

UTILIZAÇÃO DE BIOFILMES NO REVESTIMENTO DE FRUTOS
TROPICAIS

GUSTAVO VERÇOSA DE LIMA ALVES

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

DEZEMBRO DE 2010

UTILIZAÇÃO DE BIOFILMES NO REVESTIMENTO DE FRUTOS TROPICAIS

GUSTAVO VERÇOSA DE LIMA ALVES

“Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciências Naturais do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Ciências Naturais.”

Orientador: Marcelo Gomes da Silva
Co-orientador: Walter Ruggeri Waldman

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO
CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

DEZEMBRO DE 2010

UTILIZAÇÃO DE BIOFILMES NO REVESTIMENTO DE FRUTOS TROPICAIS

GUSTAVO VERÇOSA DE LIMA ALVES

“Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciências Naturais do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Ciências Naturais.”

Aprovado em 15 de Dezembro de 2010

Comissão Examinadora:

Prof.^a Ana Paula Lemes – (Doutora, Química) – UNIFESP

Prof. Roberto Weidder de Assis Franco – (Doutor, Física) – UENF

Prof.^a Maria Priscila Pessanha de Castro – (Doutora, Física) – UENF

Prof. Walter Ruggeri Waldman – (Doutor, Química) – UFSCAR
(Co-Orientador)

Prof. Marcelo Gomes da Silva – (Doutor, Física) - UENF
(Orientador)

A minha esposa Renata, aos meus pais, Amália e
Celestino, meus irmãos Gabriel e Lorena e a
minha Tia Vânia.

AGRADECIMENTOS

A Deus por me permitir viver cada dia de minha vida;

A minha esposa Renata por sua cumplicidade e amizade, quem deu novo sentido a minha vida, pela sua paciência e companhia nos momentos mais difíceis dessa etapa;

A minha mãe, razão da minha vida, pela singular dedicação aos seus filhos, pelos seus conselhos e incondicional amor. Por sempre acreditar que eu poderia chegar até aqui. Meu exemplo de vida;

Ao meu Pai, a quem devo boa parte do que sou hoje, por ensinar-me a sonhar e a ser um homem bom, um homem do bem. Por sempre ter sido irmão, amigo, companheiro, fã, ídolo e herói, antes mesmo de ser pai. De quem sinto muita falta;

A minha tia Vânia, por me ensinar a ter determinação e nunca desistir. Por toda sua contribuição na minha educação e formação;

Aos meus irmãos Gabriel, amigo e companheiro, por muito me ensinar a cada dia e Leca, importante companhia nesta etapa da vida, por todo seu amor e carinho;

Ao amigo e orientador, Professor Marcelo Gomes, pela oportunidade de trabalho, por todos seus conselhos e por me incentivar a chegar até aqui. Por ser exemplo de ser humano e profissional, e novamente, pelos paternos e merecidos puxões de orelha;

Ao Professor Walter Waldmann, pela sua incrível e contagiante motivação, por sua singular paciência para ensinar, quem aprendi a admirar em pouquíssimo tempo;

Ao Professor Jurandi Gonçalves, Karine, Palloma e demais colegas do LMGV e LCQUI, pela parceria e cumplicidade durante a realização deste trabalho;

Ao Professor Marcelo Sthel, por sempre me incentivar com seu eterno bom humor;

Aos Professores Roberto Franco e Priscila, pela amizade e companheirismo dentro e fora da sala de aula;

A Professora Ana Paula Lemes por sua importante colaboração que muito acrescentou a este trabalho;

Ao secretário do Programa de Pós Graduação em Ciências Naturais Edson Terra por sua enorme boa vontade e disposição;

As tias Carminha e Fátima e tio Paulo, por se fazerem presentes nos momentos mais importantes da minha vida, pelos valiosos conselhos;

Aos amigos da Escola de Evangelização Santo André, “pois sei que um dia, se preciso for, dão sua vida por mim.”

A Néa, Rodrigo e Roberta, pelo carinho e afetividade, pela companhia nos momentos em que a saudade de casa mais apertava;

Aos verdadeiros amigos conquistados, literalmente, dentro das quatro linhas da universidade, Chico, Rodolfo e Miltinho (é ruim!). Thiago (Cumpadi), Erick Gordinho, Belo, Jefferson e Fayad. Flávio, Wellington, Ju e Luisa; e Guilherme, por muito me ajudarem tanto na vida pessoal e quanto na vida acadêmica;

Ao técnico “são” Luiz, por estar sempre disposto a ajudar;

Aos amigos de longas datas, Carlinhos, Manu, Jeff, Marquinhos, Eric Körber, Vivian, Reinaldo, Grazi, Bruno Afonso e Dani, por estarem sempre presentes;

A família Abreu, pela amizade e apoio, carinho e acolhida.

Aos amigos Wily (a quem também dedico este trabalho, pois sem sua ajuda, nada disso teria sido possível), Tati e Fabrício por se fazerem presentes em todas as horas, não só como amigos, e sim como verdadeiros irmãos.

A todos que contribuíram direta e indiretamente para o cumprimento de mais esta importante etapa na minha vida.

“Somos o que fazemos para mudar o que fomos.”

(Guilherme de Sá em Velhos Outonos)

ÍNDICE

Lista de figuras.	xi
Lista de tabelas.	xiii
Resumo.	xiv
Abstract.	xv
CAPÍTULO I	
1. Introdução.	1
CAPÍTULO II	
2. Revisão bibliográfica	7
2.1 <i>Fotoacústica.</i>	7
2.2 <i>Frutos</i>	9
2.2.1 <i>Mamão.</i>	9
2.2.2 <i>Maracujá amarelo.</i>	12
2.3 <i>Revestimentos comestíveis.</i>	13
2.3.1 <i>Biomateriais.</i>	13
2.3.2 <i>Quitosana.</i>	13
2.3.3 <i>Propriedades da quitosana.</i>	15
2.3.4 <i>Aplicações da quitosana como biomaterial.</i>	16
CAPÍTULO III	
3. Materiais e métodos	18
3.1 <i>Amostras vegetais.</i>	18
3.2 <i>Medidas de etileno e gás carbônico</i>	19
3.3 <i>Revestimento de quitosana</i>	22
3.4 <i>Medidas massa.</i>	22
3.5 <i>Medidas de firmeza da polpa.</i>	22
3.6 <i>Determinação da coloração da casca.</i>	23

CAPÍTULO IV

4. Resultados e discussões 24

4.1 Influência da quitosana sobre as características físico-químicas do mamão 'Golden', acompanhando as emissões de etileno e gás carbônico. 24

4.2 Influência da atmosfera modificada com oxigênio sobre mamões 'Golden' com e sem revestimento de quitosana. 32

4.3 Influência do revestimento de quitosana sobre a emissão de gases do maracujá amarelo 36

CAPÍTULO V

5. Conclusões 40

CAPÍTULO VI

6. Referências 41

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO I

Figura 1.1: Produtos processados prontos para comercialização 3

CAPÍTULO II

Figura 2.1.1: Fotofone de Bell. Radiação modulada pelo som. 7

Figura 2.1.2: Espectrômetro fotoacústico: Laser e célula fotoacústica 8

Figura: 2.1.3: Relaxação de elétrons excitados. A maior parte ocorre de maneira não radiativa. 9

Figura 2.2.1.1: Mamoeiro repleto de frutos. 10

Figura 2.2.2.1: Maracujazeiros em produção. 12

Figura 2.3.2.1: Estrutura molecular dos segmentos da desacetilação. 14

CAPÍTULO III

Figura 3.1.1: Amostras de mamões utilizados no experimento. 18

Figura 3.1.2: Amostras de maracujás utilizados no experimento 18

Figura 3.2.1: Esquema da célula fotoacústica 19

Figura 3.2.2: Espectro de absorção de C_2H_4 sobreposto ao de emissão de CO_2 . . . 20

Figura 3.2.3: Esquema interno do URAS 14. 21

Figura 3.2.4: Montagem experimental usado para monitorar a emissão de etileno e de CO_2 21

Figura 3.6.1: Demonstrativo dos pontos de perfuração para o teste de firmeza. . . . 23

Figura 3.7.1: Esquema representativo do espaço de cor CIALAB. 23

CAPÍTULO IV

Figura 4.1.1: Emissão de etileno dos mamões revestidos e controle durante os dias de experimento.	25
Figura 4.1.2: Emissão de gás carbônico dos mamões revestidos e controle durante os dias de experimento.	26
Figura 4.1.3: Porcentagem de massa em relação da massa do primeiro dia. . .	28
Figura 4.1.4: Variação dos parâmetros de coloração para os frutos revestidos e controle durante o experimento.	29
Figura 4.1.5: Firmeza da polpa dos frutos do grupo controle e revestidos durante os dias de experimento.	31
Figura 4.2.1: Emissão de etileno dos grupos I e III durante os dias de experimento.	33
Figura 4.2.2: Emissão de etileno dos grupos II e IV durante os dias de experimento.	33
Figura 4.2.3: Emissão de gás carbônico dos grupos I e III durante os dias de experimento.	35
Figura 4.2.4: Emissão de gás carbônico dos grupos II e IV durante os dias de experimento.	35
Figura 4.3.1: Emissão de etileno dos grupos de maracujá durante os dias de experimento.	37
Figura 4.3.2: Emissão de gás carbônico dos grupos de maracujá durante os dias de experimento.	38

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO I

Tabela 1.1: Produção de frutas no Brasil.	1
Tabela 1.2 – Comparação de permeabilidade entre polímeros sintéticos e filmes comestíveis.	4

CAPÍTULO II

Tabela 2.2.1.1: Ranking de produção e exportação de mamão de 1993 à 2005. .	11
---	----

CAPÍTULO IV

Tabela 4.1.1 – Grupos de amostras de mamão ‘golden’.	24
Tabela 4.1.2: Comparação dos mamões revestidos e controle.	30
Tabela 4.2.1: Grupos de mamão ‘golden’ armazenado sob atmosfera controlada.	32
Tabela 4.3.1 – Grupos de amostras de maracujá amarelo.	36
Tabela 4.3.2: Comparação entre maracujás revestidos e controle.	39

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do CCT / UENF

08/2011

Alves, Gustavo Verçosa de Lima

Utilização de biofilmes no revestimento de frutos tropicais/ Gustavo Verçosa de Lima Alves. – Campos dos Goytacazes, 2010.

xiv, 46 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais) --Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Ciências Físicas. Campos dos Goytacazes, 2010.

Orientador: Marcelo Gomes da Silva.

Co-orientador: Walter Ruggeri Waldman.

Área de concentração: Física e Química do Meio Ambiente.

Bibliografia: f. 41-46.

1. Espectroscopia fotoacústica 2. Quitosana 3. Revestimentos comestíveis 4. Pós colheita 5. *Carica papaya* L. I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Ciências Físicas II. Título.

CDD 535.84

Resumo

O uso de revestimentos comestíveis em estudos de pós-colheita pode ser uma opção bastante viável na tentativa de aumentar o tempo de vida de prateleira de frutos tropicais, garantindo a qualidade necessária para atingir o mercado mundial. O monitoramento de gases relacionados ao amadurecimento de frutos tem auxiliado no entendimento dos processos que envolvem o período pós-colheita. O gás carbônico (CO_2), por estar relacionado ao processo respiratório, e o etileno (C_2H_4), por ser o único hormônio gasoso ligado ao amadurecimento, são gases de extrema importância no estudo da pós-colheita dos frutos. Ao atingirem o maior estágio de amadurecimento, os chamados frutos climatéricos têm suas taxas de CO_2 e de emissão de C_2H_4 aumentadas, seguidas de um máximo e posteriormente por uma diminuição indicando o período de senescência ou apodrecimento. Este máximo na emissão de CO_2 e C_2H_4 é chamado de pico climatérico. A detecção em tempo real utilizando a espectroscopia fotoacústica como técnica de monitoramento permite um melhor entendimento dos processos fisiológicos que ocorrem em frutos, como confirmado neste trabalho para frutos de mamão e maracujá revestidos por um biofilme base de quitosana (1,6%wt em solução aquosa com pH levemente ácido). Um espectrômetro fotoacústico acoplado a um laser de CO_2 foi utilizado para as medidas de etileno que foram excitadas com as transições 10P12 ($951,192\text{ cm}^{-1}$) e 10P14 ($949,479\text{ cm}^{-1}$). Devido o alto coeficiente de absorção para a linha 10P14, concentrações de partes por bilhão (ppb) podem ser detectadas. Para complementar essas medidas, as mesmas amostras foram avaliadas quanto à perda de massa, evolução colorimétrica e firmeza da polpa. Os resultados mostraram que a presença do biofilme tendeu a reduzir a emissão de C_2H_4 e de CO_2 , bem como a perda de massa, desacelerando o processo de amadurecimento dos frutos analisados durante o período de pós-colheita. Adicionalmente a esses estudos com o biofilme, foi avaliado o amadurecimento de mamões em ambientes com atmosfera modificada (fluxo de 1L/h de 99,8% de O_2). A atmosfera rica em Oxigênio (O_2) acelerou o processo de amadurecimento dos frutos não revestidos com quitosana, o que não ocorreu com os frutos revestidos, indicando assim que a quitosana funciona como barreira a passagem de gases, principalmente o oxigênio.

Abstract

The use of edible coating in postharvest could be a feasible option for increasing the shelflife of tropical fruits, keeping the quality of the fruit to reach worldwide market. A typical procedure used to obtain information about the ripening stage in fruit is the quantification of the released gases that are related to this process. Both carbon dioxide (CO_2), owing to the fact that it is related to the fruit respiration, and ethylene (C_2H_4), hormone gas that triggers the ripening process, play a important role in the study of ripening process over the postharvest. Reaching the highest stage of ripening, the so-called climateric fruit is characterized by an increase of the emission rates of ethylene and carbon dioxide that achieve a maximum followed by a decrease. This maximum is known as climateric peak. After the climateric peak, senescence and decay are observed. One of the advantages provided by photoacoustic spectroscopy is the real time detection that allows a better understanding of physiological processes in fruits, as stated in this work for papaya and passion fruit coated with a biofilm of chitosan (1.6 wt% aqueous solution with pH slightly acid). A photoacoustic spectrometer coupled to a carbon dioxide laser was used for ethylene measurements. The molecules of ethylene were excited with the transition lines 10P12 (951.192 cm^{-1}) and 10P14 (949.479 cm^{-1}) of the CO_2 laser. Due to the high absorption coefficient for the 10P14 line, concentrations of parts per billion (ppb) can be detected. In order to complement these measurements, the mass loss, colorimetric evolution and firmness of the same samples were evaluated. The results showed that the presence of biofilm tended to reduce the ethylene and carbon dioxide emissions, as well weight loss, decelerating the ripening process of fruits during postharvest. Additionally, the papaya ripening stored in modified atmosphere (flow rate of 1L / h to 99.8% O_2) was studied. The atmosphere rich in Oxygen (O_2) accelerated the ripening process in chitosan uncoated fruit. On the other hand, the chitosan coated fruits did not undergo change during the ripening process, suggesting that the film acted as a gas barrier for the diffusion, mainly for oxygen.

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

O setor agrícola brasileiro é um dos mais dinâmicos em termos de crescimento, contribuindo decisivamente para um melhor desempenho da balança comercial do país. Destaque para fruticultura, que vem aumentando o volume de exportação, a qualidade dos produtos, conquistando novos mercados consumidores estrangeiros (IBRAF, 2005). Nas exportações, destaque para o comércio de frutos, que segundo a Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO/ONU, 2008) aumentou em 26%, levando em conta os triênios 1993/1995 e 2003/2005, onde apresentou expressivo crescimento também no volume de exportações, elevando a receita mundial de comércio de frutas em 62%. A organização credita o fato, a abertura de novos mercados consumidores, além da procura por alimentos saudáveis, ricos em vitaminas e sais minerais.

