,51	12,75	13,32	13,17
Dia 4	L	28,24	28,62	28,63	28,65	28,85
	a	35,85	36,13	35,79	36,17	35,36
	b	12,85	13,25	12,99	12,67	12,87
Dia 6	L	28,50	29,15	29,31	29,52	29,91
	a	36,96	36,10	36,06	36,69	36,82
	b	13,16	13,70	13,87	13,91	14,28

Tabela A21 – Variação das coordenadas de cromaticidade dos morangos com revestimento de amido + cálcio e de carragenato, durante um período de seis dias

Coordenadas de cromaticidade L*a*b		Ensaio				
		1	2	3	4	5
Revestimento de Amido + cálcio						
Dia 1	L	29,55	29,73	30,23	30,50	30,77
	a	37,05	36,83	35,96	35,87	35,08
	b	14,76	14,81	14,71	14,77	14,58
Dia 3	L	26,61	27,36	28,06	28,38	28,26
	a	35,87	35,20	35,29	35,25	35,37
	b	11,92	12,21	12,94	13,17	12,98
Dia 4	L	28,84	29,42	29,81	29,95	30,01
	a	36,74	36,50	36,72	36,78	36,74
	b	14,14	13,33	12,71	13,21	12,36
Dia 6	L	28,30	28,67	29,12	29,38	29,68
	a	32,42	33,87	33,22	33,78	32,80
	b	12,90	13,15	13,79	14,07	14,31
Revestimento de Carragenato						
Dia 1	L	28,22	29,41	29,89	29,74	29,96
	a	36,88	35,96	34,77	36,39	35,86
	b	15,61	15,09	14,36	14,38	14,61
Dia 3	L	29,10	29,41	29,97	30,23	30,25
	a	35,78	37,79	35,59	35,52	35,25
	b	13,69	13,91	14,46	14,53	14,27
Dia 4	L	27,95	28,16	28,49	28,87	29,05
	a	35,41	35,41	35,20	35,06	35,13
	b	12,42	12,55	12,70	12,98	13,18
Dia 6	L	26,67	27,26	27,87	28,38	28,66
	a	33,93	34,55	33,40	32,76	33,44
	b	12,30	12,16	11,40	11,35	12,28

Tabela A22 – Variação das coordenadas de cromaticidade dos morangos com revestimento de carragenato + cálcio e de quitosano, durante um período de seis dias

Coordenadas de cromaticidade L*a*b		Ensaio				
		1	2	3	4	5
Revestimento de Carragenato + cálcio						
Dia 1	L	30,91	31,56	31,52	31,33	31,85
	a	37,26	37,54	37,19	36,63	36,63
	b	17,06	18,03	17,52	16,91	17,81
Dia 3	L	27,62	27,89	28,12	28,34	28,47
	a	37,18	37,18	37,01	36,11	36,47
	b	13,08	13,23	13,41	13,07	13,45
Dia 4	L	27,81	27,99	28,30	28,47	28,53
	a	35,92	35,94	35,98	36,05	35,71
	b	12,23	11,99	12,46	12,72	12,53
Dia 6	L	28,19	28,81	28,97	29,58	29,74
	a	32,99	34,77	33,09	33,13	33,92
	b	13,02	12,02	10,90	11,37	12,09
Revestimento de Quitosano						
Dia 1	L	30,35	29,97	30,44	30,50	30,75
	a	36,00	36,21	36,07	36,41	35,76
	b	15,66	15,40	15,73	15,96	15,74
Dia 3	L	28,92	29,14	29,48	29,75	29,92
	a	36,50	36,50	36,50	36,47	36,49
	b	13,76	13,94	14,22	14,50	14,63
Dia 4	L	27,13	28,06	27,72	28,24	28,71
	a	36,78	36,69	36,62	36,16	36,39
	b	8,85	8,51	8,61	9,17	9,53
Dia 6	L	28,06	28,57	28,86	29,28	29,48
	a	32,78	32,66	33,26	33,69	33,70
	b	13,23	13,42	13,75	13,68	14,12

Tabela A23 – Variação das coordenadas de cromaticidade dos morangos com revestimento de quitosano + cálcio, durante um período de seis dias

