



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Campus de São José do Rio Preto

Maria Mariana Garcia de Oliveira

**Filmes de proteína de soja e carboximetilcelulose e aplicação como
cobertura comestível em secagem intermitente de mamão**

São José do Rio Preto
2019

Maria Mariana Garcia de Oliveira

**Filmes de proteína de soja e carboximetilcelulose e aplicação como
cobertura comestível em secagem intermitente de mamão**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos, junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Financiadora: FAPESP – Processo 2017/08544-0

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Aparecida Mauro
Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Keila de Souza Silva

São José do Rio Preto
2019

O48f

Oliveira, Maria Mariana Garcia de

Filmes de proteína de soja e carboximetilcelulose e aplicação como cobertura comestível em secagem intermitente de mamão / Maria Mariana Garcia de Oliveira. -- São José do Rio Preto, 2019

139 p. : il., tabs., fotos

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto

Orientadora: Maria Aparecida Mauro

Coorientadora: Keila de Souza Silva

1. Filmes biodegradáveis. 2. Cobertura comestível. 3. Secagem convectiva. 4. Intermitência térmica. 5. Consumo energético. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

Maria Mariana Garcia de Oliveira

**Filmes de proteína de soja e carboximetilcelulose e aplicação como
cobertura comestível em secagem intermitente de mamão**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos, junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Financiadora: FAPESP – Processo 2017/08544-0

Comissão Examinadora

Prof^ª. Dr^ª. Maria Aparecida Mauro
UNESP – Campus de São José do Rio Preto
Orientador

Prof^ª. Dr^ª. Vânia Regina Nicoletti
UNESP – Campus de São José do Rio Preto

Profa. Dra. Carolina Castilho Garcia
UEL – Londrina

São José do Rio Preto
30 de agosto de 2019

Aos meus pais, meu alicerce.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me dar forças, por ser meu lar e minha calmaria.

Aos meus pais, pelo colo quando precisei, pelo apoio incondicional a cada escolha, por se orgulharem de quem me tornei e, principalmente, por estarem sempre presentes.

À minha orientadora Prof^a. Dr^a. Maria Aparecida Mauro, pela orientação, por confiar e acreditar em mim apesar de todas as minhas inseguranças e por compartilhar seu conhecimento comigo.

À minha coorientadora Prof^a. Dr^a. Keila de Souza Silva, por três anos atrás ter me encorajado a seguir um caminho que eu nem imaginava e por toda a dedicação ao nosso trabalho.

Às minhas amigas de laboratório, por toda ajuda, companheirismo e risadas. Agradeço em especial a Laís e a Ana Filippin, pedi muito a Deus que me rodeasse de pessoas boas, Ele me ouviu e me presenteou vocês.

Às minhas amigas quase irmãs, Bruna, Ana, Taís, Isabela, Fernanda, Dani e Ingrid, que apesar dos caminhos terem se desencontrado permaneceram em minha vida, compartilhando das minhas alegrias e frustrações.

Agradeço à Prof^a. Dr^a. Vânia Regina Nicoletti e a Dr^a. Aline Margarete Furuyama Lima pelas correções e sugestões no exame de qualificação.

À Prof^a. Dr^a. Vânia Regina Nicoletti e ao Prof. Dr. Fabio Yamashita por terem aceitado fazer parte da minha banca.

À Prof^a Dr^a. Márcia Perez dos Santos Cabrera, por ter disponibilizado o equipamento Zetasizer Nano ZS (Processo FAPESP 2012/24259-0) para realização da análise do potencial zeta.

À Professora Dr^a. Célia Maria Landi Franco, por ter disponibilizado o Difratômetro de Raios X e à Flávia Villas Boas pela ajuda na operação do equipamento.

À professora Dr^a. Ana Carolina Conti e Silva, por disponibilizar o texturômetro e à técnica Alana pelo auxílio durante as análises.

À Prof^a. Dr^a. Vânia Regina Nicoletti e à técnica Michele Eliza Cortazzo Menis pela disponibilidade, paciência e ajuda no DSC.

A todos os professores, técnicos e funcionários do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos.

À Denver Especialidades pela doação da carboximetilcelulose.

Agradeço à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela concessão da bolsa de pesquisa (2017/08544-0) e pelo auxílio financeiro (2017/02808-6).

RESUMO

O objetivo do presente trabalho foi investigar a elaboração de coberturas comestíveis à base de proteína e polissacarídeo e suas aplicações em secagem intermitente de mamão em pedaços, a fim de minimizar perdas nutricionais e consumo de energia durante o processo. Filmes à base de proteína isolada de soja (SPI) com adição de diferentes concentrações (0,125; 0,25; 0,375 e 0,5%) de carboximetilcelulose (CMC) foram elaborados em pH 11 e no pH de coacervação (pHc) dos biopolímeros. A intensidade das interações proteína-polissacarídeo, os efeitos do pH, força iônica e razão de SPI/CMC na carga líquida desses biopolímeros foi investigada a partir da medida do potencial zeta das soluções filmogênicas. Os filmes obtidos foram caracterizados quanto a sua morfologia, propriedades mecânicas, estruturais, óticas e permeabilidade ao vapor de água (PVA) e ao oxigênio (PO₂). A resistência dos filmes melhorou com o acréscimo crescente do polissacarídeo, porém, filmes em pHc perderam elasticidade, tornando-se mais quebradiços e morfologicamente mais heterogêneos que em pH 11, além de apresentarem grande aumento da opacidade. A PVA dos filmes não apresentou mudanças expressivas com a adição da CMC e/ou mudança no pH, porém, a solubilidade aumentou nos filmes em pH 11. Por outro lado, a permeabilidade ao oxigênio dos filmes em pH 11 diminuiu com a incorporação da CMC na matriz do filme, sendo a formulação composta por 0,375% de CMC a menos permeável ao gás e, portanto, selecionada para aplicação como pré-tratamento na secagem de mamão (*Carica papaya* L.), na forma de cobertura comestível, com o objetivo de retardar reações oxidativas durante o processo de secagem com ar aquecido. Para isso, mamão em pedaços, com ou sem adição de cobertura à sua superfície, foram secos até uma umidade média de $6,67 \pm 0,45\%$ (b.u.) por meio de secagem convectiva contínua ou intermitente. Os ensaios de secagem com aplicação de intermitência térmica foram conduzidos em dois estágios, o primeiro com temperaturas elevadas de 80 e 95 °C com duração de 40 e 15 minutos, respectivamente, e, o segundo estágio, à temperatura mais amena de 60 °C. As secagens contínuas foram conduzidas à mesma temperatura do segundo estágio das secagens intermitentes (60 °C). Os efeitos da cobertura e dos diferentes tipos de operação de secagem (com ou sem intermitência) foram avaliados por meio das mudanças nas características físicas e nutricionais do produto final e do consumo energético calculado através de um balanço de energia. Verificou-se que a cobertura melhorou a retenção do licopeno nas secagens contínuas e intermitentes. A aplicação de intermitência térmica, por sua vez, causou maior degradação de licopeno do que as secagens contínuas, independentemente da presença da cobertura. A cor característica do

mamão fresco foi conservada ao longo do processo de desidratação e intensificada com a intermitência e a cobertura. Além disso, a aplicação da intermitência térmica reduziu o tempo total do processo, além de proporcionar uma redução de até 17% no consumo energético.

Palavras-chave: Filmes biodegradáveis. Cobertura comestível. Secagem convectiva. Intermitência térmica. Consumo energético. Carotenoides.

ABSTRACT

This study aimed to investigate the development of protein and polysaccharide-based edible coatings and its application in intermittent drying of papaya pieces, in order to minimize nutritional losses and energy consuming. Soy protein (SPI) based films with different concentrations (0.125; 0.25; 0.375 and 0.5%) of carboxymethylcellulose (CMC) were prepared at pH 11 and at biopolymers coacervation pH (pHc). The intensity of protein-polysaccharide interaction, the pH effects, ionic strength and SPI/CMC ratio on the net charge of these biopolymers were investigated by measuring the zeta potential of filmogenic solutions. The films were characterized regarding their morphology, mechanical, structural and optical properties and water vapor (WVP) and oxygen (OP₂) permeabilities. The films strength has improved with increasing polysaccharide addition, however, films at pHc lost their elasticity, becoming more brittle and morphologically more heterogeneous than at pH 11, besides presenting a great increase of opacity. The WVP of films didn't show expressive changes with CMC addition and/or pH change, but they presented increased solubility at pH 11. On the other hand, the oxygen permeability of films at pH 11 decreased with the CMC incorporation in film matrix, being the formulation composed by 0.375% CMC the less permeable to the gas and, therefore, selected to be applied as a pretreatment in papaya (*Carica papaya* L.) drying, as edible coating, with the goal to delay oxidative reaction during hot air drying. For this, papaya pieces, with or without coating, were dried until to achieve a water content of $6.67 \pm 0.45\%$ (w.b.) by continuous or intermittent convective drying. The drying trials with application of thermal intermittence were conducted in two stages. The first one at elevated temperatures of 80 and 95 °C lasting 40 and 15 minutes, respectively, and, the second stage, at lower temperature of 60 °C. The continuous drying was conducted at the same temperature as the second stage of intermittent drying (60 °C). The effects of coating and different drying operations (with and without intermittence) were evaluated by changes in physical and nutritional characteristics of the final product and by the energy consumption calculated through an energy balance. Coating improved the lycopene retention in continuous and intermittent drying. On the other hand, the thermal intermittence caused higher lycopene degradation than continuous drying, regardless the presence of the coating. The fresh papaya characteristic color was preserved throughout the dehydration process and intensified with the intermittence and the coating. Besides that, the thermal intermittence reduced the total drying time and provided an energy saving of approximately 17%.

Keywords: Biodegradable films. Edible coating. Convective drying. Thermal intermittence. Energy consumption. Carotenoids.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Curva de secagem típica em condições constantes de operação.....	25
Figura 2 – Parte da estrutura da celulose (a) e representação esquemática da reação de obtenção da CMC (b)	35
Figura 3 – Estruturas das oito possíveis unidades repetitivas presentes nas cadeias de carboximetilcelulose.....	36
Figura 4 – Cápsulas de rosca com vedação de borracha (a) e amostras de filme fixas nas cápsulas e dispostas nos dessecadores (b)	43
Figura 5 – Secador de leito fixo com convecção forçada.....	49
Figura 6 - Inserção dos termopares na fruta para realização do ensaio de temperatura de superfície	50
Figura 7 – Amostras sem (a) e com adição de cobertura (b) dispostas nas bandejas antes do processo de secagem.....	52
Figura 8 – Amostras após o processo de secagem submetidas a diferentes tratamentos	52
Figura 9 – Diagrama esquemático do secador. (a) inversor de frequência; (b) disjuntor geral e acionadores das resistências; (c) controlador de temperatura; (p) PT 100; (H) higrômetro; (L) sensor de temperatura acoplado ao controlador	56
Figura 10 – Potencial zeta de soluções aquosas de CMC (0,5%) obtidas a partir de celulose de madeira (a) e linter de algodão (b) em função do pH	64
Figura 11 - Potencial zeta das soluções aquosas puras de SPI (5%) (a) e CMC (0,5%) (b) em função do pH e diferentes forças iônicas.....	68
Figura 12 – Potencial zeta das misturas de SPI (5%) e CMC (0,125 (a); 0,25 (b); 0,375 (c) e 0,5% (d) em função do pH e diferentes concentrações de sal.....	70
Figura 13 – Potencial zeta de soluções aquosas de CMC (0,5%) e SPI (5%) em função do pH	71
Figura 14 – Potencial zeta das misturas de SPI (5%) e CMC (0,125; 0,25; 0,375 e 0,5%) em função do pH, 20 mM.....	72
Figura 15 – Determinação do pH _c das misturas de SPI e CMC (0,125% (a), 0,25% (b), 0,375% (c), 0,5% (d)) a partir do ajuste de uma equação da reta aos dados de potencial zeta	73
Figura 16 – Transmitância dos filmes de SPI e dos filmes compostos (SPI/CMC) coacervados (pH _c) e no pH 11 com diferentes concentrações de CMC	79
Figura 17 – MEV dos filmes biodegradáveis à base de SPI e (a) 0% CMC pH 11; (b ₁) 0,125% CMC pH 11; (b ₂) 0,125% CMC pH _c ; (c ₁) 0,25% CMC pH 11; (c ₂) 0,25% CMC pH _c ; (d ₁) 0,375% CMC pH 11; (d ₂) 0,375% CMC pH _c ; (e ₁) 0,5% CMC pH 11; (e ₂) 0,5% CMC pH _c . Vista superior com aumento de 250 ×	81
Figura 18 – MEV dos filmes biodegradáveis à base de SPI e (a) 0% CMC pH 11; (b ₁) 0,125% CMC pH 11; (b ₂) 0,125% CMC pH _c ; (c ₁) 0,25% CMC pH 11; (c ₂) 0,25% CMC pH _c ; (d ₁) 0,375% CMC pH 11; (d ₂) 0,375% CMC pH _c ; (e ₁) 0,5% CMC pH 11; (e ₂) 0,5% CMC pH _c . Vista superior com aumento de 10000 ×	82
Figura 19 – MEV dos filmes biodegradáveis à base de SPI e (a) 0% CMC pH 11; (b ₁) 0,125% CMC pH 11; (b ₂) 0,125% CMC pH _c ; (c ₁) 0,25% CMC pH 11; (c ₂) 0,25% CMC pH _c ; (d ₁) 0,375% CMC pH 11; (d ₂) 0,375% CMC pH _c ; (e ₁) 0,5% CMC pH 11; (e ₂) 0,5% CMC pH _c . Vista transversal com aumento de 250 ×	83
Figura 20 – MEV dos filmes biodegradáveis à base de SPI e (a) 0% CMC pH 11; (b ₁) 0,125% CMC pH 11; (b ₂) 0,125% CMC pH _c ; (c ₁) 0,25% CMC pH 11; (c ₂) 0,25% CMC pH _c ;	