O Brasil está entre os maiores produtores de frutas. De acordo com o Instituto Brasileiro de Fruticultura (IBRAF, 2005), isso é resultado das pesquisas e inovações tecnológicas inseridas no setor produtivo, fazendo com que a balança comercial de exportação de frutos aumentasse para US\$ 300 milhões em 2007, enquanto no ano 2000 era de US\$ 50 milhões. A produção nacional de frutas em 2007 chegou a 48.112.403 toneladas (Tabela 1.1), onde mais de 880 mil toneladas foram direcionadas a exportação (IBRAF, 2008).

Tabela 1.1: Produção de frutas no Brasil (IBRAF/IBGE, 2008)

Produção de Frutas Brasileiras 2007		
Frutas	Volume (t)	Área (ha)
Laranja	18.684.985	821.575
Banana	7.098.353	519.187
Abacaxi	3.537.521	72.055
Melancia	2.092.628	98.053
Coco-da-baía	1.887.336	283.930
Mamão	1.811.535	34.973
Uva	1.371.555	78.325
Manga	1.272.184	79.246
Tangerina	1.205.579	59.979
Maçã	1.115.379	37.832
Limão	1.018.703	45.699
Maracujá	664.286	47.032
Melão	495.323	22.048

Entretanto, grande parte da produção é perdida devido ao mau manuseio e às más condições de transporte e armazenamento (BRON, 2006). Além das injúrias mecânicas, parte da produção é perdida por patógenos ou fatores abióticos (BALBINO, 2003). Na tentativa de evitar perdas, regulamentações técnicas, sanitárias e fitossanitárias têm sido utilizadas com a finalidade de diminuir o risco a saúde humana, evitando que doenças possam ser levadas a outros países, através da mercadoria. Tem-se observado que esses requisitos técnicos vêm assumindo importância cada vez maior no controle de produtos exportados *in natura*, como é o caso dos frutos.

No que se trata de exportação, inúmeros são os problemas para que novos mercados sejam atingidos, além da forte concorrência e da adoção de políticas protecionistas de alguns países que impedem o Brasil de conquistar os principais consumidores do mundo, parte da Europa e América do Norte.

Segundo o Ministério da Agricultura, conquistar o mercado norte americano tem sido a meta, tanto do governo quanto dos exportadores de frutas no Brasil, por ser um mercado potencialmente atraente. Os frutos tropicais têm grande aceitação no hemisfério norte, os formatos, as cores e os sabores exóticos, são atrativos para o consumo (NACHREINER et al., 2002).

Entretanto, as altas taxas alfandegárias e barreiras fitossanitárias diminuem o ritmo da exportação brasileira, além disso, o transporte de frutos é geralmente feito através do transporte marítimo, devido ao alto custo do transporte aéreo, o que acarreta em tempo maior de traslado e menor tempo para consumo. Por isso, é necessário aprimorar e estudar técnicas de plantio, irrigação, colheita, e principalmente de transporte e armazenamento, que visem diminuir as perdas em pós colheita.

Nos últimos anos, na busca de diminuir as perdas, novas técnicas vêm sendo testadas, bem como a técnica de alimentos minimamente processados, "*fresh-cut*" e "*ready-to-eat*", que tem crescido principalmente devido ao uso de materiais renováveis e ambientalmente correto (Figura 1.1).



Figura 1.1: Produtos processados prontos para comercialização.

Os minimamente processados, são geralmente conhecidos por terem sofrido algum tipo de modificação, em relação a suas características naturais, que mantém a condição de produto fresco (WILEY, 1994). Apresentam como vantagem a possibilidade de serem armazenados a baixas temperaturas, tendo assim maior tempo para o transporte. Uma das formas de manter os alimentos já processados com aparência de frescos é a utilização de filmes poliméricos para seu revestimento, de forma viável a manter seu valor nutritivo e aparência.

O uso de revestimentos e coberturas em vegetais com o intuito de aumentar seu tempo de conservação segue desde o século XIII por marinheiros chineses e seguiu por longas datas. Já na década de 50 do século passado, chegou-se a utilizar cera de carnaúba, porém sua aparência fosca não agradava, comprometendo sua utilização. O que também ocorreu com o uso de diversos vernizes e parafinas. (KROCHTA et. al,1997).

Desde o fim dos anos 90 o interesse por coberturas comestíveis vem aumentando, devido à grande procura de produtos processados por restaurantes e hotéis. Além do mais, as mudanças nos padrões nutricionais e os benefícios creditados a uma alimentação saudável formaram a grande força impulsionadora desses poucos produtos e tem refletido em âmbito mundial.

Os revestimentos comestíveis, devem sempre apresentar determinadas características como: ser incolor, de forma que não altere a aparência; ser aderente para que não sejam removidos com facilidade e sejam capazes de manter o odor e o sabor natural do vegetal. Embora esses atributos sejam avaliados, faz-se necessário sempre um estudo mais cuidadoso do seu aspecto físico.

O uso de revestimento, por exemplo, influencia na modificação de algumas características da fruta. A textura sofre alterações durante o amadurecimento e armazenamento do fruto, sendo o amolecimento a alteração mais marcante. Esse amolecimento pode ser resultado de dois processos: perda excessiva de água e

modificações na lamela média da parede celular devida à atividade enzimática (KLUGE et al., 1997). Em morango, framboesa e amora-preta, a firmeza é o principal fator para determinar a qualidade do fruto e a sua vida de prateleira (GÁRCIA et al., 1998).

Acredita-se que essa influência esteja diretamente relacionada à dinâmica de permeação de gases através do revestimento utilizado na cobertura dos vegetais, principalmente com relação a oxigênio, gás carbônico e vapores de água. Na tabela 1.2 valores de permeabilidade para estes gases estão representados, tanto para polímeros naturais quanto sintéticos.

Tabela 1.2 – Comparação de permeabilidade entre polímeros sintéticos e filmes comestíveis (a $25 \pm 2^\circ\text{C}$, 50% a 70% RH).

Permeabilidade			
Materiais	O ₂ (m ³ .m/m ² .s.Pa)	CO ₂ (m ³ .m/m ² .s.Pa)	H ₂ O _{vapor} (g.m/m ² .s.Pa)
Sintéticos			
Poliéster	$2,69 \times 10^{-19}$	$2,61 \times 10^{-17}$	$3,6 \times 10^{-13}$
Polipropileno (PP)	$5,5 \times 10^{-17}$	-	$6,5 \times 10^{-13}$
Cloreto de polivinila (PVC)	$5,15 \times 10^{-19}$	$1,35 \times 10^{-18} - 2,7 \times 10^{-17}$	$2,16 \times 10^{-11}$
Politereftalato de etileno (PET)	$2,15 \times 10^{-19}$	$6,7 \times 10^{-19} - 1,12 \times 10^{-18}$	-
Poliétileno baixa densidade	$2,25 \times 10^{-17}$	-	$8,1 \times 10^{-13}$
Poliétileno alta densidade	$5,02 \times 10^{-18}$	-	$2,52 \times 10^{-13}$
Comestíveis			
Metil (celulose) (MC)	$3,85 \times 10^{-6}$	$6,9 \times 10^{-5}$	$9,35 \times 10^{-11}$
Hidroxipropil(celulose) (HPC)	$3,1 \times 10^{-6}$	$1,13 \times 10^{-4}$	$5,55 \times 10^{-7}$
Poliéster de sacarose	$2,10 \times 10^{-18}$	-	$4,2 \times 10^{-13}$
Zeínas	$7,84 \times 10^{-19}$	$2,67 \times 10^{-18}$	$1,17 \times 10^{-10}$
Quitosana	$1,4 \times 10^{-21}$	-	$4,9 \times 10^{-10}$
Glúten de trigo	$2,89 \times 10^{-17}$	$2,13 \times 10^{-18}$	$9,18 \times 10^{-11}$
Isolado protéico de soro (WPI)	$1,13 \times 10^{-18}$	-	$1,1 \times 10^{-9}$
Proteína de soja	$3,14 \times 10^{-19}$	-	$3,49 \times 10^{-10}$

Vol. 6, 2007 – Comprehensive reviews in food science and food safety.

A tabela acima mostra o baixo valor de permeabilidade de oxigênio em filmes de quitosana ($1,4 \times 10^{-21}$ m³.m/m².s.Pa) quando comparado aos demais tipos de materiais. Este fato indica a possibilidade de um filme composto por quitosana ser capaz de reduzir a taxa respiratória de vegetais, quando utilizado como revestimento.

O acompanhamento da dinâmica fisiológica dos frutos tem gerado excelentes expectativas no estudo de pós-colheita, principalmente na tentativa de aumentar o

tempo de prateleira dos frutos. Daí a necessidade de avaliar a fisiologia do fruto durante o período pós-colheita.

Os frutos são classificados geralmente, de acordo com seu padrão respiratório. Podem ser climatéricos como o mamão, o maracujá e a goiaba ou não climatéricos, como abacaxi, limão, laranja e a maioria das frutas cítricas.

Frutos climatéricos quando atingem a maturidade fisiológica, aumentam suas taxas de respiração (produção de CO_2) e de emissão de etileno (C_2H_4) até atingir um máximo, seguido por uma diminuição até o período de senescência ou apodrecimento (KENDE, 1993). O gás carbônico (CO_2), por estar relacionado com a respiração, e o etileno, por ser o único hormônio gasoso ligado ao seu amadurecimento são gases de extrema importância no estudo da pós-colheita dos frutos (LIEBERMAN, 1979). Este máximo na emissão de CO_2 e C_2H_4 denomina-se pico climatérico, sendo um indicativo que o fruto atingiu a maturidade fisiológica.

Desta forma, o monitoramento de gases relacionados ao amadurecimento de frutos, tem auxiliado, de forma considerável, no entendimento dos processos que envolvem seu período pós-colheita. Existem diferentes técnicas para a detecção de etileno, dentre elas a mais conhecida, permite medir concentrações de partes por bilhão em volume (ppbV) é a cromatografia gasosa (FONSECA et al, 2006). Entretanto uma técnica mais recente, conhecida como espectroscopia fotoacústica, vem se mostrando promissora (DA SILVA et al., 2003).

A espectroscopia fotoacústica é uma técnica baseada na detecção de ondas acústicas, provocadas pela absorção da luz incidida sobre a amostra gasosa, inclusive em baixas concentrações, levando vantagem sobre outras técnicas de detecção de gases. Além disso, não provoca destruição da amostra, permitindo acompanhar a emissão de gases durante todo o período pós-colheita. Pioneira das técnicas fototérmicas, vem sendo utilizada com êxito em diversas áreas, como a Física, Medicina, Química, Biologia, Agronomia e Engenharias (SIGRIST, 1994).

Devido à preferência tanto do mercado interno quanto do externo por frutos tropicais frescos, este trabalho teve o intuito de utilizar técnicas de revestimentos comestíveis, utilizadas em vegetais minimamente processados, em frutos *in natura*, em particular no fruto de mamoeiro e maracujazeiro.

O trabalho aqui apresentado é interdisciplinar, entre os laboratórios de Ciências Químicas, na preparação dos biofilmes, Melhoramento Genético Vegetal, na avaliação da influência dos revestimentos sobre as características físico-químicas

dos frutos e Ciências Físicas acompanhando a taxas de respiração e emissão de etileno, que possibilita um melhor entendimento sobre a influência de revestimentos comestíveis sobre frutos *in natura*, devido às avaliações de diversos parâmetros físico-químicos simultaneamente. Podendo desta forma, determinar o melhor o revestimento, para que ele promova um tempo maior de vida fruto (tempo de prateleira) e assim melhores condições de comercializá-los, mantendo as características de frutas frescas de alta qualidade, conquistando novos mercados e mantendo a importância que possui na economia brasileira.

CAPÍTULO II

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. FOTOACÚSTICA

No ano de 1880, Alexander Graham Bell, percebeu um efeito que consistia na geração de ondas sonoras resultantes da absorção de radiação modulada ou pulsada por um determinado material. Na ocasião Bell nominou esse efeito, como efeito fotoacústico (BELL, 1880).

A descoberta deu-se de forma acidental, quando Bell fazia incidir radiação sobre um espelho preso a uma membrana de borracha flexível ligado a um tubo sonoro. A luz refletida por esse espelho, modulada pela sua voz, e incidida sobre um espelho parabólico tendo em seu foco um alvo de selênio. A radiação ao incidir sobre o semi-condutor, gerava diferença de potencial elétrico, onde conectado a um sistema simples de telefonia, reproduzia os ruídos causados pela modulação da luz (Figura 2.1.1). A esse equipamento foi dado o nome de Fotofone.

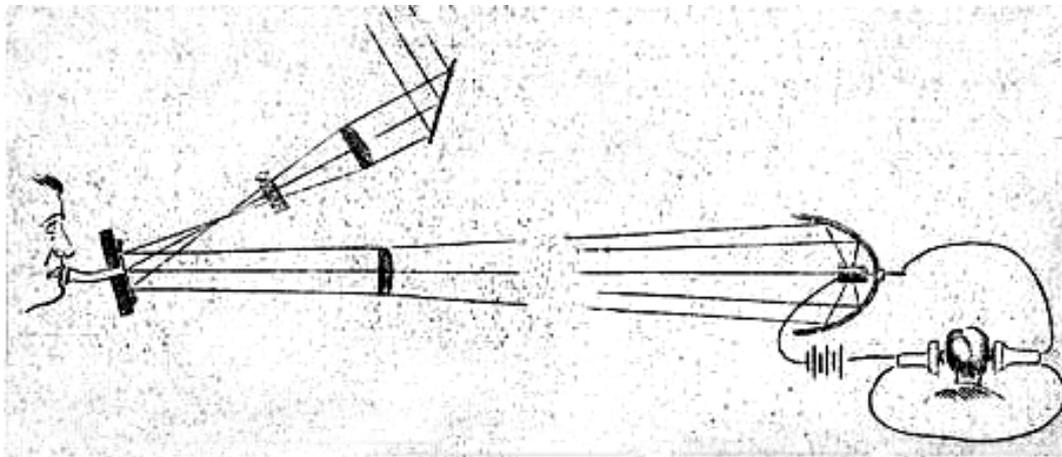


Figura 2.1.1: Fotofone de Bell. Radiação modulada pelo som.

O efeito fotoacústico foi considerado apenas uma curiosidade por quase um século, até a criação do microfone, utilizado na detecção de poluentes em gases atmosféricos. A partir do início da década de 1970, esta técnica ganhou um grande impulso após avanços em eletrônica e em amplificadores *lock in*, sendo considerada como uma das principais técnicas de caracterização de materiais (ROSENCWAIG, 1980).

As primeiras análises com amostras gasosas foram realizadas por Viengerov (1938) e por Luft (1943), conseguindo avaliar concentrações da ordem de ppm (partes por milhão). A partir de 1950 a técnica se difundiu, já utilizando o laser como fonte de excitação das moléculas (SIGRIST, 1994)

O espectrômetro fotoacústico (Figura 2.1.2) consiste basicamente de quatro componentes: uma fonte de radiação para excitação das moléculas em estudo (Lâmpadas e filamentos ou luz laser), um *chopper* (mecânico ou eletro-óptico) para modulação da radiação incidente sobre a amostra, um detector (microfone, no caso da fotoacústica) capaz de perceber as variações causadas pela radiação modulada e um processador de dados (amplificador de sinal sincronizado, *lock in*).