Coordenadas de cromaticidade L*a*b		Ensaio				
		1	2	3	4	5
Dia 1	L	30,13	30,89	31,45	31,77	32,14
	a	36,42	36,31	36,30	35,94	35,45
	b	15,54	16,33	16,77	16,95	16,76
Dia 3	L	28,27	28,12	28,48	28,71	28,91
	a	36,12	35,98	36,29	36,33	36,16
	b	13,37	13,11	13,79	14,07	14,06
Dia 4	L	28,20	28,45	28,96	29,21	29,27
	a	35,42	35,40	35,58	35,60	35,49
	b	12,51	12,48	13,04	13,25	13,28
Dia 6	L	28,66	29,11	29,64	30,27	30,91
	a	37,00	36,84	36,66	36,11	36,45
	b	13,13	13,48	13,95	14,42	14,75

A tabela seguinte apresenta a variação do teor em sólidos solúveis dos morangos, com e sem revestimento, durante o seu tempo de prateleira.

Tabela A24 – Variação do teor em sólidos solúveis dos morangos revestidos com soluções de amido, carragenato e quitosano e sem revestimento durante um período de seis dias

Tempo de prateleira (dia)	Sólidos solúveis (% Brix)						
	Controlo	A.5	A.5 + Cálcio	C.11	C.11 + Cálcio	Q.2	Q.2 + Cálcio
0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
1	8,1	7,9	8,0	7,6	7,7	8,1	8,1
3	7,7	7,4	7,5	7,3	7,5	8,1	8,2
5	7,2	7,5	7,4	7,7	7,5	7,5	8,0

6	7,3	7,4	7,7	7,7	7,4	7,5	7,9
----------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Tabela A25 – Massa de amostras de morangos revestidos com soluções de amido, carragenato e quitosano e sem revestimento durante um período de seis dias

Tempo de prateleira (dia)	Massa (g)						
	Controlo	A.5	A.5 + Cálcio	C.11	C.11 + Cálcio	Q.2	Q.2 + Cálcio
0	202,68	199,96	196,3	200,10	199,17	198,49	197,67
1	201,32	198,71	194,67	198,55	198,34	196,89	196,02
2	199,40	196,82	192,19	196,51	196,67	194,97	195,00
3	197,71	195,30	190,83	195,06	195,20	193,33	193,66
4	196,40	194,30	189,73	194,14	194,40	192,05	192,62
6	194,54	192,63	187,82	192,78	192,69	190,26	190,52

A.2.6 – Análises microbiológicas

Tabela A26 – Variação do número de unidades formadoras de colónias (UFC) com o tempo de prateleira dos morangos sem revestimento, com revestimento de amido e revestimento de amido + cálcio

		Contagem UFC			
		10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}
Sem revestimento					
Dia 0	1	>300	9	1	0
	2	>300	8	1	0
Dia 2	1	>300	41	3	0
	2	>300	42	3	0
Dia 4	1	>300	52	10	0
	2	>300	63	9	0
Dia 6	1	>300	210	12	1
	2	>300	131	8	0
Revestimento de Amido					
Dia 2	1	>300	40	3	0
	2	>300	38	4	0
Dia 4	1	>300	34	5	1
	2	>300	68	4	0
Dia 6	1	>300	189	32	3
	2	>300	263	16	0
Revestimento de Amido + cálcio					
Dia 2	1	>300	18	1	0
	2	>300	10	0	0
Dia 4	1	>300	81	11	0
	2	>300	93	8	0
Dia 6	1	>300	80	15	1
	2	>300	101	5	0

Tabela A27 – Variação do número de unidades formadoras de colónias (UFC) com o tempo de prateleira dos morangos com revestimento de carragenato, de carragenato + cálcio, de quitosano e de quitosano + cálcio

		Contagem UFC			
		10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}
Revestimento de Carragenato					
Dia 2	1	>300	48	8	0
	2	>300	56	10	0
Dia 4	1	>300	81	6	0
	2	>300	61	6	0
Dia 6	1	>300	252	22	6
	2	>300	>300	13	2
Revestimento de Carragenato + cálcio					
Dia 2	1	>300	35	2	0
	2	>300	35	3	0
Dia 4	1	>300	82	6	0
	2	>300	49	2	0
Dia 6	1	>300	72	7	1
	2	>300	86	6	0
Revestimento de Quitosano					
Dia 2	1	>300	18	0	0
	2	>300	10	1	0
Dia 4	1	>300	20	3	0
	2	>300	31	2	0
Dia 6	1	>300	72	8	2
	2	>300	61	5	0
Revestimento de Quitosano + cálcio					
Dia 2	1	>300	15	1	0
	2	>300	20	1	0
Dia 4	1	>300	24	2	0
	2	>300	18	3	0