(d ₁) 0,375% CMC pH 11; (d ₂) 0,375% CMC pHc; (e ₁) 0,5% CMC pH 11; (e ₂) 0,5% CMC pHc. Vista transversal com aumento de 10000 ×	84
Figura 21 – Isotermas de sorção dos filmes à base de SPI (5%) e CMC (0,125; 0,25; 0,375; 0,5%) no pH 11 (a) e pHc (b)	88
Figura 22 – DRX das matérias-primas SPI (a) e CMC (b) em pó.....	90
Figura 23 – DRX dos filmes biodegradáveis à base de SPI (5%) e diferentes concentrações de CMC no pH 11	92
Figura 24 – Termograma das matérias-primas em pó SPI (a) e CMC (b) e dos filmes obtidos em pH 11 contendo 0,125% CMC com adição de 2% de glicerol (c) e sem adição de glicerol (d)	95
Figura 25 – Temperatura de superfície de pedaços de mamão sem adição de cobertura em função do tempo de secagem para as temperaturas de 60, 80 e 95 °C	101
Figura 26 – Temperatura de superfície de pedaços de mamão com adição de cobertura em função do tempo de secagem para as temperaturas de 60, 80 e 95 °C	101
Figura 27 – Conteúdo de água, em base seca, experimental e calculado, de secagens contínuas (a) e intermitentes (b, c) de pedaços de mamão com e sem cobertura em função do tempo de secagem.....	105
Figura 28 – Taxa de secagens contínuas e intermitentes de pedaços de mamão cobertos e não-cobertos em função da umidade	109

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição centesimal do mamão Formosa por 100 g de parte comestível	23
Tabela 2 – Permeabilidade ao vapor de água e ao oxigênio de diversos filmes à base de proteínas, sem e com adição de polissacarídeos, lipídeos e plastificantes	30
Tabela 3 – Permeabilidade ao vapor de água e ao oxigênio de diversos filmes à base de polissacarídeos, com eventual adição de proteína e plastificante.....	31
Tabela 4 – Fonte, viscosidade e grau de substituição (GS) fornecidos pela empresa DENVER para os diferentes tipos de CMC	37
Tabela 5 – Tratamento, condições de temperatura e tempo de secagem intermitente e contínua	51
Tabela 6 – Potencial zeta (ζ) em mV das soluções de CMC em diferentes diluições (pH 3,0)	62
Tabela 7 – Permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes elaborados a partir dos diferentes tipos de CMC e respectivas espessuras.....	65
Tabela 8 – Tensão (MPa), deformação (%) e módulo de Young (MPa) dos filmes elaborados a partir das dos diferentes tipos de CMC.....	65
Tabela 9 – Valores de permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes de SPI e SPI/CMC no pH 11 e pHc condicionados sob diferentes gradientes de umidade relativa ΔUR (%)	75
Tabela 10 – Tensão (MPa) e deformação (%) dos filmes de SPI e dos filmes compostos (SPI/CMC) coacervados (pHc) e no pH 11 com diferentes concentrações de CMC	76
Tabela 11 – Parâmetros L^* , a^* e b^* e opacidade (%) dos filmes de SPI e dos filmes compostos (SPI/CMC) coacervados (pHc) e no pH 11 com diferentes concentrações de CMC	78
Tabela 12 – Solubilidade em água e umidade dos filmes de SPI e dos filmes compostos (SPI/CMC) coacervados (pHc) e no pH 11 com diferentes concentrações de CMC	85
Tabela 13 – Parâmetros do modelo de GAB ajustado aos dados experimentais dos filmes à base de SPI em diferentes concentrações de CMC e pHs	89
Tabela 14 – Comportamento térmico das matérias-primas e dos filmes compostos (0,125% CMC) no pH 11	94
Tabela 15 – Valores de permeabilidade ao oxigênio dos filmes de SPI e SPI/CMC (pH 11) a $50 \pm 4\%$ UR, $23\text{ }^\circ\text{C}$ e gradiente de pressão parcial de oxigênio de 101325 Pa.....	99
Tabela 16 – Temperatura de superfície de pedaços de mamão sem e com adição de cobertura em função do tempo de secagem para as temperaturas de 60, 80 e $95\text{ }^\circ\text{C}$	102
Tabela 17 – Porcentagem de cobertura, umidade (base úmida) e atividade de água das fatias de mamão antes e após o processo de secagem contínua ou intermitente.....	103
Tabela 18 – Coeficiente de difusão ($\text{m}^2 \times \text{s}^{-1}$), R^2 e P (%) das secagens contínuas e intermitentes	107
Tabela 19 – Potência (P) média e consumo (C) das secagens contínuas e intermitentes de pedaços de mamão cobertos e não cobertos	112
Tabela 20 – Conteúdo de licopeno ($\mu\text{g/g}$ amostra seca) antes e após as secagens contínuas e intermitentes, com e sem cobertura, e retenção durante o processo.....	113
Tabela 21 – Parâmetros L^* , a^* , b^* , C^* e h^* das amostras frescas e secas, para secagens contínuas ($60\text{ }^\circ\text{C}$) e intermitentes $80\text{ }^\circ\text{C}/40\text{ min}/60\text{ }^\circ\text{C}$ e $95\text{ }^\circ\text{C}/15\text{ min}/60\text{ }^\circ\text{C}$ sem e com aplicação prévia de cobertura	118

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Abs	Absorbância
Aw	Atividade de água
BaCl₂	Cloreto de bário
C	Consumo
C/C	Com adição de cobertura
Cf	Concentração final em base seca
Ci	Concentração inicial em base seca
CMC	Carboximetilcelulose
DRX	Difração de raios x
e	Espessura
GS	Grau de substituição
L	Líter de algodão
M	Madeira
MgCl₂	Cloreto de magnésio
NaNO₂	Nitrito de sódio
P	Potência
pHzeta/pHc	pH de coacervação
pI	Ponto isoelétrico
PO₂	Coefficiente de permeabilidade ao oxigênio
Ps	Pressão de saturação do vapor de água a 25 °C
PVA	Permeabilidade ao vapor de água
Ret	Retenção
S/C	Sem adição de cobertura
SPI	Proteína isolada de soja
Td	Temperatura de desnaturação
Tdeg	Temperatura de degradação
Tg	Temperatura de transição vítrea
TPO₂	Taxa de permeabilidade ao oxigênio
TPVA	Taxa de permeabilidade ao vapor de água
UR	Umidade relativa
URE	Umidade relativa de equilíbrio

LISTA DE SÍMBOLOS

cP	Centipoise
V	Volts
m	Metro
s	Segundo
h	Hora
g	Gramma
kg	Quilograma
°C	Grau Celsius
J	Joule
W	Watt
Pa	Pascal
ζ	Potencial zeta
μ	Mobilidade eletroforética
η	Viscosidade
ϵ	Permissividade
δ	Espessura média dos filmes
Δ	Delta / Variação
X_m	Umidade da monocamada em base seca
y^{calc}	Umidade em base seca calculada
y^{exp}	Umidade em base seca experimental
D	Coefficiente de difusão
D_{ef}	Coefficiente de difusão efetivo
ρ_w	Concentração mássica de água
t	Tempo
X_w^{eq}	Fração mássica de água no equilíbrio em base seca
X_w⁰	Fração mássica inicial de água em base seca
X_w	Fração mássica de água em base seca
a	Coefficiente angular da reta
b	Coefficiente linear
v	Volume úmido
Y	Umidade absoluta do ar

T	Temperatura
\dot{m}_i	Taxa de ar seco na posição i do secador
\dot{Q}_i	Vazão de ar da mistura na posição i do secador
\dot{E}	Taxa de água evaporada
H_i	Entalpia do ar na posição i do secador

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
2 OBJETIVOS	22
2.1 Objetivo geral	22
2.2 Objetivos específicos	22
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
3.1 Mamão	23
3.2 Secagem convectiva e intermitente.....	24
3.3 Filmes e coberturas comestíveis	26
Gontard et al. (1996).....	31
3.4 Carboximetilcelulose (CMC).....	34
4 MATERIAL E MÉTODOS	36
4.1 Materiais	36
4.2 Seleção e elaboração de filmes comestíveis	37
4.2.1 Seleção das matérias-primas para a elaboração dos filmes comestíveis.....	37
4.2.2 Elaboração das soluções filmogênicas e dos filmes biodegradáveis de CMC.....	38
4.2.3 Elaboração das soluções filmogênicas e dos filmes biodegradáveis de SPI.....	39
4.2.4 Elaboração das soluções filmogênicas e dos filmes biodegradáveis a partir da mistura de SPI e CMC.....	40
4.3 Caracterização das soluções filmogênicas e dos filmes biodegradáveis	41
4.3.1 Potencial zeta (ζ)	41
4.3.2 Espessura dos filmes	42
4.3.3 Sólidos totais	42
4.3.4 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)	42
4.3.5 Propriedades mecânicas	44
4.3.6 Propriedades óticas.....	45
4.3.7 Microscopia eletrônica de varredura	45
4.3.8 Solubilidade em água	46
4.3.9 Isotermas	46
4.3.10 Difração de Raios X	47
4.3.11 Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	47
4.3.12 Permeabilidade ao oxigênio (PO ₂)	48
4.4 Secagem	48
4.4.1 Secadores.....	48

4.4.2 Preparo da amostra	49
4.4.3 Temperatura de superfície	50
4.4.4 Ensaios de secagem	51
4.4.5 Modelagem matemática das secagens	53
4.4.6 Balanço de energia	55
4.5 Metodologia analítica	58
4.5.1 Sólidos solúveis	58
4.5.2 Umidade	58
4.5.3 Atividade de água	59
4.5.4 Cor	59
4.5.5 Conteúdo de carotenoides e cálculo de retenção durante o processo	59
4.6 Análise estatística	60
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
5.1 Caracterização das soluções filmogênicas e dos filmes biodegradáveis à base de CMC	61
5.1.1 Potencial zeta (ζ)	61
5.1.2 Permeabilidade ao vapor de água dos filmes biodegradáveis à base de CMC	64
5.1.3 Propriedades mecânicas dos filmes biodegradáveis à base de CMC	65
5.1.4 Seleção da carboximetilcelulose	67
5.2 Caracterização das soluções filmogênicas e dos filmes biodegradáveis à base de SPI e CMC	67
5.2.1 Potencial zeta (ζ)	67
5.2.2 Permeabilidade ao vapor de água	74
5.2.3 Propriedades mecânicas	75
5.2.4 Propriedades óticas	77
5.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	80
5.2.6 Solubilidade em água	85
5.2.7 Isotermas	87
5.2.8 Difração de Raios X (DRX)	90
5.2.9 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	93
5.2.10 Permeabilidade ao oxigênio (PO_2)	98
5.2.11 Seleção da cobertura comestível	99
5.3 Secagem	100
5.3.1 Temperatura de superfície	100
5.3.2 Umidade, atividade de água e % de cobertura	102
5.3.3 Cinética de secagem e coeficiente de difusão	104

5.3.4 Taxa de secagem	109
5.3.5 Balanço de energia	111
5.3.6 Conteúdo e retenção de carotenoides	113
5.3.7 Cor.....	116
6 CONCLUSÕES.....	119
REFERÊNCIAS	122
APÊNDICE A: Imagens dos filmes biodegradáveis elaborados durante a pesquisa	138
APÊNDICE B: Rachaduras observadas nos filmes biodegradáveis elaborados em pHc	139

1 INTRODUÇÃO

Os principais materiais utilizados como embalagem pelas indústrias alimentícias são os plásticos, como poliestireno (PS), polietileno (PE), polipropileno (PP) e polietileno tereftalato (PET) (COLES; McDOWELL; KIRWAN, 2003; ROBERTSON, 2012). Provenientes de fonte não renovável, os polímeros sintéticos, em sua maioria, não são biodegradáveis e o acúmulo gerado pelo descarte excessivo dessas embalagens passa a ser um problema ambiental. Diante disso, na tentativa de substituir embalagens plásticas tradicionais, cada vez mais a atenção de pesquisadores tem se voltado para o uso de macromoléculas naturais para a obtenção de materiais de embalagem à base de biopolímeros com apelo de sustentabilidade e biodegradabilidade (AZEREDO et al., 2014). Os filmes de natureza biocompatível e biodegradável são uma alternativa a embalagens à base de derivados de petróleo, uma vez que podem ser elaborados a partir de proteínas, polissacarídeos e/ou lipídeos e serem aplicados em sistemas alimentícios (KOKOSZKA et al., 2010; MALI et al., 2006; GUERRERO et al., 2011). Por atuarem como barreira à transferência de massa, filmes e coberturas comestíveis são elaborados com o propósito de controlar a transferência de substâncias tais como água, oxigênio, gás carbônico e aromas, de forma a proteger o alimento, estender sua vida de prateleira e melhorar sua qualidade (McHUGH, 2000; CAO; FU; HE, 2007).

Dentre os tipos de proteínas e polissacarídeos com potencial para formar filmes estão a proteína isolada de soja (SPI) e a carboximetilcelulose (CMC). O Brasil é um dos maiores produtores de soja do mundo (CONAB, 2018) e a SPI, por ser um coproduto das indústrias esmagadoras de soja, se torna naturalmente uma matéria-prima abundante e barata (CAO; FU; HE, 2007). Filmes elaborados à base dessa proteína geralmente são mais flexíveis e transparentes do que os obtidos por outras fontes de proteínas vegetais e apresentam boas propriedades de barreira ao oxigênio (MILLER; KROCHTA, 1997). Além da baixa permeabilidade a gases, os filmes possuem caráter elástico, coloração amarelada, baixa opacidade e permeabilidade ao vapor de água (DENAVI et al., 2009). A CMC é um polissacarídeo derivado de celulose, uma matéria-prima abundante, renovável, de baixo custo e biodegradável (WHANG, LU; ZHANG, 2016). De maneira geral, os revestimentos obtidos a partir desse polímero são transparentes, sem cheiro ou sabor (KROCHTA; MULDER-JOHNSTON, 1997) e sua habilidade formadora de filme vem sendo demonstrada através da

obtenção de filmes flexíveis, resistentes e com boas propriedades mecânicas e de barreira (OUN; RHIM, 2015; BALLESTEROS et al., 2018; AKHTAR et al., 2018).