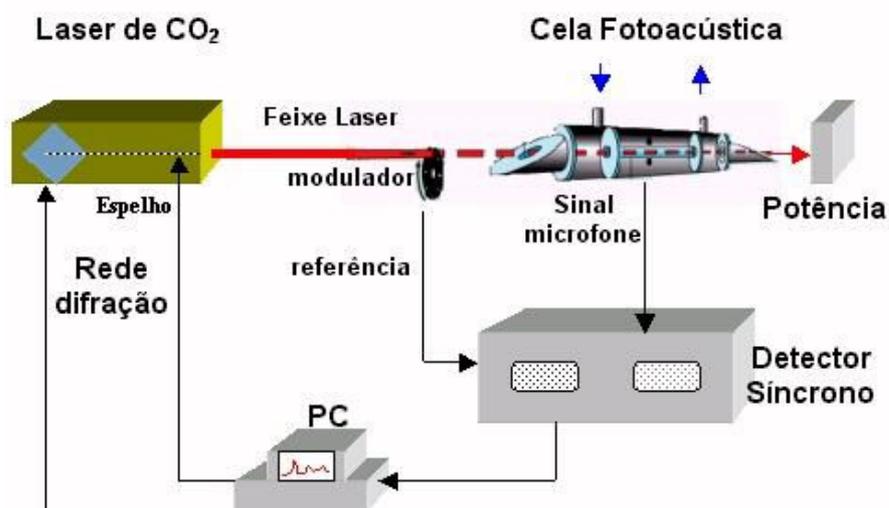


Figura 2.1.2: Espectrômetro fotoacústico: Laser e célula fotoacústica

Quando os átomos ou moléculas que compõem a amostra presente na célula fotoacústica absorvem a radiação, passam para estados excitados de vibração e rotação atingindo assim níveis mais energéticos (ALMOND et al., 1996). Ao retornarem ao estado fundamental, estes átomos ou moléculas liberam energia para as moléculas vizinhas. Por se tratar de energias que estão na faixa do infravermelho, esse decaimento pode ocorrer de duas formas: da forma não-radiativa, que ocorre rapidamente e é de interesse para a técnica, ou de forma radiativa, decaimento mais lento e menos freqüente (Figura 2.1.3). A excitação seguida do decaimento se torna periódica devido à modulação da radiação, causando variação de temperatura dentro da cela, esse efeito recebe o nome de fotoacústico.

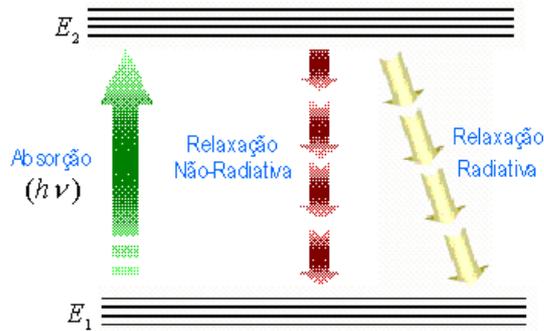


Figura: 2.1.3: Relaxação de elétrons excitados. A maior parte ocorre de maneira não radiativa.

A variação de temperatura no interior da célula é acompanhada de variação de pressão, gerando uma onda acústica, que é detectada por um microfone e que depende da concentração da espécie absorvedora. A tensão gerada no microfone é o sinal fotoacústico. Esse sinal elétrico é transmitido a um amplificador (*lock-in*), ligado a um computador que registra em tempo real o valor da medida. O sinal fotoacústico gerado por uma espécie química (S) dependerá da constante da célula (C) que esta relacionada a parâmetros geométricos da célula e parâmetros elétricos do microfone, da potencia do laser (P) da densidade total de moléculas (N_{tot}), da concentração molar do gás (c) e a seção de choque da molécula (σ). Sendo assim temos na equação 2.1.1 que:

$$S(\lambda) = C.P(\lambda).N_{tot}.c.\sigma(\lambda) = C.P(\lambda). \alpha(\lambda)$$

Equação 2.1.1

Onde o coeficiente de absorção (α), corresponde ao produto entre a densidade total de moléculas (N_{tot}), da concentração do gás (c) e a seção de choque da molécula (σ).

2.2. FRUTOS

2.2.1 MAMÃO

O mamão (*Carica papaya*, L.) tem provável origem do noroeste sul americano, centro de origem de outras espécies do mesmo gênero. Outras árvores e arbustos da família *Carica* têm origem próxima a Cordilheira dos Andes, por isso classifica-se o mamão como fruto tipicamente tropical (MARTINS et al., 2003).

O mamoeiro pertence à classe *Dicotyledoneae* - *Archichlamydeae*, ordem *Vidales* - *Caricineae*, família *Caricaceae* e gênero *Carica* (Figura 2.2.1.1). Essa

família possui cinco gêneros e trinta e quatro espécies, todas em zonas tropicais. Quatro desses gêneros são *Carica*, e somam 21 espécies divididas em duas seções, uma delas é a *papaya* que é única conhecida comercialmente e produzida em larga escala (MARTINS et al., 2003).



Figura 2.2.1.1: mamoeiro repleto de frutos.

O *Carica papaya* pode ser dividido em dois grupos de acordo com suas características físico-químicas: Grupo solo e grupo formosa. Esses grupos possuem variações em seus genótipos, onde os mais cultivados são: Sunrise Solo, Improved Sunrise Solo (ISS), Taiwan Solo, Tainung 1, Golden e UENF/Caliman - 01 formosa. Dentre os cultivares (cv.) aceitos no mercado consumidor externo, destaque para o Golden, por ter excelente aspecto visual, tamanho e massa uniformes. Além da casca lisa, possui cavidade interna estrelada e cor da polpa rosa-salmão. (Martins et al., 2003).

O mamão precisa atingir a maturidade fisiológica para ser colhido, caso contrário apodrece sem mesmo amadurecer. Também deve apresentar coloração da casca verde-claro quando colhido evoluindo para a cor amarelada da casca durante o amadurecimento. Geralmente perde massa durante esse processo, devido trocas gasosas e perda de água, além da perda de firmeza – resistência mecânica (Kader et al., 1989).

Alguns atributos físico-químicos são importantes para uma avaliação técnica em termos de qualidade dos frutos quais sejam: teor de sólidos solúveis e de vitamina C, pH, firmeza da polpa, e taxas de emissões de gases, como o CO₂ e o C₂H₄, relacionados ao amadurecimento e perda de massa.

No geral o mamão está entre os dez frutos mais exportados pelo país, sua produção foi de cerca de 1600 mil toneladas/ano, entre 2003 e 2005, sendo responsável por um quarto da produção mundial. Além de ter um crescente aumento do volume de exportação como mostra a tabela 2.2.1.1 (IBRAF, 2008).

Tabela 2.2.1.1: Ranking de produção e exportação de mamão de 93-95 a 03-05.

Maiores Produtores de mamão					
Ranking 93-95		1000 t	Ranking 03-05		1000 t
1	Brasil	988	1	Brasil	1.634
2	Nigéria	632	2	México	818
3	Índia	490	3	Nigéria	798
4	Indonésia	460	4	Índia	745
5	México	415	5	Indonésia	669

Principais exportadores (em receita)					
Ranking 93-95		1000 US\$	Ranking 03-05		1000 US\$
1	EUA	16.113	1	México	60.317
2	Malásia	12.357	2	Brasil	28.804
3	México	7.960	3	Malásia	21.311
4	Brasil	4.353	4	EUA	16.329
5	Belize	3.687	5	Belize	15.820

Fonte: FAO/ONU, 2008

A produção de mais de 1,5 milhões de toneladas é cultivada principalmente na Bahia (48,2%) e no Espírito Santo (39,7%), em uma área de 36.650 hectares, sendo 39 mil toneladas direcionadas a exportação (FNP, 2009).

Por ser produzido quase o ano inteiro no território brasileiro, devido ao clima favorável ao seu cultivo, é possível exportar continuamente o produto, inclusive nos períodos de entressafas locais, sendo o mercado suprido pela produção de outra parte do país. Essa exportação regular é uma fonte geradora de empregos e renda de extrema importância. O mamão também é cultivado em outros países das Américas do Sul e Central, Havaí, Ilhas Canárias (Espanha) e Ilha da Madeira (Portugal) e alguns países da África (OLIVEIRA JÚNIOR, 1997).

Grande parte da produção de mamão, bem como de outros frutos, é perdida devido ao mau manuseio e as más condições de transporte e armazenamento (BRON, 2006).

O mamão é um fruto de tempo de prateleira relativamente curto, cerca de poucas semanas, além dos possíveis choques mecânicos e altas temperaturas de armazenagem que podem reduzir ainda mais sua vida pós-colheita (CHITARRA e CHITARRA 2005). Segundo estes autores a sensibilidade dos frutos em geral, quanto ao armazenamento e transporte até atingir a mesa do consumidor, gera perdas estimadas em 40%, estando o mamão dentro desta estatística.

2.2.2. MARACUJÁ AMARELO

O maracujá amarelo (*Passiflora edulis* Sims.) pertence à família *Passifloraceae*. Essa detém aproximadamente 650 espécies e 16 gêneros, todos distribuídos nas regiões tropicais da Terra, destacando-se América e África. O gênero predominante é o *Passiflora*, com cerca de 400 espécies. No Brasil duas espécies têm valor comercial: *Passiflora edulis*, conhecido como maracujá amarelo e o *Passiflora alata* conhecido como maracujá doce (DOYAMA et al., 2005).

O cultivo do fruto do maracujazeiro (Figura 2.2.2.1) também tem o Brasil como seu maior produtor, cerca de 492.000 toneladas por ano. Essa espécie é cultivada em quase todo território nacional, destacando-se como principais produtores os estados do Pará, Bahia, Sergipe, São Paulo e Minas Gerais que, juntos são responsáveis pela liderança brasileira na produção mundial desse fruto (DE MARCHI, et al., 2000).



Figura 2.2.2.1: Maracujazeiros em produção

O maracujá amarelo teve seu cultivo iniciado no Brasil apenas na década de 70. Assim como o mamão, o maracujá também encontra problemas ao ser comercializado para o exterior, principalmente enquanto fresco, pois sua conservação pós-colheita é preocupante, haja vista que suporta poucos dias depois de colhido, tendo considerável perda de massa, propiciando sua fermentação e o ataque de fungos. Considerando esses fatores não é de se estranhar que apenas 1,5% de sua produção seja exportado *in natura* e o restante em concentrados de suco e polpa.

Contudo, para o mercado externo trata-se de produtos de preço final relativamente alto devido aos inúmeros encargos e tarifas alfandegárias rigorosas, somado ao rigoroso o controle de qualidade, como mapeamento de especificações (origem, cultivar, tamanho, estágio de maturação, data da colheita, etc.), além de medidas protecionistas impostas pelo governo, principalmente na via com os EUA, impedindo muitas vezes a entrada de produto brasileiro em seu mercado.

2.3. REVESTIMENTOS COMESTÍVEIS

2.3.1. BIOMATERIAIS

Os biomateriais são definidos como material capaz de substituir parcial ou totalmente sistemas biológicos. Biomateriais podem manter-se em contato com o sistema que o emprega, não alterando suas características de forma a comprometer sua funcionalidade. Além de ter a capacidade de atuar de forma contínua ou periódica. (WILLIAN, 1987).

Os biomateriais se classificam em três grandes grupos. Podem ser metálicos, cerâmicos e polímeros, que podem ser naturais ou sintéticos.

A escolha por um biomaterial deve ser realizada de acordo com suas propriedades mecânicas, físicas e biológicas (BENSON, 2002) e depende da utilização ao qual é destinada. Como essas propriedades são extremamente sensíveis a variações da estrutura do material em escala micro ou nanométrica, é fundamental que se tenha perfeito entendimento de como se correlaciona a microestrutura do material com as propriedades biológicas desejadas.

2.3.2. QUITOSANA

A quitosana poli[β -(1 \rightarrow 4)-2-amino-2-dioxi-D-glicopirranose] foi descoberta pelo professor C. Rouget em 1859, a partir da desacetilação alcalina a quente da quitina,

segundo polissacarídeo mais abundante na natureza, presente na carapaça de crustáceos (KUBOTA et al., 2000).

Para a formação da quitosana, as ligações N-acetil da quitina são rompidas formando a D-glicosamina, que contém o grupo amino livre. Entretanto, a molécula de quitosana não é uniforme, uma vez que a desacetilação não é total, sendo que algumas unidades monoméricas são desacetiladas e outras mantêm o grupo acetil original presente na quitina. Considera-se quitosana, o produto da desacetilação da quitina com grau de desacetilação superior a 50% (Craveiro et al., 1999), caso contrário ainda é considerado quitina.

A aplicação destes materiais depende diretamente do grau de desacetilação e do tamanho da cadeia formada. Sendo assim, é extremamente importante um rígido controle das condições de sua produção em escala industrial, para obtenção do polímero desejado.

A quitosana é representada pela fórmula geral $[C_6H_{11}O_4N]_n$, onde “n” indica o grau de polimerização da quitosana e possui a estrutura molecular conforme apresentado na figura 2.3.2.1.

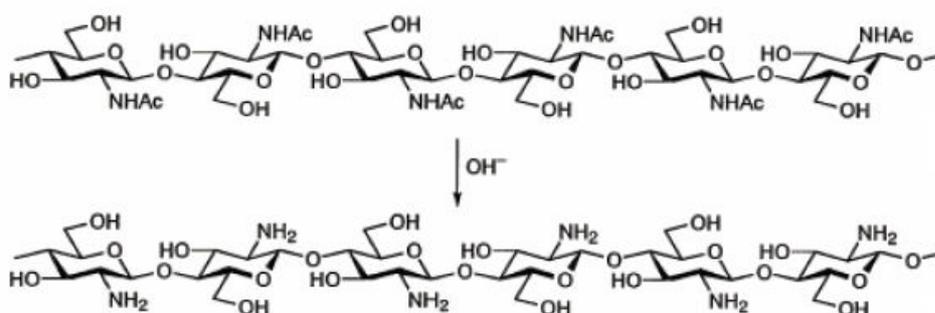


Figura 2.3.2.1: Estrutura molecular dos segmentos da desacetilação

Observa-se na Figura 2.3.2.1 que a quitosana possui no carbono 2 um grupamento amino primário, que diferencia as suas características químicas e físicas da quitina e da celulose, tornando-a um polieletrólito, em algumas faixas de pH, com alta solubilidade e extrema reatividade (HIRANO,1996).

Por seus potenciais tecnológicos e suas características físico-químicas e econômicas, a quitina e a quitosana vêm despertando grande interesse de cientistas nas áreas, industrial e biomédica. Haja vista que a quitina, por exemplo, é extraída de resíduos da indústria da pesca produzidos a partir do processamento da carapaça dos crustáceos e apresentam um grande valor comercial devido à sua alta

porcentagem de nitrogênio (6,89%), quando comparada à celulose substituída sinteticamente (1,25%), tornando-as agentes quelantes (RABEA et al., 1993).

Inúmeras são as fontes de quitina. Esta é o maior componente estrutural do exoesqueleto dos invertebrados marinhos, tais como os crustáceos e também pode ser encontrada na parede celular de alguns fungos e leveduras (PETER et al., 1995). Esse polímero funciona como um componente fibroso na estrutura do exoesqueleto e parede celular dos organismos nos quais ocorre. Desta maneira, ela é quase sempre encontrada associada às proteínas, formando oligoproteínas que funcionam como matrizes que interagem com outros constituintes, tais como carbonatos e fosfatos (CHEN et al., 1998).