Dia 6	1	83	25	2	2
	2	>300	39	4	0



A.3 – Exemplo de cálculo

A.3.1 – Método dos mínimos quadrados

Apresenta-se em seguida um exemplo do ajuste dos dados experimentais a uma recta utilizando o método dos mínimos quadrados. Considerar-se-ão para este efeito os dados obtidos na determinação dos valores de ângulo de contacto (θ) da formamida, bromonaftaleno, água e tolueno (apêndice A.2.1) e respectivos valores de tensão superficial do líquido (γ_L), necessários para a determinação da tensão superficial crítica em morango.

1 – Distribuição dos dados

Para verificar se é possível efectuar uma regressão linear a este conjunto de dados é necessário determinar se os dados seguem uma distribuição normal. Para este efeito, foi utilizado o programa SPSS efectuando-se o teste de normalidade de Shapiro-Wilk, sendo os resultados obtidos os seguintes:

Teste de hipóteses:

H_0 : A distribuição do $\cos\theta$ é normal.

H_a : A distribuição do $\cos\theta$ não é normal.

A28 - Teste de normalidade Shapiro-Wilk aos dados de co-seno do ângulo de contacto da formamida, água, bromonaftaleno e tolueno

Composto	Teste de Shapiro-Wilk		
	Estatística	df	Sig.
Formamida	0,927	20	0,135
Água	0,889	20	0,026
Bromonaftaleno	0,957	20	0,481
Tolueno	0,927	20	0,133

Como Sig. > 0,05 para a formamida, bromonaftaleno e tolueno temos evidência estatística que não nos permite rejeitar a hipótese nula (H_0). Contudo, no caso da água o

valor de Sig. é inferior a 0,05 indicando que há evidência estatística que permite rejeitar a hipótese nula.

Se o valor em módulo do quociente (simetria/erro padrão) for inferior a 1,96 podemos afirmar que os desvio à normalidade não é muito grande, facto que se verifica para a água.

Tabela A29 – Valores para a média, intervalo de confiança, mediana, desvio padrão, simetria e curtose obtidos para o co-seno do ângulo de contacto da formamida, água, bromonaftaleno e tolueno

Composto		Estatística	Erro padrão
Formamida	Média		0,2683
	Intervalo de confiança (95%)	Limite inferior	0,2362
		Limite superior	0,3005
	Mediana		0,2773
	Desvio padrão		0,0687
	Simetria		0,3070
	Curtose		-0,7210
Água	Média		0,1094
	Intervalo de confiança a 95%	Limite inferior	0,0753
		Limite superior	0,1434
	Mediana		0,1089
	Desvio padrão		0,0728
	Simetria		0,1520
	Curtose		-1,6190
Bromonaftleno	Média		0,5165
	Intervalo de confiança a 95%	Limite inferior	0,4852
		Limite superior	0,5478
	Mediana		0,5008
	Desvio padrão		0,0669
	Simetria		0,3490
	Curtose		-0,8270
Tolueno	Média		0,8704
	Intervalo de confiança a 95%	Limite inferior	0,8700
		Limite superior	0,8708

Mediana	0,8704	-
Desvio padrão	0,0009	-
Simetria	0,9700	0,5120
Curtose	1,2370	0,9920

2 – Determinação da recta que melhor se ajusta aos pontos experimentais

No tratamento que se segue γ_L corresponderá a x e $\cos\theta$ corresponderá a y .
Assumindo um comportamento linear da relação $\cos\theta = f(\gamma_L)$, tem-se:

$$y = ax + b \quad [\text{A-1}]$$

em que:

$$a = \frac{n \sum_i x_i y_i - \sum_i x_i \sum_i y_i}{n \sum_i x_i^2 - \left(\sum_i x_i \right)^2} \Leftrightarrow a = \frac{80 \cdot 1417,8095 - 4038,0000 \cdot 35,2912}{80 \cdot 224392,6000 - 4038,0000^2} \Leftrightarrow a = -0,0177 \quad [\text{A-2}]$$

e

$$b = \bar{y} - a\bar{x} = \frac{\sum_i y_i}{n} - a \frac{\sum_i x_i}{n} \Leftrightarrow b = \frac{35,2912}{80} - (-0,0177) \cdot \frac{4038,0000}{80} \Leftrightarrow b = 1,3329 \quad [\text{A-3}]$$