Como forma de se obter um efeito sinérgico ou uma combinação de efeitos desejáveis, os filmes podem ser elaborados a partir da combinação entre biopolímeros, como proteínas e polissacarídeos. A interação entre proteínas e polissacarídeos pode ocorrer de forma associativa ou segregativa, podendo ocorrer os fenômenos de co-solubilidade, incompatibilidade termodinâmica e coacervação complexa (De KRUIF; TUINIER, 2001). As forças eletrostáticas atrativas e repulsivas das cadeias poliméricas são diretamente influenciadas pelo pH, sendo que pesquisadores têm utilizado a medida de mobilidade eletroforética (potencial zeta) para determinar a intensidade de carga elétrica das soluções poliméricas em função do pH (SILVA et al., 2018; KHALESI et al., 2016). Interações sinérgicas entre os componentes do filme ou mesmo combinações de suas propriedades individuais podem proporcionar películas com melhores propriedades mecânicas e de barreira em relação àquelas formadas pelos biopolímeros puros (WANG et al., 2014; SILVA et al., 2016;2018; SUI et al., 2016; EGHBAL et al., 2016).

Uma aplicação desses biopolímeros pode se dar na forma de cobertura comestível previamente a processos que necessitem o emprego de medidas para retardar reações oxidativas, como a secagem convectiva de frutas e vegetais. A secagem é um dos métodos mais comuns utilizados como alternativa para preservar a qualidade e aumentar a vida de prateleira de alimentos. No entanto, produtos de origem agrícola são muito sensíveis ao calor (KOWALSKI; SZADZINSKA; LECHTANSKA, 2013) e, por essa razão, ficam sujeitos a danos físicos e nutricionais associados à técnica de secagem com ar quente (MASKAN, 2001; ALIBAS, 2010; OLIVEIRA; BRANDÃO; SILVA, 2015). A aplicação de coberturas comestíveis previamente a esse processo, possibilita reduzir os efeitos indesejados do processo sobre a qualidade nutricional e sensorial do alimento desidratado (LAGO-VANZELA et al., 2013; GARCIA et al., 2014; SILVA et al., 2015), bem como do armazenamento (CANIZARES; MAURO, 2015).

Longos tempos de secagem, além de serem potencialmente prejudiciais à qualidade do produto, também acarretam um elevado consumo energético. Nesse sentido, uma outra abordagem visando manter a qualidade do produto e reduzir o tempo de operação, é conduzir o processo de secagem sob condições de intermitência. A intermitência é caracterizada pela modificação das condições de secagem ao longo do processo, como temperatura, umidade e velocidade do ar, interrupção do processo (têmpera), pressão e modo de fornecimento de calor (KOWALSKI; SZADZINSKA; LECHTANSKA, 2013; KOWALSKI; SZADZINSKA, 2014;

KUMAR; KARIM; JOARDDER, 2014; VEGA; STURM; HOFACKER, 2016). O emprego da intermitência térmica consiste em utilizar temperaturas maiores enquanto a superfície do produto a ser seco encontra-se predominantemente saturada e, conforme a sua superfície vai se tornando insaturada, diminuir a temperatura do ar de secagem. Dessa forma se obtém uma elevada eficiência energética sem submeter o produto a temperaturas e estresse além dos limites que comprometam sua qualidade, porém, ao mesmo tempo, mantém-se elevada taxa de remoção de umidade (MUJUMDAR; LAW, 2010; FILIPPIN et al., 2018).

A fim de avaliar os benefícios da aplicação de cobertura comestível e intermitência térmica sobre a qualidade do produto final e o consumo energético durante o processo de secagem, selecionou-se, como objeto de estudo, o mamão (*Carica papaya* L.), uma fruta tropical e largamente cultivada no Brasil (FAOSTAT, 2014). O mamão é considerado uma fruta nutritiva, destacando-se sua capacidade antioxidante devido à presença de vitaminas e carotenoides (UDOMKUN et al., 2016). Entretanto, por ser um fruto climatérico, está sujeito a perdas pós-colheita devido ao seu rápido amadurecimento (LI et al., 2013). Portanto, a existência de diferentes tecnologias de processamento torna-se relevante a fim de reduzir perdas e estender sua vida de prateleira.

Com base no que foi exposto, o objetivo deste estudo é identificar um filme à base de SPI e CMC com propriedades apropriadas para sua aplicação na forma de cobertura comestível em pedaços de mamão e avaliar seus efeitos, juntamente com a aplicação da intermitência térmica, sobre a eficiência do processo de secagem e o consumo de energia, assim como sua influência sobre a qualidade do produto desidratado ao final do processo.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo desta pesquisa foi investigar a elaboração de filmes e coberturas comestíveis à base de proteína e polissacarídeo e buscar condições operacionais de secagem intermitente e de aplicação de coberturas comestíveis previamente à secagem de mamão em pedaços, a fim de minimizar perdas nutricionais e o consumo de energia durante a operação de secagem.

2.2 Objetivos específicos

Para alcançar o objetivo geral, os objetivos específicos foram:

- A partir de uma pesquisa bibliográfica ampla sobre o efeito de diferentes substâncias e da forma de elaboração de filmes comestíveis sobre suas propriedades, selecionar um filme à base de polissacarídeo e proteína com características de baixa permeabilidade a gases e permeabilidade moderada ao vapor de água, para ser estudado e aplicado como cobertura comestível;
- Estudar a intensidade das interações proteína-polissacarídeo do filme selecionado (SPI/CMC) a partir da medida do potencial zeta das soluções filmogênicas, avaliando efeitos de pH, força iônica e razão de SPI/CMC;
- Avaliar o efeito da composição dos filmes sobre sua solubilidade, morfologia, propriedades mecânicas, propriedades térmicas, transparência, propriedades de sorção de água, permeabilidade ao vapor de água e permeabilidade a gases (O₂);
- Selecionar uma formulação de filme e aplicá-la, na forma de cobertura comestível, em pedaços de mamão, previamente à secagem convectiva;
- Estudar condições operacionais para a condução da secagem convectiva com intermitência térmica, de forma a estabelecer intervalos para as variáveis de processo (temperatura do ar e tempo de secagem) através do monitoramento da temperatura da superfície dos pedaços de mamão, revestidos ou não;
- Comparar as condições de operação de intermitência térmica com o controle (secagem contínua, fruta sem cobertura), com o intuito de avaliar a significância da intermitência e da cobertura comestível sobre a eficiência do processo de secagem, sobre o consumo de energia e sobre a qualidade do produto final, através da determinação da cinética de secagem, do balanço de energia e da análise de características do produto final (cor e carotenoides).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Mamão

Pertencente à família *Caricacea*, a espécie *Carica papaya* L. produz os frutos conhecidos popularmente como mamão ou papaia, apresentando casca lisa que pode variar da cor verde à amarela-alaranjada, dependendo do grau de maturação. O mamão é um fruto com epicarpo delgado (pele) e mesocarpo carnoso (polpa), cujo tamanho e formato podem variar de acordo com a cultivar, assim como a espessura de sua polpa (2,5 a 5,0 cm). Em seu interior, há numerosas sementes enrugadas, arredondadas e pretas (HEWAJULIGE; DHEKNEY, 2016).

O mamão é nativo dos países tropicais da América e atualmente é cultivado na maioria das regiões tropicais do mundo. De acordo com os últimos dados disponibilizados pela *Food and Agriculture Organization of the United Nations* (FAO), a Índia ocupa a primeira posição como maior produtor de mamão do mundo, seguida por Brasil e México, ocupando a segunda e terceira posição, respectivamente (FAOSTAT, 2016).

Existe uma grande diversidade de cultivares (EMBRAPA, 2009), no entanto, no Brasil, as mais produzidas e comercializadas são a cultivar Solo e a cultivar Formosa. A cultivar Solo apresenta frutos menores e arredondados, popularmente conhecidos no Brasil como mamão tipo papaia. A cultivar Formosa apresenta frutos mais alongados e maiores que a anterior. O mamão está entre as frutas que apresentam alto teor de ácido ascórbico (AA), com conteúdo aproximado de 82,2 e 78,5 mg/100g, respectivamente para o mamão papaia e o Formosa (TACO, 2011). Esse valor pode variar principalmente com a cultivar, estágio de maturação, condições de plantio (clima e solo), práticas de colheita e pós-colheita (IKRAM et al., 2015). Além da vitamina C, o mamão também é conhecido por conter vitaminas A, B₁ e B₂ (OLIVEIRA; VITÓRIA, 2011).

A Tabela 1 apresenta informações sobre a composição centesimal média do mamão Formosa, disponibilizadas na Tabela Brasileira de Composição de Alimentos – TACO (2011).

Tabela 1 – Composição centesimal do mamão Formosa por 100 g de parte comestível

Umidade	86,9%
Proteínas	0,8 g
Lipídeos	0,1 g
Carboidratos	11,6 g
Fibras	1,8 g
Cinzas	0,6 g
Vitamina C	78,5 mg

Fonte: Tabela Brasileira de Composição dos Alimentos – TACO (2011)

A grande maioria dos produtores utilizam as cores e a aparência em que os frutos se encontram para identificar o seu período de maturação. No entanto, o grau de maturação em que será realizada a colheita dependerá da distância do local de plantio até o mercado consumidor. Mercados mais distantes exigem que as frutas sejam colhidas antes do estágio de maturação considerado ideal, ficando assim menos susceptíveis a danos mecânicos durante o transporte, podem ser processadas mais facilmente e não ultrapassam o ponto de maturação antes de chegar ao seu destino (HEWAJULIGE; DHEKNEY, 2016; JOHN et al., 2018).

O mamão é um fruto climatérico, ou seja, o seu processo de maturação continua mesmo após ter sido colhido, o que o torna um alimento altamente perecível. O mamão possui padrões típicos de respiração e produção de etileno que, por sua vez, causam mudanças na cor, aroma, sabor e firmeza dos frutos. As maiores perdas pós-colheita ocorrem durante o transporte e o armazenamento (BARRAGÁN-IGLESIAS; MÉNDEZ-LAGUNAS; RODRÍGUEZ-RAMÍREZ, 2018), especialmente pela perda de firmeza dos frutos, que os deixam vulneráveis a danos mecânicos e que, juntamente com a alta umidade e nutrientes do mamão, favorecem a invasão de fungos e bactérias.

O mamão é largamente consumido em sua forma *in natura*, mas como forma de reduzir as perdas ao longo da cadeia produtiva também é comercializado na sua forma processada, sendo a secagem e desidratação uns dos métodos para estender a vida de prateleira dessa fruta (UDOMKUN et al., 2015).

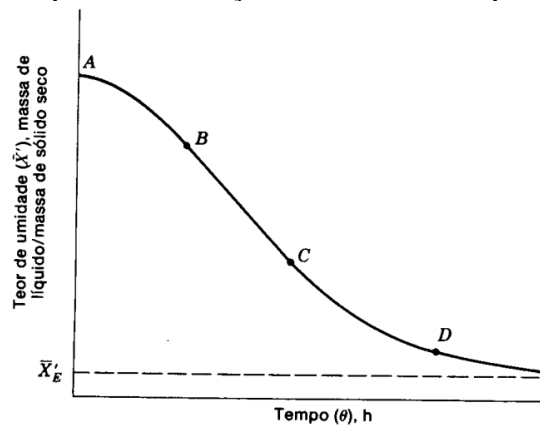
3.2 Secagem convectiva e intermitente

Quando se trata de processamento de alimentos, a secagem é um dos métodos mais antigos e utilizados, principalmente quando o objetivo é aumentar seu período de conservação. Reduzir o conteúdo de água de alimentos como frutas e vegetais através da secagem, permite minimizar as perdas e aumentar a vida de prateleira desses produtos, além de reduzir os custos com transporte e armazenamento devido à redução de peso e volume (ORIKASA et al., 2000; KUMAR; KARIM; JOARDDER, 2014).

A secagem é uma operação unitária envolvendo os fenômenos de transferência de calor e massa. Durante o processo, a água contida no interior de sólido, que é considerada uma zona de alta umidade, migra para a superfície do sólido (zona de baixa umidade) e é removida na forma de vapor (TREYBAL, 1980).

A Figura 1 mostra uma curva típica de um processo de secagem sob condições constante de temperatura, umidade relativa e velocidade do ar de secagem.

Figura 1 – Curva de secagem típica em condições constantes de operação



Fonte: Foust et al. (2008)

O segmento AB (Figura 1) representa o período no qual a temperatura da amostra irá se alterar até atingir o regime permanente. Nas condições de regime permanente, representado pelo segmento BC, a temperatura do sólido é igual à temperatura de bulbo úmido e a superfície da amostra está saturada com água. Nesse período, conhecido como *período de taxa de secagem constante*, a velocidade de evaporação de uma massa de líquido é independente do sólido. Essa fase continua enquanto a água chega à superfície com a mesma rapidez com que evapora. Produtos com alto teor de umidade apresentam esse período mais acentuado. O ponto C corresponde ao *conteúdo crítico de umidade*, sendo identificado quando a taxa de secagem deixa de ser constante, pois o teor de umidade do sólido torna-se insuficiente para suprir a totalidade da superfície, surgindo zonas de insaturação. Entre os pontos C e D, a velocidade de evaporação diminui, pois já não há água suficiente na superfície para manter a taxa de secagem constante, dando início ao *período de taxa decrescente*. No ponto D, a superfície está praticamente insaturada e a taxa de secagem passa a ser controlada pela difusão interna da água, tornando-se independente da velocidade do ar de secagem. A partir daí o teor de umidade continua a cair lentamente, até atingir a umidade de equilíbrio com as condições do ar de secagem, quando então cessa a secagem (GEANKOPLIS, 1998; FOUST et al., 2008).