A fonte de obtenção da quitina economicamente mais viável tem sido o rejeito das indústrias de processamento de crustáceos, principalmente camarão (ABAZINGE et al., 1993). Alguns estudos demonstram que existe uma boa quantidade de quitina no cefalotórax do camarão-rosa (*P. brasiliensis* e *P. paulensis*) (TENUTA et al., 1985 e 1987), no caranguejo uçá (*Ucides cordatus*) e na lagosta (*Panulirus argus*) demonstrando a grande potencialidade do Brasil em produzir quitina e quitosana em larga escala. O interessante é que, geralmente os resíduos de crustáceos produzidos no Brasil são muito pouco aproveitados (IBAMA, 1994).

Devido ao crescimento do interesse científico e principalmente industrial em quitina e quitosana, outras fontes destes materiais foram avaliadas, como por exemplo, extração de quitina do fungo utilizado na produção de ácido cítrico. Alguns pesquisadores apostam que futuramente os microorganismos poderão ser as principais fontes de quitina e quitosana (MUZARELLI et al., 1994). A investigação de novas fontes de quitina e quitosana têm a finalidade de evitar também problemas, devido sua produção, como os impactos ambientais, devido sua produção em larga escala. (ARCIDIACONO et al., 1992).

2.3.3. PROPRIEDADES DA QUITOSANA

Os grupos amino livres presentes na cadeia de quitosana podem adquirir cargas positivas na presença de soluções ácidas, tornando-a um ótimo complexante de metais pesados, formando um sal solúvel.

A quitosana pode ligar-se seletivamente ao colesterol, às gorduras, às proteínas e células tumorais, como também com outros materiais como, polissacarídeos

aniônicos, ácidos nucleicos, ácidos graxos entre outros, os quais, por sua superfície negativa interagem fortemente com a quitosana, em razão da carga positiva desta.

Esse polímero também pode ser considerado como um excelente agente coagulante devido à alta densidade dos grupos amino que podem interagir com colóides, proteínas, corantes e polímeros carregados negativamente. Por exemplo, a quitosana se adere facilmente em polímeros naturais tais como os encontrados em cabelo e pele constituídos por proteínas e mucopolissacarídeos com cargas negativas. A quitosana apresenta propriedades favoráveis de biocompatibilidade e bioatividade, pode ser atóxica, bactericida, fungicida e biodegradável, age como composto cicatrizante, levando vantagem quando comparado com polímeros sintéticos que, na sua maioria, são tóxicos (RAVI KUMAR, 2000).

Alguns parâmetros são importantes para caracterizar a qualidade da quitosana, tais como: grau de desacetilação, solubilidade em solução 1% de ácido acético, pH, viscosidade, turbidez, tamanho das partículas, fonte ou origem, massa molecular, conteúdo residual de proteínas e aminoácidos. O grau de desacetilação é também considerado um dos principais parâmetros na caracterização da quitosana e é determinado por inúmeros métodos propostos na literatura, tais como espectroscopia de infravermelho e de ultravioleta, ressonância magnética nuclear, análises térmicas, cromatografia líquida de alta eficiência e titulometria (MONTEIRO, 2000).

2.3.4. APLICAÇÕES DA QUITOSANA COMO BIOMATERIAL

No Japão, cientistas e biomédicos já utilizam a quitosana no processo de regeneração da pele (CRAVEIRO et al., 1999). Esse tratamento consiste na combinação de três procedimentos: aplicação de uma solução de quitosana sobre a lesão cutânea, banhos de imersão contendo soluções diluídas de quitosana e ingestão oral de uma solução de quitosana.

Já se conhece a aptidão dos polications em geral de se ligarem às células vermelhas do sangue desde 1950. Estudos mostram sua eficácia como agentes aglutinantes de células, devido suas propriedades ligantes e aglutinantes.

A quitosana também vem sendo aplicada como agente antifúngica, principalmente contra pragas como *C. gloeosporioides*, que origina a antracnose em vegetais. Os revestimentos comestíveis são aplicados também no controle de emissão de gases (O₂, CO₂ e vapor de água) e migração lipídica em um sistema

alimentício (KROCHTA et al., 1997). Eles também podem ser compostos de dois ou mais tipos de filme, a fim de combinar os pontos positivos de cada um dos constituintes utilizados.

A permeabilidade ao vapor de água das coberturas contendo ácidos graxos depende de alguns fatores como: do grau de saturação, da polaridade, do comprimento da cadeia e do grau de ramificação dos mesmos. Essas propriedades influenciam na coesão e rigidez dos filmes. Moléculas lipídicas longas, mais apolares, saturadas e lineares tendem a produzir filmes mais coesos, rígidos e menos permeáveis em relação a moléculas lipídicas polares de cadeia curta, insaturadas e com maior grau de ramificação (KAMPER et al., 1984a, b).

CAPÍTULO III

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. AMOSTRAS VEGETAIS

Nesse trabalho foram utilizados como amostras, frutos de mamoeiro e maracujazeiro amarelo. As amostras de mamão foram do cultivar Golden, no estádios I de maturação (80% da casca na cor verde), gentilmente cedidos pela empresa Caliman Agrícola S/A, localizada no município de Linhares, norte do estado do Espírito Santo (Figura 3.1.1).



Figura 3.1.1: Amostra de mamões utilizados no experimento.

Também foram utilizadas neste trabalho amostras de maracujá amarelo (*Passiflora edulis*), no estágio I de maturação (10% da casca na cor amarela), cultivado na Escola Técnica Estadual Agrícola Antônio Sarlo, em Campos dos Goytacazes, Rio de Janeiro (Figura 3.1.2).



Figura 3.1.2: Amostras de maracujás utilizados no experimento.

3.2. MEDIDAS DE ETILENO E GÁS CARBÔNICO

As análises de etileno foram realizadas por meio de espectrômetro fotoacústico fabricado na Universidade de Nijmegen, Holanda. Em particular, nesse espectrômetro o detector e a célula fotoacústica estão alinhados dentro da cavidade do laser de CO₂ permitindo que um número maior possível de moléculas sejam excitadas e conseqüentemente melhorando a relação sinal-ruído.

O etileno, proveniente das amostras, é arrastado, utilizando ar comprimido, até o tubo ressonador da célula fotoacústica que possui em cada uma de suas extremidades em um “*buffer*”, que tem a função de eliminar ruídos externos, geradas por absorção nas janelas óticas e pela vazão de gás.

A luz laser modulada por um *chopper* a 1600 Hz, atravessa inúmeras vezes provocando excitação das moléculas analisadas nessa freqüência e conseqüentemente uma flutuação periódica pressão, representada por ondas acústicas. Estas por sua vez são detectadas por um microfone acoplado no centro do tubo ressonador. A figura 3.2.1 mostra um esboço da célula fotoacústica identificando suas partes.

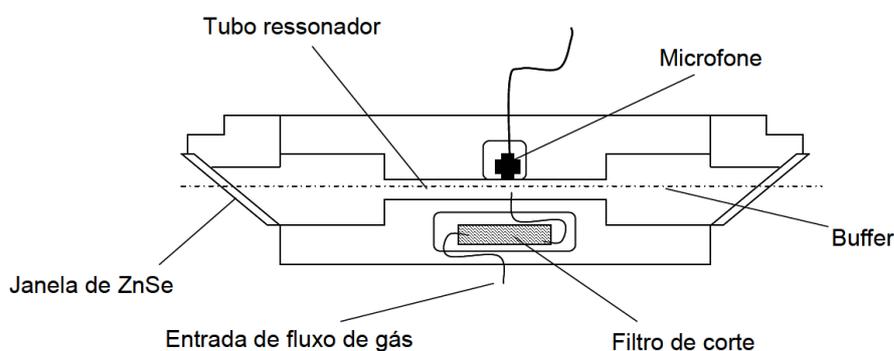


Figura 3.2.1: Esquema da célula fotoacústica

Para cada aferição da concentração de etileno, o sinal fotoacústico é registrado por meio de um software. Primeiramente registra-se o sinal para a absorção na linha 10P14 (10,53208 μm) onde a molécula apresenta maior absorção da radiação e em seguida na 10P12 (10,51311 μm) de menor absorção (Figura 3.2.2)

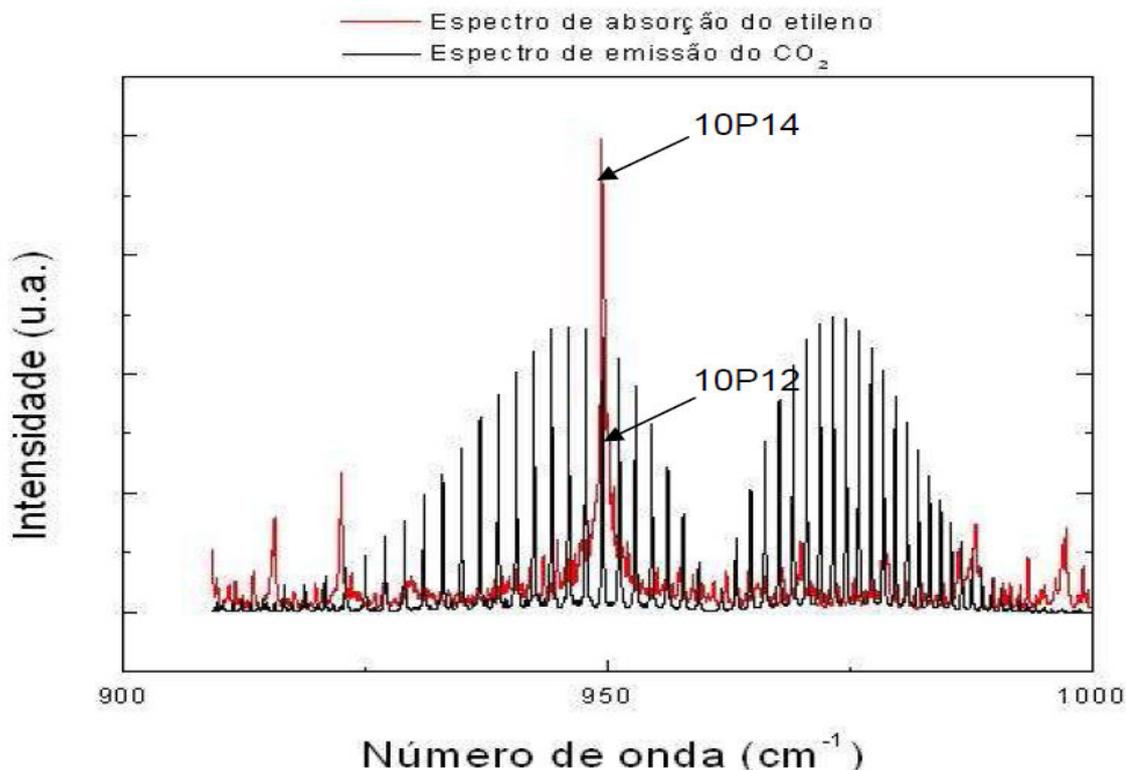


Figura 3.2.2: Espectro de absorção de C₂H₄ sobreposto ao de emissão de CO₂

Por serem conhecidos os coeficientes de absorção do etileno e da água para essas linhas de absorção, é possível medir com segurança concentrações de etileno ainda que hajam concentrações de água da ordem de partes por milhão (ppmV).

A calibração do espectrômetro fotoacústico é realizado com uma amostra padrão de etileno, com a concentração, de 1 ppmV (parte por milhão naquele volume em ar sintético). Quando a célula fotoacústica está completamente limpa (livre de água e outras espécies químicas), a razão entre os sinais fotoacústico para a 10P14 e 10P12 é igual a 6,3. O fato da célula fotoacústica se localizar dentro da cavidade do laser, permite medir concentrações da ordem de partes por trilhão em volume (pptV).

Para as medidas de gás carbônico foi utilizado um analisador de comercial denominado URAS (ABB modelo URAS 14), ligado em série com o espectrômetro fotoacústico. A figura 3.2.3 mostra um esboço do interior do analisador. O princípio de funcionamento do analisador de gás carbônico se baseia na medição da diminuição relativa da intensidade de radiação infravermelha de uma fonte (1), que percorre dois caminhos óticos e paralelos (2). Um desses caminhos óticos é preenchido pelo fluxo da amostra em estudo, o outro por nitrogênio. Depois de

percorrer estes caminhos óticos, os feixes incidem separadamente em duas câmaras distintas com as concentrações de 100% de CO_2 que são excitadas pela radiação (3). Essas câmaras são divididas por uma membrana capacitiva (4) que permite determinar a diferença de pressão entre elas, devido o decaimento de níveis de energia não radiativo das moléculas excitadas de gás cabônico (de VRIES *et al*, 1996).

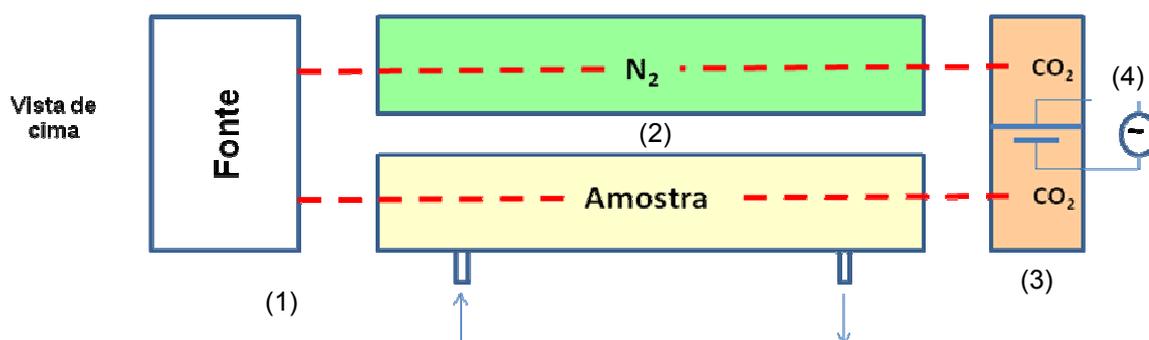


Figura 3.2.3: Esquema interno do URAS 14.

O arranjo experimental foi montado de maneira que os gases emitidos pelas amostras, colocadas em uma câmara ou porta amostras (a), sejam transferidos continuamente para o detector de CO_2 (b) e em seguida para a célula fotoacústica (c), usando ar atmosférico do laboratório como gás de arraste a um fluxo constante de 2 L.h^{-1} , controlados por fluxômetros eletrônicos (d) (figura 3.2.4).

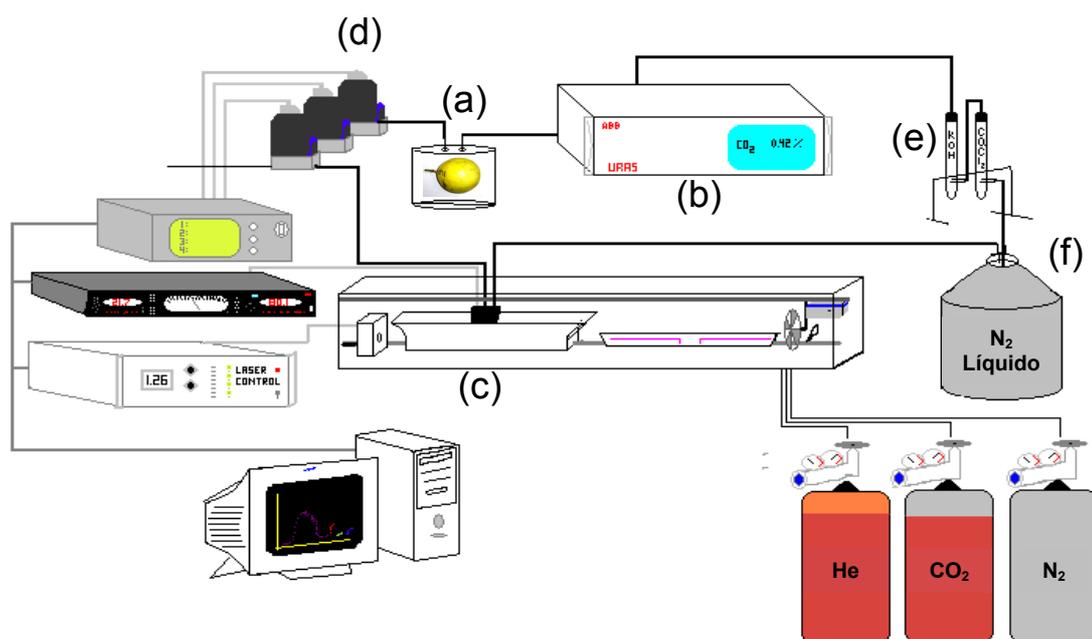


Figura 3.2.4: Montagem experimental usado para monitorar a emissão de etileno e de CO_2 .