Os valores a e b acima referidos correspondem aos parâmetros da equação de regressão que minimiza as diferenças entre os valores y obtidos experimentalmente e os valores y estimados, pela regressão. Por substituição dos valores tem-se:

$$y = -0,0177 \cdot x + 1,3329 \quad [\text{A-4}]$$

3 – Cálculo dos erros associados à ordenada na origem e ao declive da recta obtida

A equação da recta escreve-se, contemplando os erros, da seguinte forma:

$$y = (a \pm t \cdot s_a) \cdot x + (b \pm t \cdot s_b) \quad [\text{A-5}]$$

em que:

$$s_a^2 = \frac{s_{y/x}^2}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2} = \frac{ns_{y/x}^2}{n \sum_i x_i^2 - \left(\sum_i x_i \right)^2} \quad [\text{A-6}]$$

$$s_b^2 = \frac{s_{y/x}^2 \sum_i x_i^2}{n \sum_i (x_i - \bar{x})^2} = \frac{ns_{y/x}^2 \sum_i x_i^2}{n \sum_i x_i^2 - \left(\sum_i x_i \right)^2} \quad [\text{A-7}]$$

t é um factor obtido a partir de tabelas de distribuição t de student para um grau de liberdade $n-2$. Sendo neste caso $n = 80$ (nº de compostos), tem-se um grau de liberdade igual a 78. Para um nível de confiança de 95 %, (ou seja, $\alpha = 0,05$), obtém-se $t = 1,993$. O factor $s_{y/x}$ necessário para calcular s_a e s_b é dado por:

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}} \quad [\text{A-8}]$$

$$\hat{y} = -0,0177 \cdot x + 1,3329 \quad [\text{A-9}]$$

Obtêm-se, então, os seguintes valores:

$$s_{y/x} = 0,0760$$

$$s_a = 0,0005$$

$$s_b = 0,0008$$

Substituindo na equação da recta, tem-se, então:

$$\begin{aligned} y &= (a \pm t \cdot s_a) \cdot x + (b \pm t \cdot s_b) \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow y &= [-0,0177 \pm (1,668 \cdot 0,0005)] \cdot x + [1,3329 \pm (1,668 \cdot 0,0008)] \Leftrightarrow \quad [\text{A-10}] \\ \Leftrightarrow y &= (-0,0177 \pm 0,0009) \cdot x + (1,3387 \pm 0,0013) \end{aligned}$$

4 – Cálculo do coeficiente de determinação (R^2) e de correlação (R)

A qualidade do ajuste é avaliada através do coeficiente de determinação, sendo a equação que permite obter este coeficiente a seguinte:

$$R^2 = \frac{\sum_i (\hat{y} - \bar{y})^2}{\sum_i (y - \bar{y})^2} \quad [\text{A-11}]$$

Para o caso em estudo pode substituir-se na equação anterior obtendo-se

$$R^2 = \frac{6,2719}{6,6891} \Leftrightarrow R^2 = 0,9376 \quad \text{o que implica} \quad R = 0,9683$$

A.3.2 – Cálculo do coeficiente de espalhamento, de adesão e coesão

A título de exemplo, considere-se os valores de tensão superficial do líquido e de ângulo de contacto em morango, obtidos para a solução de amido A.1.

1 – Transformação dos dados

O cálculo do coeficiente de espalhamento (W_e), do coeficiente de adesão (W_a) e do coeficiente de coesão (W_c) é feito por substituição nas equações seguintes.

$$W_{ei} = \gamma_{Li} \cdot (\cos \theta_i - 1) \quad [A-12]$$

$$W_{ai} = \gamma_{Li} \cdot (\cos \theta_i + 1) \quad [A-13]$$

$$W_{ci} = 2 \cdot \gamma_{Li} \quad [A-14]$$

2 – Distribuição dos dados

Depois da transformação dos dados tem que se verificar a distribuição dos dados. Tal como anteriormente, foi utilizado o programa SPSS efectuando-se o teste de normalidade de Shapiro-Wilk, sendo os resultados obtidos os seguintes:

Teste de hipóteses:

H_0 : A distribuição do coeficiente i é normal.