Dentre as técnicas de secagem existentes, a secagem convectiva com ar quente é a mais utilizada para a desidratação e conservação de alimentos. No entanto, longos tempos de exposição ao oxigênio e altas temperaturas podem causar alterações indesejáveis na qualidade nutricional e sensorial do produto final. Estudos apontam como principais desvantagens da secagem convectiva a ocorrência de reações de escurecimento (MASKAN, 2001), a

degradação de vitaminas (KUROZAWA et al., 2014) e também o alto consumo energético (KUMAR; KARIM; JOARDDER, 2014).

A qualidade dos produtos secos é muito afetada pelo tipo de processo de secagem e pelas condições de operação (KOWALSKI; SZADZINSKA, 2014). Uma forma de obter produtos secos de maior qualidade e com um menor gasto energético, é conduzir o processo de secagem sob condições de intermitência. A secagem intermitente consiste em variar com o tempo as condições de operação do processo como temperatura, velocidade e umidade do ar de secagem ou parâmetros como pressão, fonte de fornecimento de calor ou interrupção do fornecimento de calor (têmpera) (JANGAM; MUJUMDAR; ADHIKARI et al., 2016).

A intermitência térmica pode ser utilizada de forma eficiente no caso de produtos alimentícios, uma vez que as taxas de secagem são muito lentas durante os estágios finais de processamento. Neste caso, o produto a ser seco é exposto a temperaturas de secagem severas no início do processo, momento no qual a superfície do produto encontra-se predominantemente saturada e as taxas de secagem são elevadas. Conforme a superfície vai se tornando insaturada, a temperatura do ar é reduzida. Assim, é possível acelerar a secagem inicial sem que a temperatura do alimento exceda um valor admissível pré-estabelecido (MUJUMDAR, 2004; FOUST et al., 2008).

Alguns trabalhos relacionam a aplicação de condições de intermitência durante o processo de secagem de frutas e vegetais com os efeitos benéficos na qualidade do produto seco e a redução no consumo energético (KOWALSKI; SZADZINSKA; LECHTANSKA, 2013; TAKOUGNADI; BOROZE; AZOUMA, 2018; FILIPPIN et al., 2018).

3.3 Filmes e coberturas comestíveis

Coberturas e filmes comestíveis são finas películas de materiais que apresentam biocompatibilidade, biodegradabilidade e que podem ser utilizadas em alimentos frescos, minimamente processados ou processados com a finalidade de estender sua vida de prateleira (BAKER; BALDWIN; NISPEROS-CARRIEDO, 1994). Esses revestimentos, na forma de coberturas ou embalagens, agem como uma barreira à transferência de massa através do controle da passagem de água, oxigênio, gás carbônico, substâncias voláteis, dentre outras, entre o produto acondicionado e o ambiente externo à película (MCHUGH, 2000).

Apesar dos termos “filme” e “cobertura” serem frequentemente usados indistintamente, em geral os filmes são pré-formados enquanto as coberturas são formadas diretamente sobre os produtos (BAKER; BALDWIN; NISPEROS-CARRIEDO, 1994). Estas últimas, na forma líquida, são aplicadas diretamente à superfície do produto através de alguma

técnica de recobrimento, como pulverização ou imersão do material diretamente na solução filmogênica (GUILBERT; GONTARD; CUQ, 1995). Os filmes por sua vez, podem ser obtidos a partir de dois processos principais, o processo seco e o processo úmido. O "processo seco" envolve operações como a compressão termoplástica e a extrusão e depende do comportamento termoplástico que algumas proteínas e polissacarídeos exibem em condições de baixa umidade. A compressão termoplástica faz uso de altas temperaturas, altas pressões e tempos curtos proporcionando a transformação das matérias-primas em fundidos viscoelásticos e promove a formação dos filmes por meio de ligações de hidrogênio, interações iônicas, hidrofóbicas e covalentes. Geralmente, essa técnica é estudada como precursora da extrusão a fim de identificar condições apropriadas à extrusão. A extrusão permite a termoplastificação das matérias-primas que irão compor o filme pela aplicação de calor e trabalho mecânico (HERNANDEZ-IZQUIERDO; KROCHTA, 2008; FAKHOURI, 2009). As principais vantagens dos processos a seco são a possibilidade de produção em larga escala e menores custos e tempo de produção (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010). O "processo úmido" é o mais utilizado para a obtenção de filmes comestíveis em escala laboratorial. Mais conhecida como *casting*, a técnica consiste na obtenção de uma solução filmogênica a partir da dispersão ou solubilização de biopolímeros, a solução obtida é acomodada em um suporte plano e, em seguida, passa pela etapa de evaporação do solvente sob condições controladas. A película formada após a secagem é destacada e pode ser aplicada sobre a superfície do alimento como embalagem. Esse método é considerado simples, independe das propriedades da matriz utilizada e, pelo favorecimento das interações polímero-polímero, resultam em filmes com uma rede tridimensional estável (GUILBERT; GONTARD; CUQ, 1995; JIMENEZ et al., 2012; CIANNAMEA; STEFANI; RUSECKAITE, 2014; ESPITIA et al., 2014).

Além de serem atóxicos, para a seleção dos materiais utilizados para a elaboração de filmes e coberturas, deve-se levar em consideração o custo de produção do filme, a disponibilidade das matérias-primas, suas propriedades mecânicas e óticas, eficiência de barreira a gases e ao vapor de água, resistência a microrganismos e características sensoriais. Devido à natureza biodegradável e renovável, filmes e coberturas geralmente são elaboradas a partir de materiais biológicos como proteínas, polissacarídeos, lipídeos ou da combinação dos mesmos (FALGUERA et al., 2011; AZEREDO; WALDRON, 2016).

Filmes de proteínas e polissacarídeos são susceptíveis à absorção de umidade devido a sua natureza hidrofílica por apresentarem grande número de grupos altamente polares. Entretanto, quando aplicados em alimentos, retardam a perda da umidade, além do que essas

películas apresentam baixa permeabilidade a gases (CO_2 e O_2), protegendo o alimento contra as alterações causadas pelo contato com o oxigênio, como por exemplo o escurecimento e degradação de compostos por oxidação (SOTHORNVIT; KROCHTA, 2005). As coberturas e filmes formados a partir de proteínas ou polissacarídeos são, na sua maioria, de matérias-primas como proteína isolada de soja, proteína do leite, gelatinas, pectina, amido e alginato.

O grande interesse em revestimentos formados a partir de lipídeos é devido a sua excelente barreira à umidade, no entanto, como forma de superar os problemas nas propriedades mecânicas, geralmente são utilizados em conjunto com outros materiais formadores de filme, como proteínas (ROCCA-SMITH et al., 2016) e polissacarídeos (BRAVIN; PERESSINI; SENSIDONI, 2006).

Filmes à base de biopolímeros puros possuem algumas limitações como alta solubilidade ou propriedades mecânicas e de barreira deficientes. Uma forma de compensar essas deficiências é a elaboração de filmes compostos por proteínas e polissacarídeos. Na literatura há estudos sobre desenvolvimento e avaliação de propriedades de filmes elaborados a partir da mistura de polissacarídeos e proteínas. De modo geral, os pesquisadores têm conseguido melhorar propriedades mecânicas, permeabilidade e solubilidade de filmes compostos em comparação com os filmes elaborados com um único biopolímero (SU et al., 2010; FAKHOURI et al., 2015; SILVA et al., 2016). Isso ocorre devido às interações, que variam muito em função das condições do meio, como pH e composição da solução. De acordo com De Kruif e Tuinier (2001), ao se misturar polissacarídeos e proteínas em solução, os biopolímeros podem interagir de forma associativa (atração entre os polímeros) ou segregativa (repulsão entre os polímeros), podendo ocorrer os fenômenos de co-solubilidade, incompatibilidade termodinâmica e coacervação complexa. A coacervação é um fenômeno de separação de fases com a formação de complexos eletrostáticos entre biopolímeros de cargas opostas, sendo que uma das fases é a mais concentrada (coacervada) e rica em biopolímeros e a outra fase menos concentrada é isenta desses compostos. Eghbal et al. (2016) estudaram a formação de filmes complexos elaborados a partir de pectina de baixo grau de esterificação e caseinato de sódio. Foi observado que o fenômeno de complexação teve grande influência nas propriedades mecânicas, com destaque para o aumento do módulo de Young e filmes com maior resistência a tração. Silva et al. (2018) também detectaram os efeitos da complexação sobre propriedades mecânicas de filmes constituídos de isolado proteico de soro de leite e pectina de alto grau de esterificação, observando que a adição de pectina, em baixa concentração, abaixou a resistência mecânica do filme em relação àquele sem polissacarídeo, porém, esta passou a crescer com o aumento da concentração.

A adição de íons de sal, como o NaCl (cloreto de sódio), também afeta a formação de coacervado. O efeito de blindagem dos íons salinos pode reduzir a interação associativa entre a proteína e o polissacarídeo. Xiong e colaboradores (2017) estudaram o efeito da força iônica na formação de complexos coacervados entre ovoalbumina (OVA) e carboximetilcelulose. A força iônica das soluções foi ajustada a partir da adição de NaCl proporcionando uma concentração de íons de sal variando de 0 a 400 mM. Os autores observaram que uma menor concentração (20 mM) favoreceu a formação dos complexos, enquanto o aumento da força iônica de 20 a 400 mM levou a uma ligação mais fraca entre o polissacarídeo (CMC) e a proteína (OVA) devido ao efeito de blindagem eletrostática causada pelo excesso de íons de sal presentes na solução.

O uso de coberturas comestíveis é mais voltado para preservar e prolongar a vida de prateleira de frutas e vegetais *in natura* minimamente processados (ROJAS-GRAÜ; TAPIA; MARTÍN-BELLOSO, 2008; GOL; PATEL; RAO, 2013; TEFAY et al., 2017; ZHANG et al., 2018). Entretanto, algumas pesquisas vêm fazendo uso de coberturas comestíveis em pedaços de frutas como forma de tratamento prévio à secagem, a fim de minimizar os danos causados pelo calor e exposição ao oxigênio. Oliveira e Silva (2017) observaram que a aplicação de coberturas à base de pectina de baixo grau de esterificação e SPI previamente à secagem convectiva (60 e 70 °C) de fatias de kiwi, reduziu as perdas de vitamina C e o escurecimento da fruta sem afetar a transferência de massa durante o processo. Resultados semelhantes foram reportados para secagem de pedaços de mamão recobertos com pectina (GARCIA et al., 2014; CANIZARES; MAURO, 2015).

A Tabela 2 contém dados de permeabilidade ao oxigênio e ao vapor de água de diversos filmes constituídos predominantemente de proteínas, com eventual adição de polissacarídeo ou lipídeo.

Observando os dados reportados na Tabela 2, no geral, os filmes possuem permeabilidade ao vapor de água com ordem de grandeza entre 10^{-9} e 10^{-10} $\text{kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}\cdot\text{kPa}^{-1}$, variando de acordo com a composição e com o gradiente de umidade relativa e temperatura a que são expostos.

Tabela 2 – Permeabilidade ao vapor de água e ao oxigênio de diversos filmes à base de proteínas, sem e com adição de polissacarídeos, lipídeos e plastificantes

Composição	Plastificante	T (°C)	UR (%)	PVA*	PO ₂ **	Referências
SPI	Glicerol (Gli)	25	0	-	0,006	Miller; Krochta (1997)
		25	100-50	2,00×10 ⁻⁹	-	Gennadios et al. (1993)
		25	100-70	2,50×10 ⁻⁹	-	Gennadios et al. (1993)
		-	50-100	5,90×10 ⁻⁹	-	Wan; Kim; Lee (2005)
		20	50	2,92×10 ⁻⁸	0,001	Soliman et al. (2007)
	Sorbitol	-	50-100	1,50×10 ⁻⁹	-	Wan; Kim; Lee (2005)
		20	50	1,60×10 ⁻⁹	0,001	Soliman et al. (2007)
	Gli e sorbitol	25	50	9,40×10 ⁻¹⁰	0,05	Cho; Lee; Rhee (2010)
	-	25	58	1,25×10 ⁻¹⁰	0,018	Denavi et al. (2009)
	SPI + Ácido láurico	Glicerol	20	0-100	1,11×10 ⁻¹⁰	≈4,0
SPI + Fibra de celulose	Glicerol	25	60	-	0,054	Jensen et al. (2015)
SPI + Konjac glucomannan	-	23	50	-	≈0,03	Wang et al. (2014)
WPI (desnaturada)	-	23	50	-	0,059	Perez-Gago; Krochta (2001)
WPI (nativa)	-	23	50	-	0,078	Perez-Gago; Krochta (2001)
Glúten de trigo	Glicerol	25	100-50	1,75×10 ⁻⁹	-	Gennadios et al. (1993)
		25	100-70	2,61×10 ⁻⁹	-	Gennadios et al. (1993)
		25	0	-	0,006	Miller; Krochta (1997)
		21	85	-	0,02	Park; Chinnan (1995)
		30	100-0	-	5,1	Gontard (1992)
	-	37,8	0	-	0,008	Ayde; Weller; Testin (1991)

*PVA – Coeficiente de Permeabilidade ao vapor de água ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{kPa}^{-1}$)

**PO₂ – Coeficiente de Permeabilidade ao oxigênio ($\text{cm}^3\cdot\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$)

Na Tabela 3 são reportados filmes constituídos predominantemente de polissacarídeos com eventual adição de proteína e plastificantes. Destacam-se diversos filmes à base de pululana, um polissacarídeo microbiano produzido por *Aureobasidium pullulans*. Esses filmes são excelentes barreiras a gases (GONTARD et al., 1996), solúveis em água e geralmente insolúveis em solventes orgânicos, como etanol, metanol e acetona (JINDAL; KHATTAR, 2018). Entretanto, a permeabilidade ao vapor de água de filmes de pululana puros e com adição de amido (KANMANI; LIM, 2013) foi das mais baixas, chegando a $10^{-12} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{kPa}^{-1}$. Como a solubilidade do pululana em água é muito elevada, o que também foi corroborado no trabalho de Kanmani e Lim (2013), a ordem de grandeza da permeabilidade ao vapor de água parece conflitante. Ela também contrasta com o trabalho de Gounga; Xu; Wang (2007), onde filmes elaborados a partir de uma mistura de isolado proteico de soro de leite (WPI) e pululana, numa razão de 1:1, apresentaram permeabilidade em torno de $5\times 10^{-10} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{kPa}^{-1}$, sendo que a diminuição da pululana em outras formulações diminuiu a permeabilidade dos filmes. Apesar de ser muito adequada para coberturas comestíveis em alimentos, o polissacarídeo pululana apresenta, como desvantagem, um alto custo de obtenção (SUGUMARAN; JOTHI; PONNUSAMI, 2014).