Filtros químicos com hidróxido de potássio (KOH) e cloreto de cálcio (CaCl₂), individualmente, são inseridos a linha de passagem do gás para eliminar moléculas de CO₂ e água (e), respectivamente. Uma armadilha de nitrogênio líquido (f) também é utilizada para reduzir a interferência de traços de água e hidrocarbonetos quando mensuradas as concentrações de etileno.

3.3. REVESTIMENTO DE QUITOSANA

A quitosana antes de ser aplicada sobre a superfície das amostras passa por um processo de dissolução para que o filme seja formado. Essa dissolução ocorre em meio levemente ácido (ácido acético), cerca de 4,00, já que isso não ocorre em meio básico ou neutro. É acrescido no meio, surfactante a fim de diminuir a tensão superficial e evaporação natural.

Desta forma, as amostras revestidas com o biofilme foram cobertas com solução de quitosana composta por: 1,6 wt% (em relação a massa de solução) de quitosana, ácido acético glacial até a solução atingir pH 4 e 0,1% em volume de TRITON 100 (surfactante).

A solução de quitosana foi derramada por todo o fruto que em seguida, deixou-se escorrer e permaneceu em repouso por um período de 24h, em local ventilado, para total secagem do revestimento.

3.4. MEDIDAS DE MASSA

Para normalizar a taxa de emissão de etileno pela massa fresca do fruto, as massas das amostras foram obtidas antes de mensurar os gases por uma balança comercial semi-analítica (Coleman modelo JB-1500).

3.5. MEDIDAS DE FIRMEZA DA POLPA DO MAMÃO

Para a medida de firmeza da polpa do mamão, cada amostra foi dividida ao meio no sentido transversal. Foram utilizados pelo menos três pontos equidistantes de cada face dos frutos. Os valores são obtidos por meio da resistência mecânica à penetração na polpa, medida por um penetrômetro de bancada (Fruit pressure Tester, Italy, modelo 53205) com ponteira de 8 mm x 8 mm de diâmetro, que expressa o resultado em Newton (N).

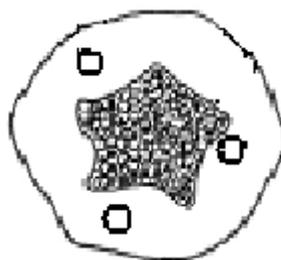


Figura 3.5.1: Demonstrativo dos pontos de perfuração para o teste de firmeza.

3.6. DETERMINAÇÃO DA COLORAÇÃO DA CASCA

A variação da coloração da casca durante o experimento foi determinada por um colorímetro portátil (CR-300, Minolta) que fornece parâmetros de coloração, descritos em três coordenadas (x, y e z), no espaço de cor CIELAB (Mc GUIRE, 1992).

Para isso, foram feitos três círculos de forma aleatória na região equatorial da casca, de forma que as análises se realizassem sempre na mesma região.

O sistema CIELAB está baseado no conceito de um espaço de cor, onde está definida pelas três coordenadas **a**, **b** e **L**. A coordenada vetorial (L) parte de L = 0 (preto), passando pelo cinza, até L = 100 (branco). A coordenada horizontal (a) parte de -a (verde) passando pelo cinza até + a (vermelho). A outra coordenada horizontal (b) parte de -b (azul) até +b (amarelo) (Figura 3.6.1) (COULTATE, 2004).

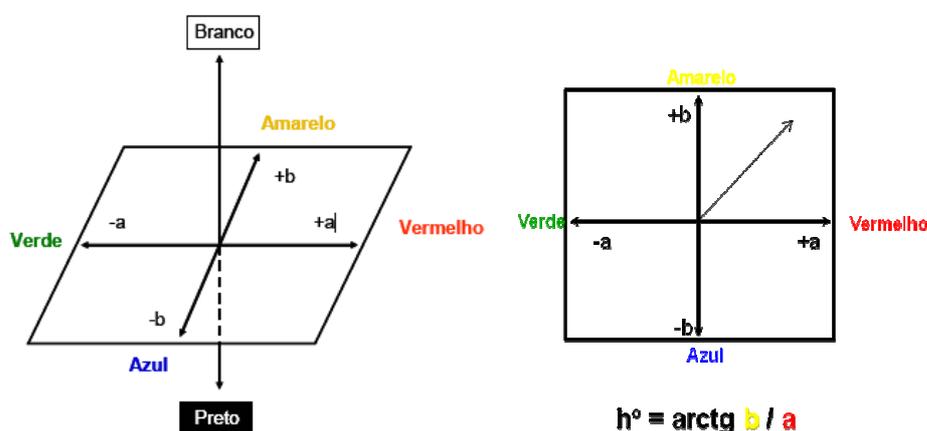


Figura 3.6.1: Esquema representativo do espaço de cor CIALAB.

CAPÍTULO IV

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Influência da quitosana sobre as características físico-químicas do mamão cv. 'Golden', acompanhando as emissões de etileno e gás carbônico.

Neste experimento, quarenta e oito amostras de mamão cv 'Golden' no estágio II de maturação foram divididas em dois grupos idênticos. Vinte e quatro amostras receberam a cobertura a partir de uma solução a 1,6%wt de quitosana e vinte e quatro não receberam nenhum tipo de revestimento, sendo o grupo controle. Três amostras de cada grupo tiveram apenas as taxas de emissão de etileno e gás carbônico, massa e coloração da casca medidas diariamente (medidas não-destrutivas) e as demais, sendo três de cada grupo diariamente, foram usadas como controle para as medidas de firmeza da polpa (medida destrutiva) e coloração da casca (Tabela 4.1.1).

Tabela 4.1.1 – Grupos de amostras de mamão 'golden'

Mamão 'golden'	Nº de amostras	Revestimento	Medidas
Revestido	3	Quitosana 1,6 %wt	Taxa de emissão de C ₂ H ₄ e CO ₂ , massa e coloração da casca.
	21 – 3/dia	Quitosana 1,6 %wt	Firmeza da polpa
Controle	3	Nenhum	Taxa de emissão de C ₂ H ₄ e CO ₂ , massa e coloração da casca.
	21 – 3/dia	Nenhum	Firmeza da polpa

Após a aplicação do revestimento de quitosana, as amostras permaneceram em repouso por um período de 24h para total secagem. Em seguida tiveram massa e taxa de emissão de gases medidas diariamente durante os sete dias de experimento.

Emissão de etileno

A figura 4.1.1 mostra a taxa de emissão de etileno, em $\mu\text{L}/\text{h}\cdot\text{kg}$, que representa o sinal da medida em partes por milhão em volume (ppmV), multiplicado pela vazão de gás que passa pela célula fotoacústica e normalizado pela massa do fruto. O triângulo em vermelho representa o controle e o quadrado em preto, o fruto revestido, durante os dias de experimento. Nesse gráfico cada ponto representa a média do sinal fotoacústico, medido pelo espectrômetro fotoacústico, dos três frutos e a barra de erro indica o desvio padrão.

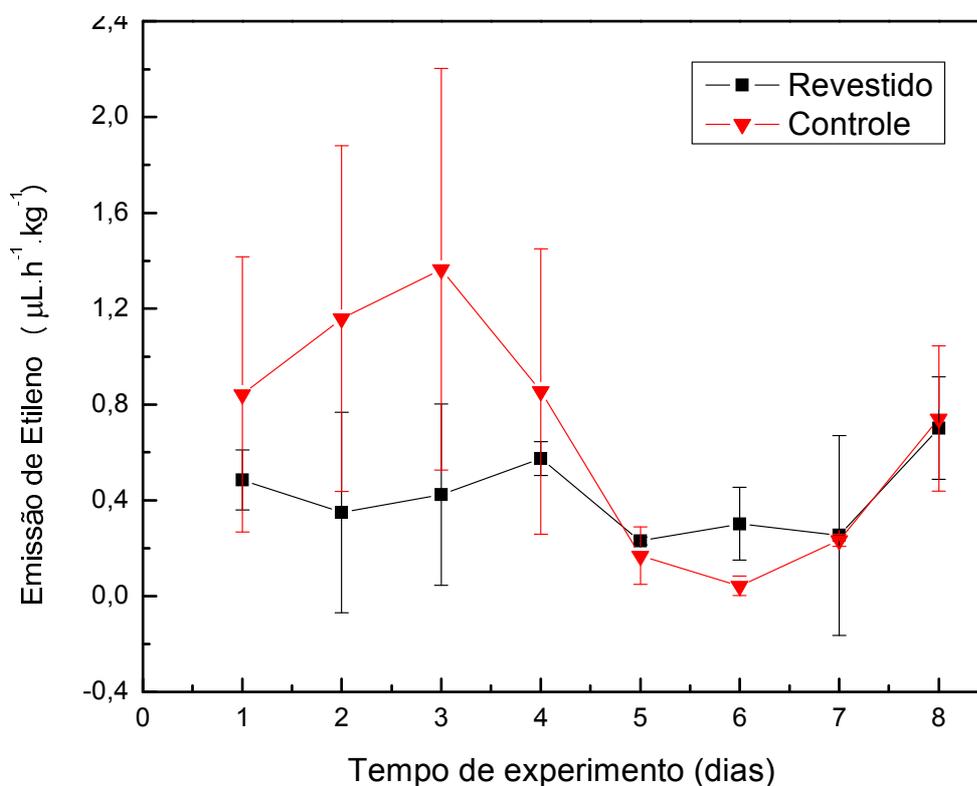


Figura 4.1.1: Emissão de etileno dos mamões revestidos e controle durante os dias de experimento.

A figura 4.4.1 mostra um pico de emissão para o terceiro dia de experimento (sexto dia de colhido) para as amostras do grupo controle, o que não foi percebido para o grupo de amostras com revestimento de quitosana, mostrando que também há a tendência destes frutos emitirem menos etileno que os frutos não revestidos.

Ambos os fatos podem ser justificados pelo uso do biofilme, de modo que ao revestir a superfície do mamão, funciona como uma barreira à emissão de etileno ou à absorção de outros gases utilizados na produção desse gás hormônio, como o oxigênio, o que explicaria a desaceleração do processo de amadurecimento.

No sexto dia de experimento (oitavo dia de colhido), após o pico climatérico, os frutos do grupo controle têm uma diminuição significativa da emissão de etileno, como era esperado. Já nos frutos revestidos com quitosana, observa-se um discreto aumento da taxa de emissão de etileno, conseqüência do provável aumento de sua produção pelo fruto, indicando que possivelmente estejam atingindo sua maturidade fisiológica, atingindo o pico climatérico. Esse fato seria de extrema importância, já que o pico climatérico, para os frutos revestidos, estaria sendo retardado em cerca de três dias após os frutos do grupo controle, o que poderia também aumentar o tempo de prateleira.

Emissão de gás carbônico

A figura 4.1.2 mostra a taxa de emissão de gás carbônico em 10.mL/h.kg, que representa o sinal da medida em porcentagem, multiplicado pela vazão de gás que passa pelo URAS e normalizada pela massa do fruto, durante os dias de experimento. Cada ponto no gráfico representa a média de três medidas e a barra de erro foi obtida pelo desvio médio padrão.

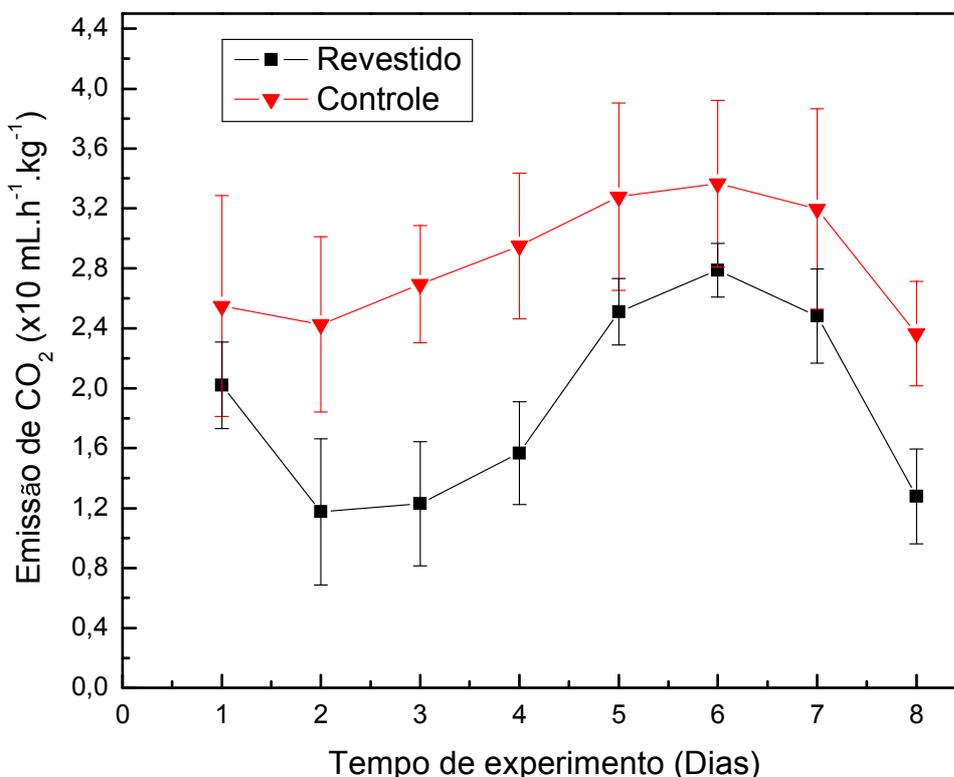


Figura 4.1.2: Emissão de gás carbônico dos mamões revestidos e controle durante os dias de experimento.

É possível perceber na figura 4.1.2 que a taxa de emissão de gás carbônico sofre um aumento após o segundo dia de medidas, apresentando um pico próximo ao sexto dia de experimento, para ambos os grupos de amostras.

A figura mostra que o biofilme de quitosana ao revestir os frutos contribui para uma redução na emissão de gás carbônico quando comparado aos frutos do grupo controle, pelo menos até o quarto dia de medidas. Dando mais indícios de que o revestimento está interferindo diretamente na permeação de gases. Como nos resultados de emissão de etileno, ao funcionar como uma espécie de barreira, também para a emissão de gás carbônico, produto da respiração do fruto, ou a receptação de oxigênio.

Uma ponderação a destacar é a respeito da possibilidade de haver acúmulo de etileno entre o filme de quitosana e o fruto, devido à restrição que o filme de quitosana proporciona. Pelo fato da produção de etileno ser autocatalítica, a presença deste acúmulo teria como consequência um aumento da produção de etileno e uma aceleração do amadurecimento. Com a observação da desaceleração do processo de amadurecimento e da menor emissão de etileno, esta hipótese se torna improvável.