H_a : A distribuição do coeficiente i não é normal.

Tabela A30 - Teste de normalidade Shapiro-Wilk efectuado ao W_e , W_a e W_c do revestimento de amido A.1

Composto	Teste de Shapiro-Wilk		
	Estatística	Grau de liberdade	Nível de significância
W_e	0,919	20	0,096
W_a	0,927	20	0,138
W_c	0,971	20	0,781

Como $\text{Sig.} > 0,05$ para o coeficiente de espalhamento, de adesão e coesão temos evidência estatística que não nos permite rejeitar a hipótese nula (H_0).

3 – Cálculo do coeficiente de espalhamento, de adesão e coesão

Considerando as vinte determinações efectuadas para cada um destes parâmetros, tem-se um grau de liberdade igual a 18. Para um nível de confiança de 95 %, (ou seja, $\alpha = 0,05$), obtém-se $t = 2,101$. A equação que permite calcular o valor médio da variável e o respectivo intervalo de confiança, escreve-se genericamente da seguinte forma,

$$\bar{W}_e = \frac{\sum_{i=1}^{20} \gamma_{Li} \cdot (\cos \theta_i - 1)}{20} \pm \frac{2,101}{\sqrt{20}} \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{20} (W_{ei} - \bar{W}_e)^2}{20-1}} \quad [\text{A-15}]$$

substituindo pelos valores calculados no ponto anterior

$$\bar{W}_e = -53,88 \pm 2,41 \text{ mN/m}$$

De forma similar ao coeficiente de espalhamento o cálculo do coeficiente de adesão é feito por substituição na seguinte equação,

$$\bar{W}_a = \frac{\sum_{i=1}^{20} \gamma_{Li} \cdot (\cos \theta_i + 1)}{20} \pm \frac{2,101}{\sqrt{20}} \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{20} (W_{ai} - \bar{W}_a)^2}{20-1}} \quad [\text{A-16}]$$

obtendo-se,

$$\bar{W}_a = 48,51 \pm 2,49 \text{ mN/m}$$

Por último o valor médio do coeficiente de coesão e o respectivo intervalo de confiança é dado por

$$\bar{W}_c = \frac{\sum_{i=1}^{20} 2 \cdot \gamma_{Li}}{20} \pm \frac{2,101}{\sqrt{20}} \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{20} (W_{ci} - \bar{W}_c)^2}{20-1}} \quad [\text{A-17}]$$

obtendo-se,

$$\bar{W}_c = 102,39 \pm 0,26 \text{ mN/m}$$

4 – Comparação de dados

Foi utilizado o programa SPSS aquando da comparação do coeficiente de espalhamento (W_e), do coeficiente de adesão (W_a) e do coeficiente de coesão (W_c) das soluções desenvolvidas. Os testes efectuados foram no caso do amido e do carragenato a ANOVA One Way, para o quitosano foi utilizado o teste t para amostras independentes. Para realizar estes testes é necessário verificar dois pressupostos: a normalidade da distribuição e a homogeneidade das variâncias. A determinação do primeiro pressuposto já foi explicada no ponto anterior, pelo que se avançará directamente para a homocedasticidade. Neste exemplo de cálculo considere-se os dados referentes às soluções de amido.

Homocedasticidade – teste de Levene

Teste de hipóteses:

H_0 : Há homogeneidade de variâncias.

H_a : Não há homogeneidade de variâncias.

Tabela A31 - Teste de homogeneidade de variâncias efectuado ao W_e , W_a e W_c das soluções de amido (95% de confiança)

Composto	Teste de Levene			
	Estatística	Grau de liberdade 1	Grau de liberdade 2	Nível de significância
W_e	2,778	5	111	0,021
W_a	7,664	5	111	0,000
W_c	2,492	5	111	0,035

Verifica-se em todos os casos que o nível de significância é inferior a 0,05, havendo evidência estatística que nos permite rejeitar H_0 . No entanto, segundo Everitt (1996), o teste F é robusto a violações da homocedasticidade quando o número de



observações em cada grupo é igual ou aproximadamente igual a $n_{\text{maior}}/n_{\text{menor}} < 1,5$, esta condição é verificada para os três coeficientes em questão.