Tabela 3 – Permeabilidade ao vapor de água e ao oxigênio de diversos filmes à base de polissacarídeos, sem e com adição de proteína e plastificante

Composição	Plastificante	T (°C)	UR (%)	PVA*	PO ₂ **	Referências
Amido de milho		25	0-75	$5,37-8,33 \times 10^{-10}$	-	Mali et al. (2006)
Amido de mandioca	Glicerol	25	0-75	$4,02-7,59 \times 10^{-10}$	-	Mali et al. (2006)
		25	0-75	$5,90 \times 10^{-11}$	0,011	Souza et al. (2012)
Amido de inhame		25	0-75	$4,46-7,59 \times 10^{-10}$	-	Mali et al. (2006)
Amido de tapioca	Glicerol	25	0-70	$6,30 \times 10^{-10}$	-	Flores et al. (2007)
		20	0-100	$4,40 \times 10^{-9}$	-	Tong; Xiao; Lim (2008)
Pullulan (PUL)	-	25	85-100	$8,38 \times 10^{-12}$	-	Kanmani; Lim (2013)
PUL + amido de batata	-	25	30	-	0,033	Gontard et al. (1996)
		25	85-100	$4,54 \times 10^{-12}$	-	Kanmani; Lim (2013)
PUL + amido de tapioca	-	25	85-100	$4,44 \times 10^{-12}$	-	Kanmani et al. (2013)
PUL + amido de milho	-	25	85-100	$4,46 \times 10^{-12}$	-	Kanmani et al. (2013)
PUL + WPI	Glicerol	30	0-80	$3,01 \times 10^{-10}$	0,4	Gounga; Xu; Wang (2007)
		25	0-75	$1,20 \times 10^{-10}$	-	Khazadi et al. (2015)
PUL + Quitosana	Glicerol	25	0-90	$1,14 \times 10^{-10}$	-	Li et al. (2015)
Metil celulose	-	24	0-50	-	0,097	Miller; Krochta (1997)
		25	0-52	-	0,090	Miller; Krochta (1997)
		25	0	-	0,007	Ayranci; Tunc (2003)
CMC	Glicerol	25	0-75	$3,24 \times 10^{-10}$	-	Akhtar et al. (2018)
		20	0-100	$3,36 \times 10^{-10}$	-	Ballesteros et al. (2018)
		25	0-75	$1,26 \times 10^{-10}$	-	Ramirez et al. (2012)
		25	2-75	$2,73 \times 10^{-7}$	-	Ebrahimi et al. (2018)
		29	50-100	$5,16 \times 10^{-10}$	-	Rodsamrana; Sothornvit (2017)
		25	2-75	$1,12 \times 10^{-10}$	-	Martelli et al. (2017)
Alginato	Glicerol	25	30-100	$8,48 \times 10^{-11}$	-	Galus; Lenart (2013)
		25	0-50	$1,51 \times 10^{-9}$	-	Shankar et al. (2016)
Pectina	Glicerol	25	30-100	$1,73 \times 10^{-10}$	-	Galus; Lenart (2013)
Quitosana	-	22	0-100	$6,33 \times 10^{-9}$	-	Abugoch et al. (2011)
		-	-	-	0,033	Di Pierro et al. (2011)

*PVA – Coeficiente de Permeabilidade ao vapor de água ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1}$)

**PO₂ – Coeficiente de Permeabilidade ao oxigênio ($\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$)

Os filmes identificados como mais permeáveis ao vapor de água foram os compostos por WPI, SPI e glúten de trigo. Filmes à base de proteínas são mais susceptíveis à absorção de umidade (OLIVAS; BARBOSA-CÁNOVAS, 2009) devido à sua natureza polar e aos altos coeficientes de solubilidade em água, justificando a baixa barreira ao vapor de água e, consequentemente, a baixa resistência à transferência de massa durante a secagem.

Dentre os revestimentos citados, filmes à base de WPI e SPI vêm sendo largamente estudados. A baixa permeabilidade ao oxigênio e ao vapor de água à temperatura ambiente e altos níveis de umidade relativa, favorecem o uso de coberturas a partir desses materiais em alimentos minimamente processados, por retardarem o amadurecimento e minimizarem o

escurecimento e a perda de água dos produtos, estendendo sua vida de prateleira (PEREZ-GAGO et al., 2005; 2006; SHON; HAQUE 2007; ZHENG et al., 2013).

A natureza polar e a estrutura mais linear das proteínas geram um menor volume livre na rede do filme (MILLER; KROCHTA, 1997), os transformando em excelentes barreiras ao oxigênio. Uma vantagem de filmes de SPI em relação aos de WPI é a permeabilidade ao oxigênio ligeiramente menor para os primeiros, com destaque para os valores reportados por Soliman et al. (2007). Outra vantagem do uso de SPI é que ele é obtido de uma matéria-prima vegetal, barata, biodegradável e disponível em abundância (CAO; FU; HE, 2007).

O Brasil é um dos maiores produtores de soja do mundo, com uma produção de 118,9 milhões de toneladas durante a safra de 2017/2018 (CONAB, 2018). A grande maioria da soja produzida é destinada às indústrias de óleo e o resíduo gerado por elas é destinado para diversos fins, sendo um deles a produção de proteína de soja. A proteína pode ser comercializada como farinha de soja (54% de proteína), proteína de soja concentrada (65 a 72% proteína) e SPI ($\geq 90\%$ proteína) (SONG et al., 2011). Com pelo menos 90% de proteínas em sua composição, a SPI é composta por quatro categorias de proteínas, a saber, 2S, 7S, 11S e 15S. Dentre elas, a 7S (β -conglucina) e a 11S (glicina) representam cerca de 80% da sua composição proteica (NISHINARI et al., 2014). Em solução aquosa, o ponto isoelétrico (pI) da proteína de soja encontra-se entre 4,5 – 5,0 (JARAMILLO; ROBERTS; COUPLAND, 2011), sendo que em valores de pH abaixo ao pI, os grupamentos amina da proteína estão carregados positivamente, propiciando sua interação com polissacarídeos aniônicos (BRAGA, 2013).

Alguns estudos investigaram o uso da SPI como cobertura e para o desenvolvimento de filmes biodegradáveis. Shon e Choi (2011) avaliaram o efeito de cobertura comestível à base de SPI em pedaços de maçã, batata, cenoura e cebola refrigerados. As frutas e legumes apresentaram menor perda de peso e escurecimento durante o tempo de estocagem, mostrando que a cobertura protegeu os alimentos de reações oxidativas e atuou como uma barreira à perda de água. Outros pesquisadores (PARK et al., 2001; KOKOSZKA et al., 2010) estudaram a influência da concentração de proteína e também de plastificante para obtenção de filmes de proteína de soja com melhores propriedades mecânicas e de barreira. O tratamento térmico também pode ter influência nas características de revestimentos elaborados com SPI. Stuchell e Krochta (1994) compararam as propriedades mecânicas e de barreira de filmes à base de SPI com e sem aquecimento. Além de parecerem mais transparentes, os filmes que passaram pela etapa de aquecimento apresentaram menor

permeabilidade ao vapor, maior resistência à tração e maior alongação antes da ruptura do que os filmes não tratados termicamente.

Apesar das baixas permeabilidades a gases, os filmes de proteína apresentam limitações quanto às propriedades mecânicas. Filmes à base de proteína tendem a possuir menor resistência à tração do que a maioria dos filmes de polissacarídeos (KROCHTA, 2002). Além disso, o autor destaca o efeito dramático que os plastificantes têm sobre as propriedades mecânicas dos filmes, ao diminuírem a resistência e a elasticidade dos mesmos, e expandirem a região de deformação plástica.

Uma alternativa para a obtenção de filmes com melhores características mecânicas é a formação de filmes compostos por proteínas e polissacarídeos. Os revestimentos obtidos a partir dessa mistura podem compensar as deficiências dos biopolímeros em separado, ao combinar os atributos benéficos de cada um deles, conferindo qualidades superiores ao filme (SU et al., 2010; FAKHOURI et al., 2015; SILVA et al., 2016; 2018).

Nesse sentido, um polissacarídeo que poderia ser combinado a proteínas é a carboximetilcelulose (CMC). As películas elaboradas a partir de CMC possuem características que as tornam adequadas para aplicações como filme/cobertura em produtos alimentícios. Os filmes obtidos são transparentes e com baixa opacidade, flexíveis, com boa resistência mecânica e permeabilidade ao vapor de água entre 10^{-9} e 10^{-10} (OUN; RHIM, 2015; MOHAMMADI; KAMKAR; MISAGHI, 2018; RODSAMRAN; SOTHORNVIT, 2017; BALLESTROS et al., 2018; AKHTAR et al., 2018). Baraya, Gol e Rao (2012) demonstraram que coberturas comestíveis à base de CMC aplicadas a tomates frescos foram eficientes para controlar perda de peso, mudança de cor, diminuição de pH e de acidez titulável dos tomates, prolongando sua vida de prateleira durante armazenamento à temperatura ambiente. Resultados similares foram obtidos para bananas revestidas com coberturas de CMC e armazenadas à temperatura ambiente, que apresentaram menor perda de peso, menores variações de cor, sólidos solúveis totais, firmeza e pH em relação às amostras controle (MALMIRI et al., 2011).

Em relação a filmes compostos por proteínas e CMC, um estudo recente desenvolvido por Tabari (2017) evidenciou que o acréscimo CMC em formulações à base de gelatina melhorou as propriedades mecânicas dos filmes. Algumas pesquisas têm demonstrado a eficiência da combinação de CMC com SPI, como a de Shon e Choi (2011), cujos revestimentos comestíveis reduziram a perda de umidade de maçãs e batatas. SU et al. (2010; 2012) observaram que o acréscimo de CMC a soluções filmogênicas à base de SPI melhorou

as propriedades óticas e mecânicas do filme e reduziu sua sensibilidade à água, evidenciando alterações positivas pela adição desse polissacarídeo.

3.4 Carboximetilcelulose (CMC)

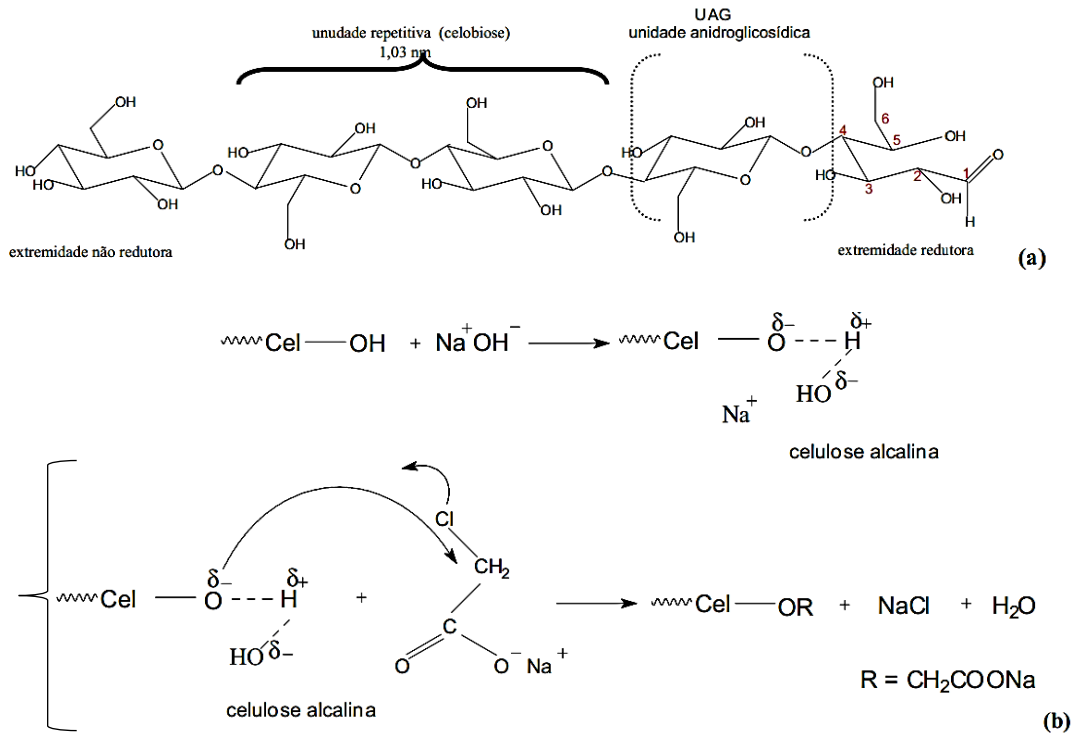
A celulose é um dos polímeros mais abundantes na natureza e uma matéria-prima renovável, de baixo custo, atóxico, biodegradável e estável quimicamente (WANG; LU; ZHANG, 2016). Devido à proximidade das cadeias poliméricas de anidroglicose, a celulose apresenta estrutura cristalina e insolúvel em meio aquoso. No entanto, a presença dos grupos hidroxila em sua estrutura permite modificações químicas que aumentam sua solubilidade através da obtenção dos éteres e ésteres de celulose (DHALL, 2013).