Variação de massa

A figura 4.1.3 mostra a perda de massa diária dos frutos, em relação ao primeiro dia de medidas, tanto para os frutos revestidos com quitosana quanto para os frutos do grupo controle.

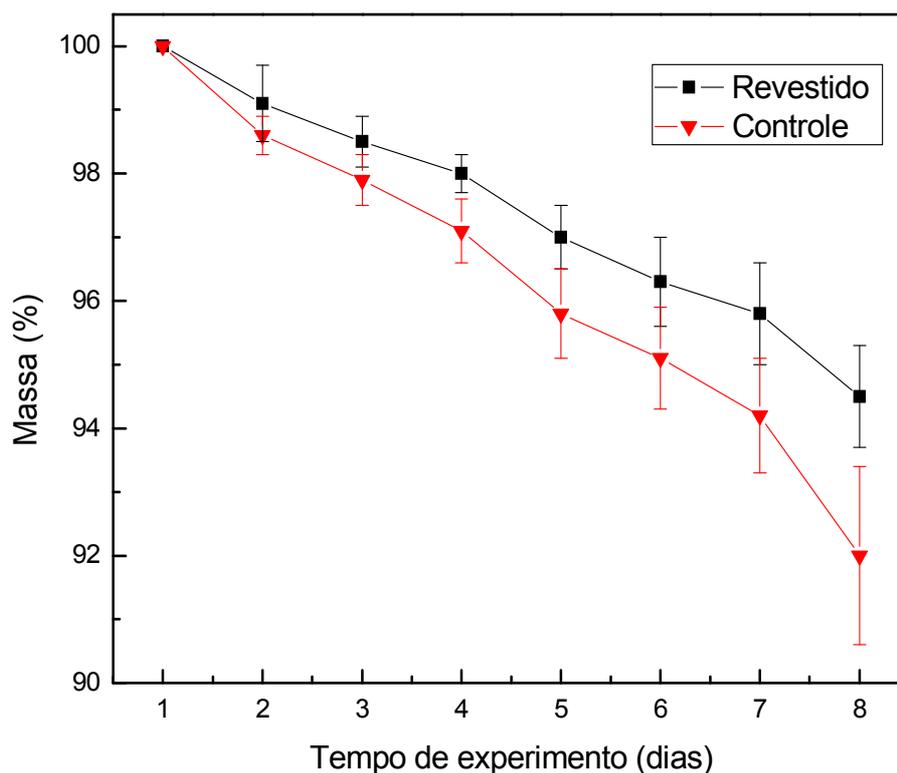


Figura 4.1.3: Porcentagem de massa em relação da massa do primeiro dia

A perda de massa relativa dos frutos é intensificada no grupo controle, chegando a 8% ($\pm 1,5\%$) da massa original no fim do experimento, enquanto os frutos revestidos tiveram perda de massa de 5% ($\pm 1\%$). Esse resultado comprova a idéia de que a quitosana funciona como barreira a saída de alguns gases que influenciam significativamente a perda de massa, como ocorre com o vapor d'água.

Esse resultado é de muito interesse comercial, pois o valor de compra e venda dos frutos é estipulado em relação a sua massa, que sofre uma diminuição substancial durante seu transporte. Sendo reprodutível a outros vegetais, a cobertura de quitosana, contribuiria significativamente na redução das perdas de massa e na diminuição do seu valor comercial, principalmente nas exportações.

Evolução colorimétrica

A figura 4.1.4 mostra a variação dos parâmetros de coloração dos frutos do grupo controle e do grupo que recebeu revestimento de quitosana. Cada ponto representa os valores de média de três amostras de cada grupo, de forma que a barra de erro foi obtida pelo desvio médio padrão.

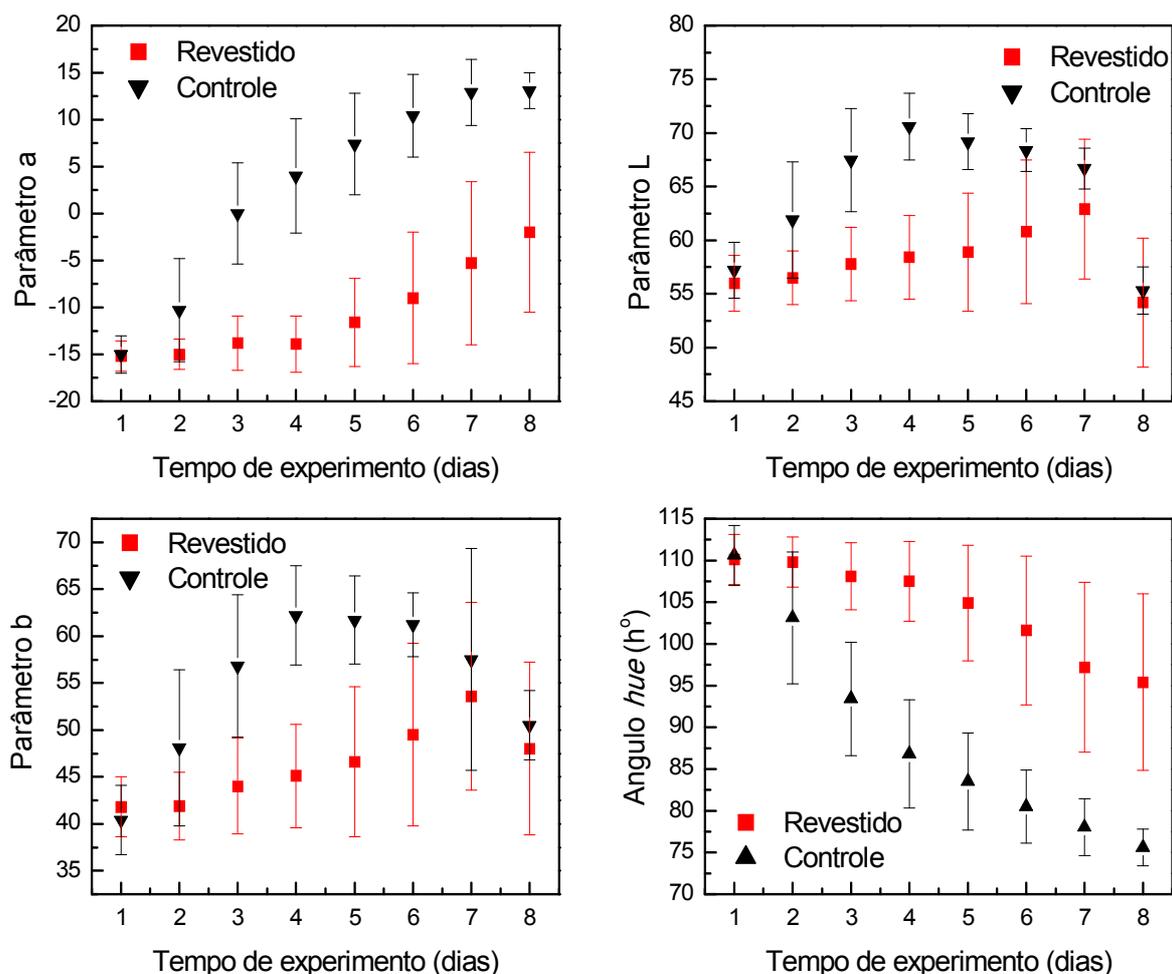


Figura 4.1.4: Variação dos parâmetros de coloração para os frutos revestidos e controle durante o experimento.

Inicialmente, em todos os parâmetros avaliados na figura 4.1.4, nota-se que os valores para o primeiro dia de experimentos (Tempo 1) são praticamente os mesmos, tanto para os frutos revestidos quanto para os frutos do grupo controle. Comprovando que o revestimento de quitosana não altera as características visuais dos frutos cobertos.

O parâmetro **a** (eixo verde-vermelho) mostra que os frutos do grupo controle atingem valor médio deste parâmetro ($a=0$) no terceiro dia de experimento, perdendo os pigmentos verdes da casca, enquanto os frutos revestidos tiveram essa tendência já no fim do experimento, sem, no entanto perder a pigmentação verde.

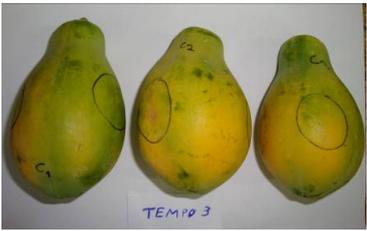
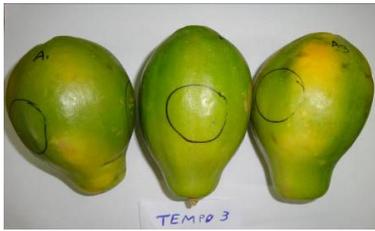
No parâmetro **b** (eixo azul-amarelo), observa-se que os frutos revestidos com quitosana ficam amarelos mais lentamente do que os frutos do grupo controle, já que estes já apresentam significativo aumento da pigmentação amarela, também a partir do terceiro dia como no parâmetro **a**. Porém a partir do sexto dia de experimento aparentaram valores absolutos do parâmetro similares.

Nos parâmetros **L** (eixo preto-branco) e $^{\circ}h$, os valores obtidos mostram que a evolução da coloração foi mais lenta para o grupo dos frutos que receberam o revestimento de quitosana que para os frutos do grupo controle. Estes resultados corroboram as avaliações de emissão gasosa, que o revestimento de quitosana contribui não só para a desaceleração do processo metabólico, como também de seu aspecto físico.

De modo geral, os resultados mostram que mesmo que haja interferência da quitosana no processo de amadurecimento do fruto, a evolução colorimétrica não é interrompida, apenas retardada. Haja vista, os parâmetros **L** e **b**, onde seus valores são aproximados e coincidem no fim do experimento. Quanto ao fato desse mesmo efeito não ter ocorrido também nos parâmetros **a** e h° , este sugere a continuidade nesta vertente do trabalho, realizando essa medição por mais alguns dias nos frutos revestidos.

Tem-se na Tabela 4.1.2 fotos que comparam o primeiro dia de experimento (Tempo zero) após a secagem do revestimento de quitosana e do sexto dia de experimento (tempo 5 – 5^o dia de medidas).

Tabela 4.1.2: Comparação dos mamões revestidos e controle.

Frutos	Controle	Revestidos
Tempo 0		
Tempo 3		
Tempo 5		

A tabela 4.1.2 mostra influência do biofilme de quitosana sobre a maturação dos frutos. As imagens corroboram com os resultados de emissão gasosa e dos

parâmetros de coloração, onde mostram retardo considerável no amadurecimento dos frutos cobertos com quitosana em relação aos frutos do grupo controle.

Este trabalho também avaliou a firmeza da polpa dos frutos durante os dias de experimento. Como esse tipo de ensaio é destrutivo, vinte e uma amostras de cada grupo foram utilizadas, sendo três de cada grupo avaliadas por dia.

A figura 4.1.5 mostra as medidas de firmeza diária do grupo controle e do grupo com revestimento de quitosana em função do tempo de amadurecimento.

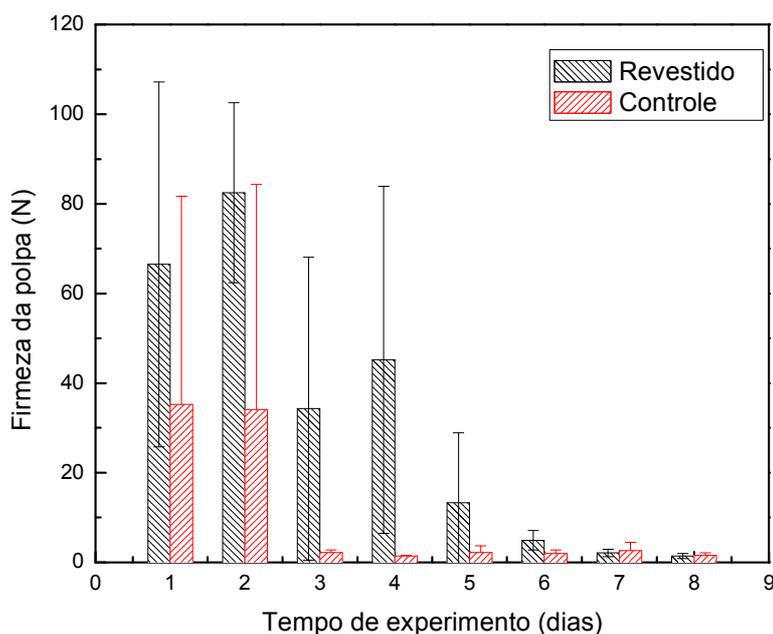


Figura 4.1.5: Firmeza da polpa dos frutos do grupo controle e revestidos durante os dias de experimento

Nota-se que os frutos sem revestimento, tiveram tendência a perder firmeza da polpa no terceiro dia de experimento (de quatro a cinco dias após a colheita), enquanto essa tendência só foi percebida para os frutos revestidos com a quitosana a partir do quinto dia de experimento (de sete a oito dias de colhido).

O retardo no amadurecimento do fruto não ocorreu apenas em seu aspecto visual e metabólico, como mostraram os primeiros resultados deste trabalho. A perda de firmeza da polpa mais lenta dos frutos revestidos, em relação aos frutos do grupo controle, indica que a quitosana não interrompe os ciclos fisiológicos e metabólicos desses frutos, apenas os retarda.

Outro aspecto importante é que o amolecimento natural da polpa do fruto durante o tempo de prateleira contribui significativamente para sua rejeição e logo são descartados. Desta forma, o uso da quitosana estaria contribuindo para o

aumento do tempo de prateleira do fruto, havendo assim um tempo maior para sua exposição e comercialização.

Também é importante ressaltar que os altos desvios apresentados nestes resultados são aceitáveis dentro da limitação da técnica utilizada para esta medição, que depende bastante da sensibilidade do operador.

Contudo as barras de desvio são consideravelmente diminuídas com a redução da firmeza da polpa dos frutos, no terceiro dia para os frutos do grupo controle e no quinto para os frutos revestidos como citado anteriormente, mostrando que o fruto já não oferece nenhuma resistência significativa.

4.2. Influência da atmosfera modificada com oxigênio sobre mamões 'golden', com e sem revestimento de quitosana.

A fim de estudar a influência do biofilme de quitosana na permeação de gases na superfície do fruto, este experimento contou com 12 amostras de mamão cv 'golden' no estágio I de maturação, divididos em quatro grupos que foram armazenados em recipientes idênticos e mesmas condições de temperatura e umidade, durante todo o experimento. Dois grupos receberam revestimento a partir de uma solução de 1,6%wt quitosana, destes um ficou sob fluxo constante de ar atmosférico (cerca de 22% O₂) de 1L/h e outro sob fluxo constante de oxigênio (Cilindro certificado White Martins – O₂ 99,8%) também de 1 L/h. Os outros dois grupos não receberam nenhum tipo de revestimento, porém, também foram armazenados, um deles sob fluxo de ar atmosférico e o outro de oxigênio (Tabela 4.2.1).

Tabela 4.2.1: Grupos de mamão 'golden' armazenado sob atmosfera controlada

Mamão 'Golden'	Nº de amostras	Revestimento	Atmosfera	Medidas
Grupo I	3	Nenhum	Ar sintético	Massa, taxa de emissão de C ₂ H ₄ e CO ₂
Grupo II	3	Quitosana 1,6%wt	Ar sintético	Massa, taxa de emissão de C ₂ H ₄ e CO ₂
Grupo III	3	Nenhum	Oxigênio	Massa, taxa de emissão de C ₂ H ₄ e CO ₂
Grupo IV	3	Quitosana 1,6%wt	Oxigênio	Massa, taxa de emissão de C ₂ H ₄ e CO ₂

Medidas de etileno

Relacionando a atmosfera modificada, com oxigênio, sobre a taxa de emissão de etileno dos frutos sem revestimento, tem-se nas figuras 4.2.1 e 4.2.2 as taxas de emissão de etileno em $\mu\text{L}/\text{h}.\text{kg}$, que representa o sinal da medida em ppmV, normalizados pela vazão de gás que passa pela célula fotoacústica e pela massa dos frutos, dos grupos I-Controle/ar e III - Controle/ O_2 além dos grupos II - Quitosana/ar e IV – Quitosana/ O_2 respectivamente, em função dos dias de experimento. Cada ponto no gráfico indica a média de três amostras e a barra de erro indica o desvio médio padrão.