Só agora se poderá proceder à One Way ANOVA ou ao teste t para amostras independentes, cujos resultados se apresentam na secção 3.



A.3.4 – Cálculo da permeabilidade

A permeabilidade é calculada utilizando a equação 4 apresentada no capítulo 1. Para o exemplo de cálculo considere-se os valores obtidos aquando da determinação da permeabilidade ao oxigénio dos filmes de amido (apêndice A.2.3).

1 – Área de transferência

A área de transferência de gás é dada pela equação 18

$$A = \pi \cdot r^2 \quad [\text{A-18}]$$

Por substituição

$$A = \pi \cdot (3,75E-2)^2 \Leftrightarrow A = 4,39E-3 \text{ m}^2$$

2 – Espessura do filme

Deve considerar-se o valor médio das dez medições efectuadas para cada filme no cálculo da permeabilidade.

$$\bar{X}_{\text{amido}} = \frac{\sum_{i=1}^{10} X_i}{10} \Leftrightarrow \bar{X}_{\text{amido}} = 1,1E-4 \text{ m}$$

3 – Diferencial de pressão parcial de gás (Δp)

Para este cálculo é necessário conhecer a fracção molar do oxigénio na câmara superior. Assumindo que a concentração de oxigénio na câmara superior é aproximadamente igual à da corrente de saída e considerando a base de cálculo 1 m³ de mistura, obtém-se,

$$n_{O_2} = \frac{C_{\text{electrodo}}}{PM_{O_2}} \Leftrightarrow n_{O_2} = \frac{0,66}{31,9980} \Leftrightarrow n_{O_2} = 2,0626E-2 \text{ mol}$$

Para converter o volume de mistura em mol é necessário conhecer o volume ocupado por um mol. Sendo a temperatura igual a 293,15 K e a pressão igual a 1,0132E5 Pa, e aproximando o comportamento dos gases em estudo ao de um gás ideal, obtém-se



$$\frac{V}{n} = \frac{R \cdot T}{P} \Leftrightarrow \frac{V}{n} = \frac{8,31441 \cdot 293,1500}{1,0132E5} \Leftrightarrow \frac{V}{n} = 2,4055E-2 \text{ m}^3 / \text{mol}$$

Então num metro cúbico de mistura gasosa existem 41,5714 mol, por substituição

$$x_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_{total}} \Leftrightarrow x_{O_2} = \frac{2,0626E-2}{41,5714} \Leftrightarrow x_{O_2} = 4,9610E-4$$

Então o diferencial de pressões será igual a

$$\Delta p = (1 - x_{O_2}) \cdot P_{atm} \Leftrightarrow \Delta p = (1 - 4,9610E-4) \cdot 1,0132E5 \Leftrightarrow \Delta p = 1,0127E5$$

4 – Quantidade de gás permeado por unidade de tempo

Antes de cada ensaio foi determinado o caudal de entrada de azoto, sendo no caso do primeiro ensaio igual a

$$\overline{Caudal}_{entrada} = \frac{\sum_{i=1}^5 Caudal_i}{5} \Leftrightarrow \overline{Caudal}_{entrada} = 10,75 \text{ cm}^3 / \text{min} \Leftrightarrow$$

$$\overline{Caudal}_{entrada} = 0,1792 \text{ cm}^3 / \text{s}$$

Assumindo que o caudal de entrada da câmara superior é aproximadamente igual ao de saída, tem-se

$$\frac{Q_{O_2}}{t} = \overline{Caudal}_{entrada} \cdot C_{O_2 \text{ electrodo}} \Leftrightarrow \frac{Q_{O_2}}{t} = 0,1792 \cdot 0,66E-6 \Leftrightarrow$$

$$\frac{Q_{O_2}}{t} = 0,1183E-6 \text{ g/s}$$

Finalmente,

$$P = \frac{Q \cdot X}{t \cdot A \cdot \Delta p} \Leftrightarrow P = \frac{0,1183E-6 \cdot 1,1E-4}{4,39E-3 \cdot 1,0127E5} \Leftrightarrow P = 2,93E-14 \text{ g} \cdot \text{m} / (\text{Pa} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^2)$$

Ou então,

$$P = 22,00E-12 \text{ cm}^3 \cdot \text{m} / (\text{Pa} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^2)$$