A carboximetilcelulose (CMC) é um derivado de celulose do tipo éter solúvel em água com uma estrutura linear com unidades repetidas de D-glucose, unidas por ligações glicosídicas do tipo β -(1,4) e substituídas por grupos carboxílicos (COFFEY; BELL; HENDERSON, 1995). Devido ao grupo terminal carboxilato presente em sua cadeia, é considerado um polieletrólito aniônico com valor de pKa que pode variar de acordo com a posição na qual ocorre a substituição do grupo carboximetil e o número de substituições. Dessa forma, quando o pH está acima do pKa da CMC, os grupos carboxila estão ionizados e ela se comporta como um poliânion, enquanto, abaixo, os grupos carboxila estão protonados (CARASCHI; CAMPANA FILHO, 1999; CARPINETI et al., 2014).

A obtenção da CMC é feita a partir da Reação de Williamson, que consiste na alcalinização da celulose com hidróxido de sódio seguida pelo processo de carboximetilação usando ácido cloroacético (LAKSHMI; TRIVEDI; REDDY, 2017). A Figura 2 esquematiza a reação da celulose para a obtenção da CMC.

De acordo com as condições em que o processo químico é conduzido e a fonte de celulose utilizada para a obtenção da CMC, é possível obter diferentes tipos de CMC em relação à sua viscosidade (baixa, média e alta), grau de substituição (GS), grau de polimerização (GP), uniformidade de substituição (US) e pureza.

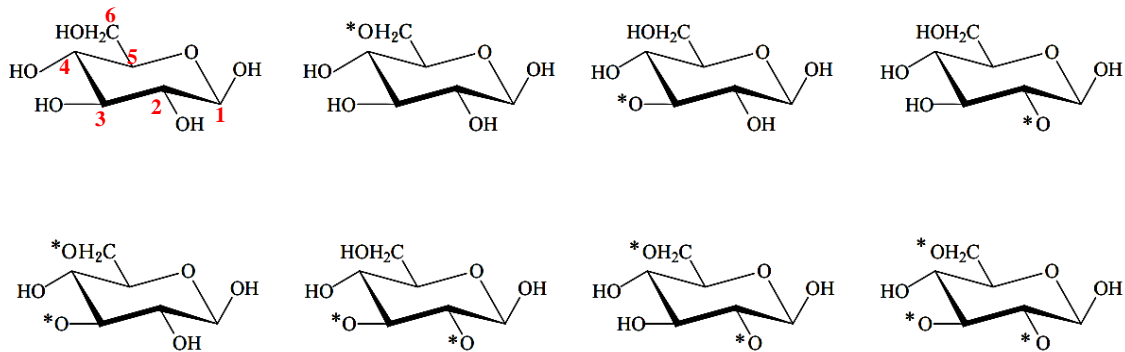
Figura 2 – Parte da estrutura da celulose (a) e representação esquemática da reação de obtenção da CMC (b)



Fonte: Cerrutti; Frollini (2009)

O grau de substituição (GS) corresponde ao número médio de substituições de grupos hidroxila por cada monômero de glucose da cadeia polimérica e influencia diretamente na solubilidade da CMC (ROKHADE et al., 2006), quanto maior mais solúvel em água o polímero será. O GS geralmente varia em uma faixa de 0,4 a 1,5 para CMC sintetizadas a partir de processos industriais (HEINZE, 2005). O número de grupos hidroxila que podem ser substituídos por anel de glicopiranosose são, de no máximo 3 (Figura 3). Além do número de grupos substituídos, deve-se considerar a uniformidade de distribuição dessas substituições ao longo da cadeia, uma vez que os grupos carboximetílicos podem ser substituídos nas posições 2, 3 e 6 dos resíduos de glicopiranosose. A Figura 3 ilustra as oito estruturas possíveis de unidades repetitivas presentes nas cadeias de carboximetilcelulose, correspondendo à introdução de um até três grupos carboximetílicos por resíduo de glucose (CARASCHI; CAMPANA FILHO, 1999). No entanto, essa distribuição depende da acessibilidade dos reagentes aos sítios reativos da macromolécula, e acaba sendo uma característica de difícil controle (CARASCHI; CAMPANA FILHO, 1999).

Figura 3 – Estruturas das oito possíveis unidades repetitivas presentes nas cadeias de carboximetilcelulose



* O símbolo (*) identifica as posições em que o grupo - CH₂COO-Na⁺ (ou - CH₂COOH) foi introduzido

Fonte: Caraschi; Campana Filho (1999)

É possível obter diferentes tipos de CMC em função da origem da celulose, que pode ser proveniente de diversas fontes renováveis, como eucalipto, pinho, línter de algodão, entre outros. O línter de algodão é constituído de fibras curtas que ficam aderidas à semente de algodão após o processo de descaroçamento e é considerado um resíduo da indústria têxtil (LU; WENG; CAO, 2005). Para a retirada do línter, a semente precisa passar por um processo adicional ao descaroçamento para que as fibras sejam mecanicamente removidas (MORAIS et al., 2013). Segundo a *Food and Agriculture Organization of the United Nations* (FAOSTAT), a quantidade estimada de línter produzida no mundo no ano de 2014 foi de 26.156.675 toneladas. A madeira e o bambu apresentam cerca de 46,4 e 41,8% de celulose (CHEN et al., 2011), respectivamente, enquanto o línter é composto majoritariamente por esse polímero, se tornando uma importante fonte de celulose (LU; WENG; CAO, 2005).

A CMC é utilizada nas áreas farmacêutica (JUNCU et al., 2016), têxtil (FIJAN, et al., 2008) e alimentícia (MARTELLI et al., 2017) e vem sendo utilizada como matéria-prima para a elaboração de filmes biodegradáveis.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Materiais

As matérias-primas utilizadas para elaboração dos filmes foram proteína isolada de soja (teor de proteína de 90,5%, 5,01% de cinzas e 6% de umidade) adquirida da empresa Ecil Ingredientes (São Paulo, Brasil) e quatro tipos de carboximetilcelulose (Tabela 4) doados pela

empresa Denver Especialidades (Cotia, Brasil), para que se fizesse uma seleção daquela mais adequada. As especificações fornecidas pela empresa DENVER para os quatro tipos de CMC testados estão apresentadas na Tabela 4. Reagentes de grau analítico foram utilizados para as análises.

Tabela 4 – Fonte, viscosidade e grau de substituição (GS) fornecidos pela empresa DENVER para os diferentes tipos de CMC

Material	Identificação*	Viscosidade (cP)**	Grau de substituição (GS)
Línter de algodão	CMC-L70	9000	0,70
Línter de algodão	CMC-L82	8700	0,82
Madeira	CMC-M69	450	0,69
Madeira	CMC-M87	450	0,87

* L70: Línter, GS 0,7; L82: Línter, GS 0,82; M69: Madeira, GS 0,69; M87: Madeira, GS 0,87.

** Solução aquosa a 1%, 25 °C.

Mamões (*Carica papaya* L.) da variedade Formosa, cultivados no estado de Minas Gerais, foram adquiridos na CEAGESP (Companhia de Entrepósitos e Armazéns Gerais de São Paulo) de São José do Rio Preto. Para as análises de carotenoides e caracterização dos filmes quanto a sua permeabilidade ao vapor de água e isoterma, foram utilizados reagentes de grau analítico da marca Synth.

4.2 Seleção e elaboração de filmes comestíveis

4.2.1 Seleção das matérias-primas para a elaboração dos filmes comestíveis

A composição do filme foi definida a partir de uma pesquisa bibliográfica detalhada da literatura disponível sobre filmes e coberturas comestíveis. As principais características consideradas para a escolha de um bom filme foram disponibilidade das matérias-primas, custo e propriedades de barreira ao oxigênio e ao vapor de água.

Com base nessa investigação, foram selecionados dois materiais: um polissacarídeo (CMC) e uma proteína (SPI).

Com a finalidade de realizar testes preliminares, foram estudados quatro tipos de CMC que diferem entre si através da fonte de obtenção, do grau de substituição (GS) e da viscosidade (Tabela 4). O GS refere-se ao número médio de grupos hidroxila (OH^-)

substituídos por grupos carboximetila em cada anel de glicopirranose que compõe a cadeia polimérica (CARASCHI; CAMPANA FILHO, 1999). Para isso, as soluções filmogênicas das quatro amostras foram caracterizadas em relação à medida de potencial zeta, enquanto as propriedades mecânicas e de permeabilidade ao vapor de água foram determinadas em filmes formados a partir dessas soluções. Para a elaboração dos filmes compostos por SPI/CMC, apenas uma variedade de CMC foi utilizada (CMC-L70).

4.2.2 Elaboração das soluções filmogênicas e dos filmes biodegradáveis de CMC

Foram elaborados filmes biodegradáveis a partir dos quatro tipos de CMC fornecidos pela empresa DENVER com o propósito de estudar a habilidade formadora de filmes desse polissacarídeo.

A primeira etapa para o preparo da cobertura a base de CMC foi definir a temperatura de solubilização em água e sua concentração.

Para solubilizar a CMC foram testadas três temperaturas, ambiente, 50 °C (SU et al., 2010) e 60 °C (DUHORANIMANA et al., 2017), com as soluções em béqueres imersos em banho termostático (Simétrica, SI/6 Anéis/18 L, Brasil) e agitação manual da mistura. A temperatura ambiente se mostrou ineficiente para a solubilização completa da CMC, mesmo permanecendo um longo período sob agitação constante em agitador magnético (modelo NI 1107, marca Nova Instrumentos, Brasil). Nas temperaturas de 50 e 60 °C, a CMC foi facilmente solubilizada. Apesar de não ter se observado grandes diferenças no tempo de solubilização, a temperatura de 60 °C de fato solubilizou a CMC de forma mais rápida, sendo, portanto, definida como a melhor temperatura, dentre as estudadas, para a solubilização da CMC.

Além da temperatura, a concentração a ser trabalhada também precisou ser definida. Para isso, soluções aquosas com concentrações de 0,5, 1, 2, 3 e 6,0% (m/m) de CMC foram preparadas. Concentrações acima de 1,0% (m/m) do polissacarídeo formavam soluções muito viscosas, com aparência de gel e de difícil manipulação. Isso foi observado, principalmente, em soluções de CMC provenientes da celulose extraída do línter de algodão, que naturalmente possuem uma maior viscosidade em relação à CMC obtida a partir da celulose de madeira (Tabela 4).

Levando em consideração a viabilidade de sua utilização como solução filmogênica e como cobertura, optou-se por uma concentração máxima de 0,5% (m/m) de CMC, tanto nas soluções puras quanto nas misturas (SPI/CMC). Nessa concentração a viscosidade das

soluções não inviabilizou o uso da solução para formação de filmes bem como para aplicação como cobertura.

Definidas as condições de processo, soluções estoque das diferentes CMC contendo 2% (m/m) do polissacarídeo, que posteriormente foi diluída até a concentração desejada, foram preparadas a 60 °C (DUHORANIMANA et al., 2017) em banho termostático (Simétrica, SI/6 Anéis/18 L, Brasil) até sua total solubilização. As soluções foram resfriadas a temperatura ambiente e depois armazenadas em câmara de climatização BOD (BT 71, Biothec, Brasil) sob refrigeração (4 °C) até seu uso.

Para a formação dos filmes de CMC foi utilizada a técnica de *casting*. As soluções filmogênicas foram retiradas da refrigeração para que sua temperatura entrasse em equilíbrio com a do ambiente. As soluções estoque (2% m/m) dos quatro tipos de CMC foram diluídas até a concentração final desejada para a elaboração dos filmes, igual a 0,5% (m/m), e foi adicionado o plastificante glicerol em uma proporção de 30% (m/m) da quantidade total de polissacarídeo presente na solução. Em seguida, as soluções filmogênicas foram pesadas em moldes planos de silicone (506,25 cm²) sempre na mesma quantidade (\approx 345g) garantindo que os filmes apresentassem aproximadamente a mesma espessura.

Os filmes foram secos em câmara de climatização BOD (BT 71, Biothec, Brasil) à temperatura de 35 °C. A evaporação do solvente foi realizada durante um período aproximado de 5 dias devido a solução filmogênica ser composta por mais de 90% de água. Depois de secos, os filmes foram armazenados a temperatura ambiente em dessecadores contendo solução saturada de nitrato de magnésio (UR=53%).

4.2.3 Elaboração das soluções filmogênicas e dos filmes biodegradáveis de SPI

A elaboração dos filmes de SPI foi feita baseando-se na metodologia proposta por Amado (2017). Para o preparo da solução estoque de proteína isolada de soja a 10% (m/m), SPI foi dispersa em água destilada. Ajustou-se o pH da solução para 11 adicionando-se hidróxido de sódio (NaOH) 40% (m/v) e, em seguida, a mistura foi aquecida em banho termostático (Simétrica, SI/6 Anéis/18 L, Brasil) a 65 °C por 10 minutos para a solubilização da proteína. A solução foi resfriada até a temperatura ambiente e armazenada a 4 °C em câmara de climatização BOD (BT 71, Biothec, Brasil).