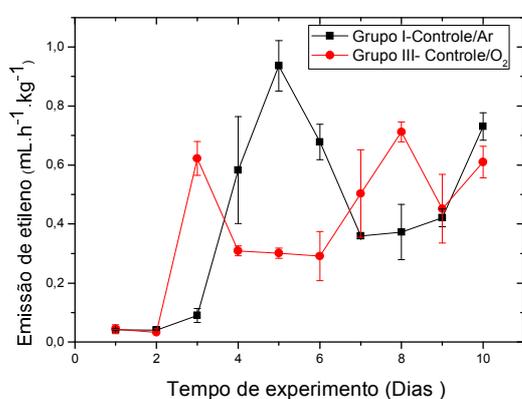


Figura 4.2.1: Emissão de etileno dos grupos I e III durante os dias de experimento.

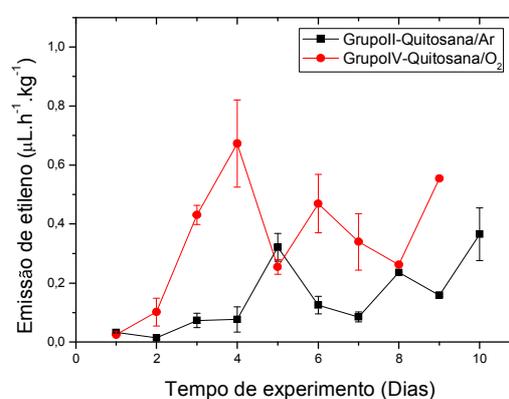


Figura 4.2.2: Emissão de etileno dos grupos II e IV durante os dias de experimento.

A atmosfera modificada, com oxigênio 99,8% (Grupo III), acelerou o processo de amadurecimento do fruto, como era esperado, já que o oxigênio faz parte da síntese de etileno (Figura 4.2.1).

O pico climatérico do grupo III, condicionado a atmosfera enriquecida com oxigênio, foi antecipado cerca de dois dias quando comparado ao grupo I, condicionado ao ar atmosférico, atingindo a taxa de emissão de aproximadamente 0,6 e 0,9 ppmV, respectivamente. Isso indica que a atmosfera rica em oxigênio acelerou o processo de maturação do fruto.

Apesar da antecipação do pico climatérico, no entanto, os frutos colocados sob a atmosfera de oxigênio não tiveram aumento da taxa de emissão de etileno aos frutos colocados em atmosfera normal do ar, dando a entender que o oxigênio disponível na atmosfera seria plenamente suficiente para a produção de etileno. A antecipação do pico climatérico pode estar relacionada ao fato de que uma

quantidade maior disponível de oxigênio poderia favorecer na velocidade de processos fisiológicos em fruto e, assim, a produção de etileno.

Um segundo pico de emissão aparece no oitavo dia de medida para os frutos do grupo III e no décimo dia para os frutos do grupo I, ou seja, dois dias após, bem como o pico climatérico, mostrando a coerência dos resultados. Esse segundo pico de emissão indica que os frutos estão em processo de senescência.

Nota-se na figura 4.2.2 que os frutos revestidos sob atmosfera de 99,8% oxigênio (Grupo IV), tiveram maior taxa de emissão de etileno que os frutos cobertos condicionados ao ar atmosférico (Grupo II). Bem como a antecipação e valor da taxa de emissão do pico climatérico, que para os frutos do Grupo IV ocorreu no quarto dia, com taxa de 0,7 ppmV, enquanto para o Grupo II foi no quinto dia com taxa que chegou a 0,3 ppmV.

Esses resultados comprovam as tendências percebidas no experimento anterior deste trabalho, de que o revestimento com biofilme de quitosana reduz a taxa de emissão de etileno e desta forma aumenta o tempo de prateleira dos frutos. Esta redução da taxa de emissão de etileno ocorre muito provavelmente pelo fato da quitosana impedir que parte do oxigênio disponível na atmosfera do fruto possa ser absorvida por ele, produzindo assim menos etileno.

Esta hipótese é fortalecida com valores da taxa de emissão de etileno do Grupo IV, onde se obtêm menor taxa de emissão que o Grupo I, como seria esperado pelo fato de conter mais oxigênio na atmosfera desses frutos, comprovando a idéia de que o biofilme de quitosana é pouco permeável à passagem de oxigênio.

Medidas de gás carbônico

Com o intuito de encontrar a relação da atmosfera modificada, com oxigênio, sobre as taxas de emissão de gás carbônico dos frutos sem revestimento relacionou-se nas figuras 4.2.3 e 4.2.4 a taxa de emissão de gás carbônico em 10mL/h.kg, que representa o sinal da medida em porcentagem multiplicado pela vazão de gás, que passa pelo URAS, e pela massa do fruto dos grupos I-Controle/ar e III - Controle/O₂ além dos grupos II - Quitosana/ar e IV – Quitosana/O₂ respectivamente, durante os dias de experimento). Nesse gráfico cada ponto representa a média dos três frutos e a barra de erro indica o desvio padrão.

Nestes gráficos cada ponto representa a média dos três frutos e a barra de erro indica o desvio padrão.

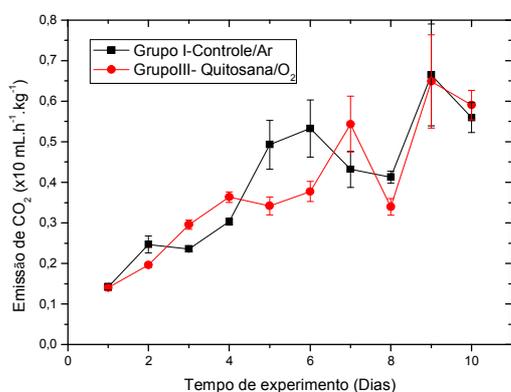


Figura 4.2.3: Emissão de gás carbônico dos grupos I e III durante os dias de experimento.

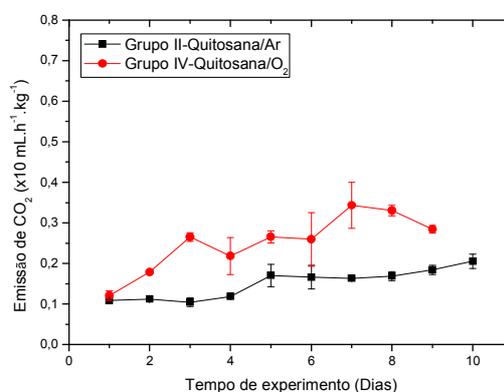


Figura 4.2.4: Emissão de gás carbônico dos grupos II e IV durante os dias de experimento.

A atmosfera modificada com oxigênio, na qual o grupo III foi submetido, não influenciou, de forma considerável, na taxa de emissão de gás carbônico em relação ao grupo I. Apenas no quarto dia de experimento (sexto dia de colhido), é que os frutos do grupo I sofrem um ligeiro aumento na taxa de emissão de gás carbônico em relação aos frutos do grupo III, coincidindo com o pico de etileno para este grupo (Figura 4.2.3).

Esse resultado corrobora com a idéia anteriormente discutida, de que o oxigênio disponível na atmosfera terrestre é suficiente para produção de etileno e gás carbônico, sintetizado pelo fruto, e ainda que haja aumento na concentração de oxigênio ao seu redor, isso não acarreta num aumento da taxa de emissão dos dois gases estudados.

De acordo com a figura 4.2.4 observa-se que assim como a taxa de emissão de etileno, o revestimento de quitosana também reduz a taxa de emissão de gás carbônico do fruto.

Esses resultados colaboram com a suposição de que o filme de quitosana é pouco permeável à passagem de oxigênio. A maior taxa de emissão de gás carbônico do grupo IV quando comparada ao grupo II, é facilmente explicada pela saturação de oxigênio na atmosfera do fruto, aumentando forçadamente a quantidade de moléculas que atravessam o filme de quitosana, aumentando conseqüentemente tanto a produção de etileno como de gás carbônico.

4.3. Influência do revestimento de quitosana sobre a emissão de gases do maracujá amarelo.

Nesse experimento, dez amostras de maracujá amarelo, no estágio I de maturação, foram divididas em dois grupos. Cinco destas amostras foram cobertas com solução de quitosana 1,6 wt% e permaneceram em repouso durante 24h para secagem do biofilme e as outras cinco não receberam nenhum tipo de revestimento (Tabela 4.3.1).

Tabela 4.3.1 – Grupos de amostras de maracujá amarelo

Maracujá amarelo	Nº de amostras	Revestimento	Medidas
Revestido	5	Quitosana 1,6 %wt	Massa, taxa de emissão de C ₂ H ₄ e CO ₂
Controle	5	Nenhum	

As amostras foram armazenadas sob as mesmas condições de temperatura e umidade (25°C ± 3°C e 80%, respectivamente). Para esta avaliação foram acompanhados diariamente massa, taxas de emissão de etileno e gás carbônico.

A figura 4.3.1 mostra a taxa de emissão de etileno, em µL/h.kg, que representa o sinal da medida em partes por milhão, multiplicado pela vazão de gás que passa pela célula fotoacústica e normalizada pela massa dos frutos do grupo de frutos controle e do grupo que recebeu o revestimento de quitosana, em função dos dias de experimento.

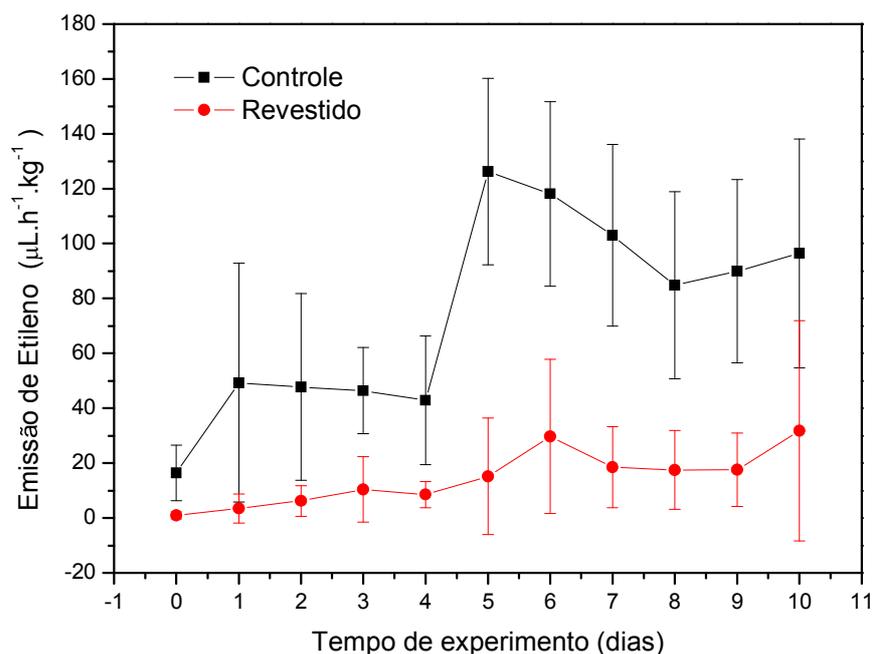


Figura 4.3.1: Emissão de etileno dos grupos de maracujá durante os dias de experimento.

Os resultados da figura 4.3.1 mostram um aumento esperado no quinto dia de experimento (sexto dia de colhido) para os frutos do grupo controle, chegando a cerca de $130 \mu\text{L.h}^{-1}.\text{kg}^{-1}$, considerado o pico climatérico deste processo de amadurecimento. Ainda que um comportamento similar da taxa de emissão de etileno tenha sido observado nos frutos que receberam o revestimento de quitosana, percebe-se uma considerável diminuição da sua taxa de emissão de etileno.

Esse fato está também, relacionado à hipótese de que o filme funciona como uma barreira à difusão de oxigênio pelo revestimento, reduzindo a síntese de etileno.

Na figura 4.3.2 a taxa de emissão de gás carbônico $10.\text{mL/h.kg}$, que representa o sinal da medida em porcentagem, multiplicada pela vazão de gás que passa pelo URAS e normalizada pela massa do grupo de frutos controle e do grupo de frutos que receberam revestimento de quitosana), em função do tempo de experimento.

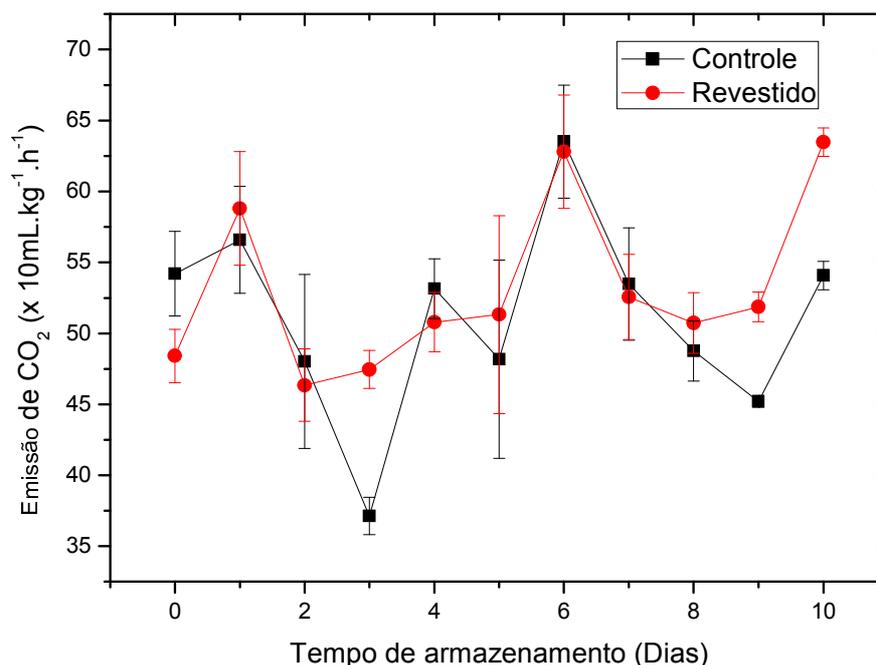


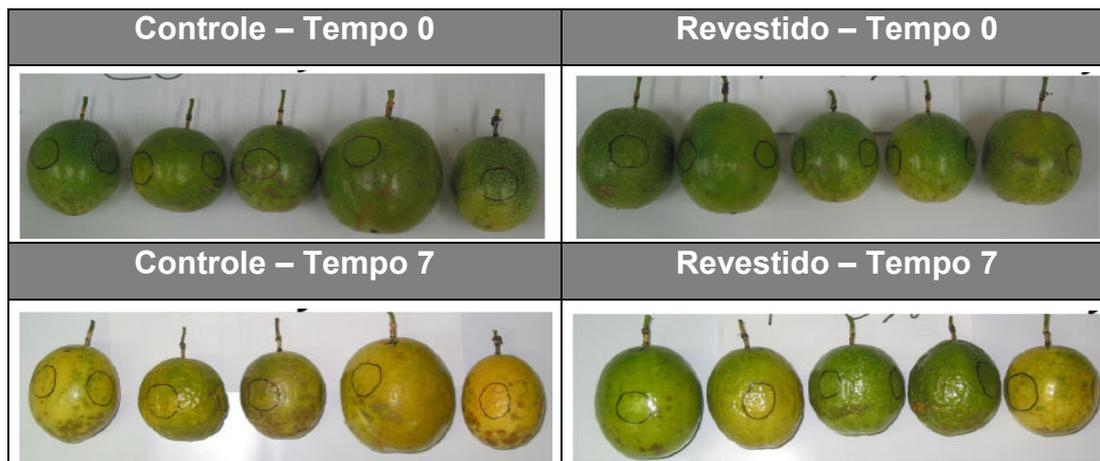
Figura 4.3.2: Emissão de gás carbônico dos grupos de maracujá durante os dias de experimento.