Novamente a técnica de *casting* foi utilizada para a formação dos filmes. As soluções estoque de SPI foram retiradas da refrigeração e deixadas em repouso até que a temperatura se aproximasse da temperatura ambiente. Foram elaborados filmes com uma concentração final

de proteína de 5% (m/m). Para isso a solução estoque (10% m/m) foi diluída com água destilada e adicionado glicerol em uma proporção de 40% da quantidade de proteína contida na solução. Para a correção da força iônica, foi adicionado à cobertura cloreto de sódio (NaCl) 20% (m/v) a fim de se obter uma concentração de sal de aproximadamente 20 mM (XIONG et al., 2017). Logo depois a solução foi mantida sob agitação durante 3 horas e posteriormente aquecida a 70 °C/20 min. Ao atingirem a temperatura ambiente, as soluções foram dispostas em moldes de silicone (506,25 cm²). A massa pesada em cada bandeja foi sempre a mesma (cerca de 140 g) a fim de assegurar que os filmes tivessem espessuras semelhantes.

Os filmes foram secos em câmara de climatização BOD (BT 71, Biothec, Brasil) à temperatura de 35 °C por cerca de 36 horas, e armazenados a temperatura ambiente em dessecadores contendo solução saturada de nitrato de magnésio (UR=53%).

4.2.4 Elaboração das soluções filmogênicas e dos filmes biodegradáveis a partir da mistura de SPI e CMC

Apesar dos quatro tipos de CMC terem sido caracterizados quanto as suas propriedades mecânicas e de barreira, os filmes obtidos a partir da mistura de SPI/CMC foram preparados apenas com a CMC-L70. A escolha da CMC a ser utilizada para a elaboração dos filmes compostos (SPI/CMC) foi baseada nos resultados de propriedades mecânicas dos filmes elaborados a partir do polissacarídeo puro. Esse filme tendeu a ser o mais resistente, ainda que as diferenças entres os obtidos a partir das outras variações da matéria-prima foram pouco significativas, como será discutido mais adiante em “RESULTADOS E DISCUSSÃO” no item 5.1.3.

Para a elaboração dos filmes compostos pela proteína e polissacarídeo, foram preparadas soluções estoque de SPI (10% m/m) e CMC (2% m/m) conforme descrito nos itens anteriores. À temperatura ambiente, as soluções estoque de SPI e CMC foram misturadas, em proporções calculadas, juntamente com o glicerol e uma solução aquosa de NaCl (20% m/v) para a correção da força iônica. A mistura foi realizada de forma que a solução final fosse composta por um conteúdo fixo de 5% de SPI, 2% de glicerol, 20 mM de NaCl (20 % m/v) (XIONG et al., 2017) e diferentes concentrações de CMC, 0,125, 0,25, 0,375 e 0,5% (m/m). Após a mistura, as soluções foram mantidas sob agitação por 3 horas. Em seguida, o pH das misturas foi ajustado com soluções de NaOH a 40% (m/v) e H₂SO₄ a 10% (m/v) para dois pHs distintos, pH 11 e o pH de coacervação (pH_c), determinados pela

análise do potencial zeta das soluções filmogênicas (item 4.3.1). As soluções foram mantidas sob agitação por mais uma hora e posteriormente aquecidas a 70 °C/20 min.

As soluções foram pesadas em moldes de silicone (506,25 cm²), sempre com a mesma massa (≈ 140g).

Os filmes foram secos em câmara de climatização BOD (BT 71, Biothec, Brasil) à temperatura de 35 °C por cerca de 36 horas, e armazenados a temperatura ambiente em dessecadores contendo solução saturada de nitrato de magnésio (UR=53%).

4.3 Caracterização das soluções filmogênicas e dos filmes biodegradáveis

4.3.1 Potencial zeta (ζ)

A leitura do potencial zeta foi realizada em soluções aquosas constituídas somente por SPI (5% m/m), somente por CMC (0,5% m/m) e também em suas misturas, sendo que estas foram elaboradas conforme os itens 4.2.2, 4.2.3 e 4.2.4, porém, sem a adição do glicerol. Testes de diluição foram conduzidos com o intuito de determinar a concentração da solução de maneira a não causar alterações no estado das partículas e afetar a medida do potencial zeta (MALVERN, 2017). A medida da carga elétrica das soluções foi realizada a partir da medida da mobilidade eletroforética com a detecção de dispersão de luz da mobilidade no equipamento Malvern Zetamaster (Zetasizer Nano – ZS, Malvern, Reino Unido). Utilizou-se o software Zetasizer para a coleta de dados e o modelo de Smoluchoski (Equação 1) para o cálculo do potencial zeta. Programou-se o equipamento para realizar a leitura das amostras em triplicata.

$$\zeta = \frac{\mu \cdot 4 \cdot \pi \cdot \eta}{\varepsilon} \quad (1)$$

em que ζ é o potencial zeta, em V; μ é a mobilidade eletroforética, em m²·s⁻¹·V⁻¹; η é a viscosidade do líquido, em kg·m⁻¹·s⁻¹ e ε é a permissividade, em C²·s²·kg⁻¹·m⁻³.

As células de acrílico utilizadas para a medida foram do modelo DTS1070. Estas possuem um revestimento em ouro por onde passa o feixe de luz dispersada pela amostra, o qual é lido e convertido em mV. Devido a isso, não é recomendado que as amostras contenham cloro, pois podem oxidar o ouro e danificar a cubeta. Por essa razão as correções

de pH e força iônica das soluções foi realizada utilizando H_2SO_4 e NaF (fluoreto de sódio), respectivamente, ao invés de HCl e NaCl, originalmente utilizados na formulação dos filmes.

4.3.2 Espessura dos filmes

A espessura do filme é um parâmetro importante para o cálculo das suas propriedades de barreira (GALUS; LENART, 2013) e foi determinada com o auxílio de um micrômetro digital (Mitutoyo, MDC-25SB, Japão). A medida de espessura foi realizada em diversas posições da superfície dos filmes, de forma a se obter um valor representativo do todo.

4.3.3 Sólidos totais

Os sólidos totais dos filmes foram determinados, em triplicata, através de método gravimétrico, a 60 °C em estufa a vácuo (TE-395, Tecnal, Brasil), 10 kPa, até atingir peso constante (AOAC, 1995).

4.3.4 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

Segundo a ASTM (1995), permeabilidade ao vapor de água é definida como a taxa de transmissão de vapor de água através da área de um material plano com espessura unitária, induzida pela diferença de pressão de vapor entre duas superfícies, sob condições específicas de temperatura e umidade relativa.

O método gravimétrico ASTM E96-95 (ASTM E96-95, 1995) foi seguido para a realização da medida da permeabilidade ao vapor de água dos filmes de CMC, SPI e suas misturas. A PVA foi medida em células de difusão utilizando diferentes condições de umidade relativa.

As amostras dos filmes, com espessura conhecida, foram cortadas em forma circular, com diâmetro igual a 7 cm. Os corpos de prova foram armazenados por pelo menos 4 dias antes do início da análise, sob condições controladas de umidade relativa utilizando uma solução salina saturada de cloreto de magnésio (UR=53%).

Os filmes foram submetidos a diferentes gradientes de umidade relativa e os gradientes foram gerados a partir da exposição da superfície de cada lado do filme a uma diferente umidade relativa. Para isso foram utilizados cloreto de cálcio anidro (2% UR), água destilada (100% UR) e soluções salinas saturadas de $BaCl_2$ (90% UR), de $MgCl_2$ (32,8% UR) e de $NaNO_2$ (64,5% UR) (BRANDELERO; YAMASHITA; GROSSMANN, 2010).

Pequenos recipientes de plástico foram preenchidos com o sal ou com uma das soluções salinas saturadas e inseridos no interior de cápsulas de alumínio (Figura 4a). Em seguida, os filmes previamente cortados foram posicionados sobre a área aberta das cápsulas e fixadas por um sistema de roscas e vedação de borracha (Figura 4b). As cápsulas foram dispostas em dessecadores, que dispõem de ventoinha para movimentação do ar em seu interior, os quais continham água destilada ou uma das soluções salinas saturadas ao fundo, correspondendo à maior umidade relativa em relação ao interior da cápsula, de maneira que a transferência de umidade ocorresse de fora para dentro da cápsula. Os dessecadores foram levados a uma câmara de climatização BOD (BT 71, Biothec, Brasil) a 25 °C e, durante um período de 8 horas, as cápsulas foram pesadas em intervalos de 1 hora.

Figura 4 – Cápsulas de rosca com vedação de borracha (a) e amostras de filme fixas nas cápsulas e dispostas nos dessecadores (b)



(a)



(b)

O ganho de massa de água pelo cloreto de cálcio ou por uma das soluções salinas saturadas foi determinado em balança analítica (BEL Engineering, UMark 250 A, Itália). Uma função linear foi ajustada às medidas experimentais de variação de massa de água em função do tempo, cujo coeficiente angular representou a taxa de permeabilidade ao vapor de água, *TPVA* (g água·dia⁻¹). As taxas foram determinadas em duplicata para diferentes filmes, elaborados em ordem aleatória. A PVA foi calculada através da Equação 2, utilizando os valores de *TPVA* previamente calculados (BRANDELERO; YAMASHITA; GROSSMANN, 2010).

$$PVA = \frac{TPVA \cdot \delta}{A \cdot P_s \cdot URE_1 - URE_2 / 100} \quad (2)$$

na qual PVA representa a permeabilidade ao vapor de água ($\text{g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$), $TPVA$ a taxa de permeabilidade ao vapor de água ($\text{g} \text{ água} \cdot \text{dia}^{-1}$), δ a espessura média dos filmes (m), A a área de permeação da cápsula ($28,14 \cdot 10^{-2} \cdot \text{m}^2$), P_s a pressão de saturação do vapor de água a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (3.169 Pa), URE_1 a umidade relativa de equilíbrio no interior do dessecador e URE_2 a umidade relativa de equilíbrio no interior da cápsula.

4.3.5 Propriedades mecânicas

Medidas de propriedades mecânicas avaliam o comportamento dos filmes biodegradáveis, quando submetidos a esforços. Dados de resistência à tração, de alongação máxima e módulo de elasticidade (ou módulo de Young) são características que vão prever o comportamento dos filmes e revestimentos durante o processamento, manuseio e estocagem dos produtos (KROCHTA, 2002).

As propriedades mecânicas dos filmes puros de SPI e CMC e de suas misturas foram realizadas de acordo com o método estabelecido pela ASTM D882-12 (ASTM D882-12, 2012) em texturômetro (TA.XT Plus, Stable Micro Systems, Surrey, UK) em pelo menos 8 amostras de cada formulação.

Para os filmes à base de CMC, amostras de $130 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ foram colocadas entre as garras dos *probes*, cuja parte aparente foi de $100 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$. A separação inicial dos *probes* foi 80 mm e a velocidade foi $0,8 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ durante os testes de tração. Determinaram-se resistência à tração, porcentagem de alongação e módulo elástico (ou módulo de Young). Para os filmes à base de SPI e formados a partir das misturas de SPI/CMC, amostras com dimensões de $70 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ foram colocadas entre as garras dos *probes*, cuja parte aparente foi de $50 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$. A velocidade durante os testes de tração foi fixada em $0,8 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ e a separação inicial dos *probes* foi de 40 mm . Determinaram-se resistência à tração e porcentagem de alongação. Os dados foram tratados através do software EXPONENT, versão 5.1.1.0.

A resistência à tração foi calculada a partir da divisão da força máxima aplicada ao filme pela sua área transversal, que, por sua vez, é obtida através da multiplicação da largura (25 mm) pela espessura da amostra. A porcentagem de alongação máxima é resultante da divisão do tamanho inicial do filme (100 ou 50 mm) pela distância na qual ocorreu o

rompimento do filme. O módulo elástico ou módulo de Young representa a deformação elástica do filme. Ele é determinado a partir dos dados de tração versus deformação, obtidos através do software EXPONENT, versão 5.1.1.0 e calculado pela região linear do gráfico, através do coeficiente angular da reta.

4.3.6 Propriedades óticas

Em alimentos a cor é um dos parâmetros mais importantes, pois influencia diretamente a aceitabilidade do produto pelo consumidor. Filmes e coberturas mais incolores são desejáveis de forma a provocarem poucas modificações na aparência do produto original. Contudo, a opacidade representa barreira à passagem de luz, evitando e/ou diminuindo reações que contribuam para a deterioração do alimento.

Os parâmetros de cor e opacidade foram determinados em um colorímetro de bancada (HunterLab, ColorFlex, Estados Unidos). Amostras das diferentes formulações de filmes foram cortadas em círculos com diâmetro igual a 4,2 cm e posicionadas na porta de abertura do equipamento. As análises foram feitas utilizando o sistema CIELAB, em que o parâmetro L^* representa a claridade das amostras, enquanto a^* e b^* representam as cores que vão de vermelho ($+a^*$) a verde ($-a^*$) e de amarelo ($+b^*$) a azul ($-b^*$). A opacidade foi determinada através da relação entre a opacidade do filme em um padrão branco (Y_b) e a opacidade do filme em um padrão preto (Y_p). As análises foram realizadas em quatro amostras, sendo que cada uma delas foi submetida a leituras em quatro posições diferentes (0° , 90° , 270° e 370°).

A transmitância dos filmes foi determinada em espectrofotômetro UV-VIS (GENESYS 10S UV-VIS, Thermo Scientific, EUA). As amostras dos filmes foram cortadas em retângulos com dimensões de $4,0 \times 1,0$ cm e foram colocadas na cubeta do espectrofotômetro. Em seguida, foi varrida a faixa do comprimento de onda da luz visível, de 200 a 800 nm, para seis diferentes corpos de prova de cada formulação (SILVA et al., 2018).

4.3.7 Microscopia eletrônica de varredura

A microestrutura superficial e transversal dos filmes foi avaliada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Para isso, as amostras de filme foram armazenadas a temperatura ambiente em dessecadores contendo sílica por 5 dias. Previamente à análise, as amostras foram fixadas em stubs de alumínio com fita de carbono e em seguida recobertas por uma fina camada de ouro,

sob vácuo, por 2 minutos. As imagens foram analisadas utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura (FEG-MEV JEOL – JSM7500F, Alemanha), operando com uma tensão de aceleração de elétrons de 2kV.