De acordo com a figura 4.3.2, nota-se que o revestimento de quitosana não altera significativamente a emissão de gás carbônico do maracujá. Não sendo impermeável a este gás. Isso corrobora a possibilidade do filme de quitosana ser menos permeável ao oxigênio, já que não há praticamente alteração dos valores de taxa de emissão de gás carbônico em função dos dias de experimento.

Estes resultados também comprovam que o filme de quitosana, permite a difusão de etileno. Uma vez que, foram percebidas durante os dias de experimento as altas taxas de emissão de etileno quando comparadas a outras frutas climatéricas, até mesmo com o mamão, chegando a emitir até 200 vezes mais, como mostram os resultados desse trabalho.

Outro fato importante é de que o etileno é autocatalítico, logo, se não fosse possível a difusão do etileno através do filme, uma micro-atmosfera, entre o revestimento e a casca do fruto (principalmente pelo murchamento do maracujá) se formaria, cada vez mais rica em etileno, acelerando seu processo de amadurecimento, ao contrário do que ocorreu durante o experimento como pode ser observado na tabela 4.3.2.

Tabela 4.3.2: Comparação entre maracujás revestidos e controle.



A tabela acima mostra a comparação visual entre os frutos do grupo controle e do grupo revestido com quitosana. Nota-se que no primeiro dia de experimento os frutos estão homogêneos quanto os aspectos físicos da casca. Após oito dias de experimento (tempo 7), como mostrado nos resultados anteriores, nota-se a desaceleração no amadurecimento dos frutos que receberam o revestimento de quitosana observando a coloração esverdeada na casca e o murchamento menos acentuado.

CAPÍTULO V

5. CONCLUSÕES

A espectroscopia fotoacústica é uma técnica adequada para o acompanhamento do amadurecimento de frutos climatérios, através da emissão de gases, ainda que estes estejam revestidos com biofilme de quitosana, devido a acuidade da técnica;

O revestimento de 1,6% wt. de quitosana interfere na troca gasosa na superfície do fruto, impedindo a saída de determinados gases, possivelmente vapor d'água, reduzindo a perda de massa do mamão e talvez também do maracujá, já que possuem características similares. Fato este de grande interesse comercial;

O biofilme de quitosana ao revestir frutos climatéricos influencia diretamente na emissão de gases. Seu emprego neste fim apresenta um futuro promissor, já que além de ter baixo custo, o biofilme de quitosana, reduz a emissão de etileno, desacelerando o amadurecimento;

O revestimento de quitosana ao ser empregado tanto no mamão quanto no maracujá, desacelerando seus processos de amadurecimento, permite maior tempo de prateleira, aumentando seu tempo de comercialização, reduzindo as perdas;

Enfim, o uso de quitosana no revestimento de frutos climatéricos é uma técnica promissora, pois seu baixo custo, aliado a capacidade de retardar o amadurecimento dos frutos climatéricos, pode auxiliar o país a atingir mercados consumidores mais distantes, sem perder qualidade, mantendo o produto *in natura*, sem alterar sua cor, cheiro, aspecto físico e sabor.

CAPÍTULO VI

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAZINGE, M. D. A.; FONTENOT, J. P.; ALLEN, V. G.; FLICK, G. J. J.; (1993). Ensiling characteristics of crab waste and wheat straw treated with different additives. *Agricultural and Food Chemistry*. v. 41, 657.

ALMOND, D.P.; PATEL, P.M.(1996) *Photothermal Science and Techniques*, ed. London, UK: Chapman & Hall, 5.

ANGELI, G.Z.; BOZÓKI, Z.; MIKLÓS, A.; LÖRINCZ, A.; THÖNY, A; SIGRIST, M.W. (1991) Design and characterization of a window less resonant photoacoustic chamber quipped with resonance locking circuitry. *Rev. Sci. Instruments*, v. 62 (3), 810.

ARCIDIACONO, S.; KAPLAN, D.L. (1992) Molecular-weight distribution of chitosan isolated from *Mucor-Rouxii* under different culture and processing conditions. *Biotechnology*, v. 39 (3), 281.

ASSIS, O.B.D.; LEONI, A.M.; (2003) Filmes comestíveis de Quitosana, *Revista Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento*, v. 30, 33.

BALDWIN, E.A.; NISPEROS-CARRIEDO, M.O.; BAKER, R. (1995) Use of edible coatings to preserve quality of lightly (and slightly) processed products. *Critical Reviews in food science and nutrition*, v. 35, 6, 509.

BALBINO, J. M. S. (2003) Manejo da colheita e da pós-colheita. In: COSTA, A. F. S.; COSTA, A. N. *Tecnologias para produção de goiaba*. Vitória: INCAPER.p. 285.

BEAULIEU, J.C.; OLIVEIRA, F.A.R.; FERNANDES, T.D.; FONSECA S.C., BRECHT, J.K. (1997) Fresh-cut kale: Quality assessment of Portuguese storage-supplied product for development of MPA system. *University of California, Postharvest Horticulture*, v.19, 145.

BELL, A. G. (1880) "On the Production and Reproduction of Sound by Light", Am. Journal Science, v.20, 305.

BENSON R. S. (2002) Use of radiation in biomaterial science: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, v. 191, p. 752.

BRON, I.U. (2006) Amadurecimento do mamão 'golden': Ponto de colheita, bloqueio da ação do etileno e armazenamento refrigerado. Tese de doutorado, Escola Superior de Agricultura "Luis de Queiroz", USP Piracicaba.

CHEN, J.; WANG, M.; HO, C. J. (1998) Volatile compounds generated from thermal degradation of N-acetylglucosamine. Agricultural and Food Chemistry. v. 46, 3207.

CRAVEIRO, A.A.; CRAVEIRO, A.C. e QUEIROZ, D.C. (1999) Quitosana – A fibra do futuro, Padetec, 124.

CAMILI, E.C.; BENATO, E.A.; PASCHOLATI, S.F.; CIA, P. (2007) Avaliação de Quitosana, aplicada em pós colheita, na proteção de uva Itália contra Botrytis cinérea. Summa Phytopatologica, v.33, 215.

CAMPANA-FILHO, S.P.; DESBRIÈRES, J. (2000) Chitin, chitosan and derivatives. In: FROLLINI, E.; LEÃO, A.; MATTOSO, L.H.C; Natural polymers and agrofibers composites. Embrapa instrumentação agropecuária, Instituto de Química de São Carlos, São Paulo, 41.

CASTILLO, B.; SMITH, M.A.L.; YADAVA, U.L. (1998) Plant regeneration from encapsulated somatic embryos of *Carica papaya* L. Plant Cell Reports, v.17, 172.

CHITARRA, M. I. F.; CHITARRA, A. B. (2005) Pós-colheita de frutas e hortaliças: Fisiologia e manuseio. 2. Ed. Lavras: UFLA, 785.

COULTATE, J. L. (2004). Alimentos: a Química de Seus Componentes,3, 368.

DA SILVA, M.G.; LIMA, J.A.P.; SHEL, M.S.; MARÍN, E.; GATTS, C.E.N.; CARDOSO, S. L.; CAMPOSTRINI, E.; PEREIRA, M.G.; CAMPOS, A.C.; MASSUNAGA, M.S.O.; VARGAS,H. (2001) Ethylene and CO₂ emission rates in tropical fruits investigated by infrared absorption techniques. Analytical science, v.17, 534.

DA SILVA, M. G.; SANTOS, E. O.; SHEL, M. S.; CARDOSO, S. L.; CAVALLI, A.; MONTEIRO, A. R.; de OLIVEIRA, J. G.; PEREIRA, M. G.; VARGAS, H. (2003) Effect of heat treatment on ethylene and CO₂ emissions rates during papaya (*Carica papaya*, L.) fruit ripening, *Review of Scientific Instruments*, v.1, 74.

De MARCHI., PARESCHE, F., & PULONE, L.; (2000) *The Astrophysical Journal*, v. 530, 342.

DE VRIES, H. S. M.; WASONO, M. A. J.; HARREN, F. J. M.; WOLTERING, E. J.; VAD DER VALK, H. C. M.; REUSS, J. (1996) Ethylene CO₂ emission rates and pathways in harvest fruits investigated, in situ, by laser photothermal deflection and photoacoustic techniques, *Post, Biology and Technology*, v. 8, 1.

DOYAMA, J. T.; RODRIGUES, H.G.; NOVELLI, E.L.B.; CEREDA, E.; VILEGAS,W. (2005) Chemical investigation and effects of the tea of *Passiflora alata* on biochemical parameters in rats. *Journal of ethnopharmacology*. v. 96, 371.

Food and Agriculture Organization of the United Nations, (2008); statistics.

FNP CONSULTORIA E COMÉRCIO (2009). Mamão, *Agriannual 2009*. Anuário estatístico da agricultura brasileira. São Paulo, 349.

GARCÍA, M.A.; MARTINO, M.N.; ZARITZKY, N.E. (1998) Plasticized starch-based coating to improve strawberry (*Fragaria x ananassa*) quality and stability. *Journal of agricultural and food chemistry*, v. 46 (9), 3758.

GLICKSMAN, M. (1982) Origin and classification of hydrocolloids. *Food hydrocolloids*. Boca Raton: CRC Press, v. 3,15.

GOULART, G. A. S. (2006) Obtenção e caracterização de micropartículas de quitosana contendo papaína, Tese de doutorado, Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP.

HIRANO, S. (1996) *Biotechnology. Annual Research*. v. 2, 237.

IBAMA Lagosta (1994) *Carangueijo-uçá e Camarão do Nordeste*, GPE-IBAMA.

IBRAF (2005) *Relatório anual do Instituto Brasileiro de Fruticultura*.

IBRAF (2008) Comparativo de exportações brasileiras de frutas frescas.

KAMPER, S. L.; FENNEMA, O. (1984a) Water vapor permeability of edible bilayer films. *Journal of Food Science*, v. 49, p. 1478.

KAMPER, S. L.; FENNEMA, O. (1984b) Water vapor permeability of an edible, fatty acid bilayer film. *Journal of Food Science*, v. 49, 1482.

KENDE, H. (1993) Ethylene biosynthesis. *Rev. Plant Physiology.*, v.44, 283.

KESTER, J.J.; FENNEMA, O.R. (1986) Edible films and coatings: a review. *Food technology*, v.40 (12), 47.

KLUGE, R.A.; NACHTIGAL, J.C. (1997) Fisiologia e manejo pós colheita de frutas de clima temperado, Pelotas, UFPEL.

KROCHTA, J. M.; De MULDER-JOHNSON, C. M. (1997) Edible and biodegradable polymer films: Challenges and opportunities. *Food Technology*, v. 51, 61.

KUBOTA, N.; TASTUMOTO, N.; SANO, T.; TOYA, K.; (2000) A simple preparation of half N-acetylated chitosan highly soluble in water and aqueous organic solvents. *Carbohydrates Polymers Research, Japan*, v. 324 (4), 268.

LIEBERMAN, M. (1979) Biosynthesis and action of ethylene. *Rev. Plant Physiol*, v.30, 533.

LUFT, K.F; *Z. tech. Phys.*, Ed. 90, 326.

MALETTE, W. (1983) Chitosan: a new hemostatic. *Annals of Thoracic Surgery*, v.36, 55.

MARTINS, D. dos S.; COSTA, A. de F. S. da (eds.). (2003) A cultura do mamoeiro: tecnologias de produção; Incaper; 497.

MONTEIRO Jr; O. A. (2000) Preparação, modificação química e calorimetria do biopolímero quitosana. Dissertação de mestrado, Instituto de Química; Universidade Estadual de Campinas; Campinas – SP.

MUZZARELLI, R. A. A. (1973) Natural Chelating Polymers: Alginic Acid, Chitin and Chitosan, Pergamon, New York.

MUZZARELLI, R. A.; ILARI, P.; TARSI, R.; DBINI, B.; XIA, W. (1994) Chitosan from *absidiacoerulea*. Carbohydrate Polymers. v. 25, 45.

MIKLÓS, A.; HESS, P. (2000) Modulated and pulsed photoacoustic in trace gas analysis. Analytical Chemistry, v.72 (1), 30A.

NACHREINER, M.L.; DOS SANTOS, R.R.P.; BOTEON, M. (2002) Janelas de mercado: A fruticultura brasileira no mercado internacional. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Anuário Brasileiro da Fruticultura, 9.

OLIVEIRA JÚNIOR, M. E. de. (1997) Importância econômica. Mamão: Tecnologia de produção pós-colheita, exportação, mercados. Porto Alegre: Cinco continentes, v.1; 9.

OLIVEIRA JUNIOR, L. F. G.; COELHO, E. M.; COELHO, F. C. (2006) Caracterização pós-colheita de mamão armazenado em atmosfera modificada. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental. Campina Grande, v.10 (3), 660.

PETER, M. G.; J. M. S. (1995) Applications and environmental aspects of chitin and chitosan. Pure Applied Chemistry. v. 4, 629.

RABEA, E.I.; BADAWY, M.E.T.; STEVENS, C.V.; SMAGHE, G. e STEURBAUT, W. (1993) Chitosan as antimicrobial agent: applications and mode of action. Biomacromolecules, v.4, (6), 1457.

RAVI KUMAR, M. N. V. (2000) A review of chitin and chitosan application. Reaction Functional Polymers, 46.

ROSENCWAIG, A. (1980) "Photoacoustic and photothermal spectroscopy" Chemical Analysis Series (P.J. Elsing and J.D. Wineforder, Eds.) Wiley, v. 57.

SCHEIBLER, M.V.; LISBOA-FILHO, F.F. (2006) Frutas tropicais: Levantamento das exportações brasileiras, Revista de negócios internacionais, Piracicaba – São Paulo, 4.

SIGRIST, M.W. (1994) Air Monitoring by Spectroscopic Techniques, New York, USA: Wiley Interscience, 531.

SINHA, V.R.; SINGLA, A. K.; WADHAWAN, S.; KAUSHIK, R.; KUMRIA, R.; BANSAL, K.; DHAWAN, S. (2004). Chitosan microspheres as a potential carrier for drugs. International Journal of Pharmaceutics, v.274, 1.

TENUTA FILHO, A.; ZUCAS, S. M. (1985) Cefalotórax de camarão-rosa. IV-Recuperação e avaliação química da proteína. Ciência e Tecnologia de Alimentos. Ciência e Tecnologia de Alimentos. v. 5 (2), 78.

TENUTA FILHO, A.; ZUCAS, S. M. B. (1987) Cefalotórax de camarão-rosa. VI. Caracterização químico-nutricional do resíduo obtido após a recuperação da proteína. Boletim as Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos, v. 21, 163.

WILEY, R.C. (1994) Introduction to minimally processed refrigerated fruits and vegetables, Minimally processed refrigerated fruits & vegetables, New York.

WILLIAN, D. F. (1987) Definitions in biomaterials. Elsevier, New York.

ZYCHER M. (1992) Szycher's dictionary of biomaterial and medical devices.