4.3.8 Solubilidade em água

A determinação da solubilidade dos filmes foi baseada na metodologia descrita por Cuq et al. (1996). As amostras das diferentes formulações dos filmes foram cortadas em formato circular com 2,0 cm de diâmetro, pesados e secos a 60 °C em estufa a vácuo (TE-395, Tecnal, Brasil), 10 kPa, até atingir peso constante, para determinação da matéria seca inicial (W_0). Depois de secos, os filmes foram imersos em 50 mL de água destilada e armazenados em uma câmara de climatização BOD (MA 830/A, Marconi, Brasil) à temperatura ambiente e com agitação de 60 rpm por 24 horas. Em seguida, as amostras foram retiradas da solução e secas novamente a 60 °C em estufa a vácuo até peso constante (W_f). A solubilidade, S , foi calculada como a relação entre a matéria seca final (W_f) e a matéria inicial (W_0), de acordo com a Equação 3.

$$S = \frac{W_0 - W_f}{W_0} \times 100 \quad (3)$$

4.3.9 Isotermas

As isotermas de sorção dos filmes foram determinadas com base no proposto por Rizvi (1995) para diferentes condições de umidade relativa (11,3%, 32,8%, 57,6%, 75,3%, 84,3% e 90,3%) a 25 °C. Previamente à análise, as amostras foram armazenadas em dessecadores contendo sílica gel por 7 dias e atingiram umidade média de $6,93\% \pm 0,84\%$. Os filmes (2,0 cm x 2,0 cm) foram armazenados em potes herméticos contendo a solução salina correspondente à UR desejada e foram acondicionados em câmaras de climatização BOD (BT 71, Biothec, Brasil) à temperatura de 25 °C. Pesagens periódicas foram realizadas até as amostras entrarem em equilíbrio com o ambiente, o que ocorreu após aproximadamente 30 dias. Sólidos totais foram analisados após as amostras atingirem o equilíbrio. Os resultados foram ajustados pelo modelo de GAB (Guggenheim, Anderson e de Boer) (VAN DEN BERG, 1986) (Equação 4), cujos parâmetros foram estimados pelo critério dos mínimos quadrados, com base no algoritmo de Levenberg-Marquardt (MARQUARDT, 1963).

$$X = \frac{X_m \cdot C \cdot a_w}{(1 - K \cdot a_w) \cdot (1 - K \cdot a_w + C \cdot K \cdot a_w)} \quad (4)$$

em que: C e K são constantes; a_w é a atividade de água; X é o conteúdo de umidade de equilíbrio, em base seca (kg água/kg matéria seca); X_m é o conteúdo de umidade da monocamada, ou seja, o conteúdo de água no momento da saturação de todos os sítios primários de sorção por uma molécula de água, expresso em base seca (kg água/kg matéria seca).

A eficiência dos ajustes foi avaliada com base no coeficiente de determinação do ajuste (R^2) e no erro relativo médio P% (LOMAURO; BAKSHI; LABUZA, 1985) (Equação 5).

$$P (\%) = \frac{100}{n} \cdot \sum_1^n \frac{|y^{exp} - y^{calc}|}{|y^{exp}|} \quad (5)$$

em que y^{calc} representa a umidade em base seca calculada, y^{exp} a umidade em base seca experimental e N o número de observações.

4.3.10 Difração de Raios X

A análise de Difração de Raios X em Alto Ângulo (WAXS – Wide Angle X-Ray Scattering) das matérias-primas, em pó, SPI e CMC e dos filmes foi realizada em um difratômetro de bancada (Rigaku, RINT 2000, Japão). O equipamento operou a uma voltagem de 50 kV e corrente de 30 mA, utilizando radiação de Cu, $L = 1,542 \text{ \AA}$ e linha K. Os difratogramas foram obtidos entre os ângulos (2θ) de 5° a 60° a uma velocidade de varredura de 1° min^{-1} .

4.3.11 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial dos filmes contendo 0,125% CMC (com e sem glicerol) e das matérias-primas, SPI e CMC em pó, foi realizada utilizando um calorímetro Perkin Elmer DSC 8000 (PerkinElmer Corp, Shelton, CT, EUA). Os materiais foram previamente condicionados em dessecador contendo sílica por 7 dias, atingindo umidade média igual a $6,93\% \pm 0,84\%$ para o filme e $4,12 \pm 0,08\%$ e $6,42 \pm 0,36\%$ para a SPI e CMC,

respectivamente. As amostras, pesadas e seladas hermeticamente em painelas de alumínio, foram resfriadas de 25 a -80 °C a uma taxa de 35 °C·min⁻¹, mantidas a esta temperatura por 1 minuto e, em seguida, aquecidas a 35 °C·min⁻¹ de -80 a 200 °C. As varreduras foram realizadas em duplicata e os dados foram coletados utilizando o software Perkin Elmer Pyris, versão 10.0 (Perkin Elmer Inc., Shelton, CT, EUA).

4.3.12 Permeabilidade ao oxigênio (PO₂)

As taxas de permeabilidade ao oxigênio (TPO₂) foram determinadas por método coulométrico, segundo procedimento descrito na norma F 1927 (2014), em equipamento OXTRAN, modelo 2/21, da MOCON, operando com oxigênio puro como gás permeante. Os ensaios foram realizados em duplicata a 23 °C e a uma umidade relativa (UR) de 50 ± 4%. A área efetiva de permeação de cada corpo de prova foi de 50 cm². Os resultados obtidos foram corrigidos para 101.325 Pa de gradiente de pressão parcial de oxigênio, entre as duas superfícies do filme. Este gradiente corresponde à força motriz para a permeação do oxigênio através do filme. Uma vez determinada a TPO₂, calculou-se o coeficiente de permeabilidade ao oxigênio (PO₂) a partir da taxa de permeabilidade, de acordo com a Equação 6:

$$PO_2 = TPO_2 \times \frac{e}{p} \quad (6)$$

em que: PO₂ é o coeficiente de permeabilidade ao oxigênio (g·m·m⁻²·s⁻¹·Pa⁻¹); TPO₂ é a taxa de permeabilidade ao oxigênio (g·s⁻¹); *e* é a espessura média do corpo de prova (m); *p* é a pressão parcial de oxigênio na câmara de gás permeante da célula de difusão, visto que a pressão parcial de O₂ na câmara do gás de arraste (N₂ + H₂) é considerada nula.

4.4 Secagem

4.4.1 Secadores

Os ensaios de secagem foram conduzidos em dois secadores de leito fixo (Figura 5), de área seccional igual a 13,9×10⁻² m², com convecção forçada de ar aquecido. Os secadores são equipados com ventilador centrífugo (modelo Siroco VSI 195) com motor de 2.0 CV, 3400 rpm, vazão máxima de 42,9 m³/min, pressão máxima de 171 mm H₂O, cuja velocidade do ar é controlada por um inversor de frequência (modelo CWF10, marca WEG, Santa

Catarina, Brasil) conectado ao motor do ventilador. O ar é aquecido através de resistências elétricas e sua temperatura é controlada através de um controlador tipo PI. Cada secador possui quatro sensores tipo PT100 e dois sensores de umidade (modelo DO9861T-R, e Modelo HD-2717T-DR, marca ImPac®, Itália) conectados a um sistema de aquisição de dados (ImPac®) para transmissão dos dados a um computador, onde temperatura e umidade relativa foram registrados a cada 5 segundos em um programa compatível com planilhas eletrônicas Excel da Microsoft.

Figura 5 – Secador de leite fixo com convecção forçada



4.4.2 Preparo da amostra

Depois de adquiridos, os mamões eram armazenados a temperatura de 15 °C e retirados da refrigeração aproximadamente 12 horas antes do processo de secagem. Os mamões foram higienizados manualmente em água corrente e secos. Em seguida, para facilitar a etapa seguinte, os mamões foram cortados longitudinalmente em 4 partes e, posteriormente, ao meio. Os cortes obtidos foram fatiados com espessura de $0,49 \pm 0,02$ cm, com o auxílio de um fatiador elétrico (Marca ECO, Brasil), e as fatias foram moldadas em formato circular de diâmetro de 3,5 cm, com um molde de metal.

Depois de fatiados e moldados, os pedaços de mamão foram acomodados em bandejas teladas de aço, de massa conhecida, e pesados. Para as secagens com aplicação prévia de cobertura, os pedaços de mamão foram pesados nas bandejas antes e após a adição de cobertura para possibilitar o cálculo da proporção de material adicionado à superfície das amostras. A cobertura foi aplicada por meio da imersão dos pedaços da fruta na solução filmogênica selecionada (0,375% CMC pH 11, preparada conforme descrito no item 4.2.4), à

temperatura ambiente, por 30 segundos. Depois de pesadas, as bandejas contendo as amostras, cobertas ou não-cobertas, foram levadas ao secador.

Para os ensaios de secagem foram utilizados 72 pedaços de fruta obtidos de, no mínimo, 3 mamões.

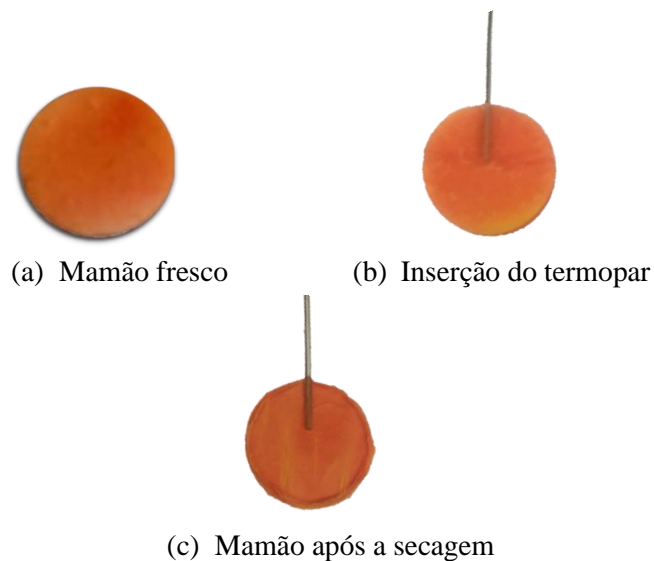
4.4.3 Temperatura de superfície

Para a definição do tempo de duração do primeiro estágio das secagens intermitentes foi realizado o monitoramento da temperatura de superfície dos pedaços de mamão nas temperaturas do ar de secagem correspondentes a esse estágio, que foram 80 e 95 °C, e também para a temperatura do segundo estágio da secagem intermitente e contínua (60 °C).

A temperatura das secagens contínuas e do segundo estágio das secagens intermitentes foi estabelecida em 60 °C, uma vez que, esta é uma das temperaturas mais usuais em secagem de frutas por, no geral, não comprometer de maneira tão significativa sua qualidade física e nutricional. Em razão disso, a temperatura máxima que a superfície das amostras poderia atingir quando submetidas às temperaturas elevadas do primeiro estágio, ficou limitada a 60 °C.

Para isso, as temperaturas superficiais dos mamões foram registradas durante o primeiro estágio das secagens com temperaturas do ar a 60, 80 e 95 °C, com o auxílio de oito termopares tipo T inseridos imediatamente abaixo da superfície plana das fatias circulares da fruta (espessura=0,5 cm; diâmetro=3,5 cm), o mais próximo possível da superfície (Figura 6).

Figura 6 - Inserção dos termopares na fruta para realização do ensaio de temperatura de superfície



As secagens foram realizadas em triplicata para as três temperaturas (60, 80 e 95 °C) e os dados de cada termopar foram registrados em intervalos de 1 segundo pelo sistema de aquisição de dados. A fim de avaliar o efeito da cobertura na temperatura superficial dos pedaços de mamão, essa varredura também foi realizada com amostras cobertas.

4.4.4 Ensaios de secagem

As condições operacionais dos ensaios de secagem contínuos e intermitentes estão apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 – Tratamento, condições de temperatura e tempo de secagem intermitente e contínua

Secagem	Tratamento	Identificação	Ensaio	Tempo total de secagem (min)	Temperatura (°C)		
					Tempo (min)	Temperatura (°C)	
					Estágio 1	Estágio 2	
Contínua	Sem cobertura	60 °C – S/C	1.1	330	60	-	60
Contínua	Sem cobertura		1.2				
Contínua	Com cobertura		2.1				
Contínua	Com cobertura		2.2				
Intermitente	Sem cobertura	80/60 °C – S/C	3.1	260	80	40	60
Intermitente	Sem cobertura		3.2				
Intermitente	Com cobertura		4.1				
Intermitente	Com cobertura		4.2				
Intermitente	Sem cobertura	95/60 °C – S/C	5.1	285	95	15	60
Intermitente	Sem cobertura		5.2				
Intermitente	Com cobertura		6.1				
Intermitente	Com cobertura		6.2				

S/C=Sem cobertura; C/C=Com cobertura

Os pedaços de mamão frescos, sem (Figura 7a) e com (Figura 7b) a aplicação prévia de cobertura, foram submetidos a secagem contínua e intermitente em dois secadores de leito fixo com convecção forçada de ar aquecido (2,4 m/s) até um teor de água de aproximadamente $6,67 \pm 0,45\%$ (b.u.) (Figura 8).

O primeiro estágio das secagens intermitentes foi conduzido no secador 2 e o segundo estágio, assim como as secagens contínuas, foram realizadas no secador 1. Os ensaios contínuos foram conduzidos a 60 °C com duração de 330 min. As secagens intermitentes expuseram as amostras a temperaturas mais elevadas durante o primeiro estágio de secagem e,

ao final dessa etapa, as bandejas foram trocadas de secador onde permaneceram sob temperatura mais baixa (60 °C) até atingirem a umidade final desejada. As secagens com primeiro estágio a 80 °C/40 minutos tiveram duração total de 260 minutos e a 95 °C/15 minutos de 285 minutos.

Figura 7 – Amostras sem (a) e com adição de cobertura (b) dispostas nas bandejas antes do processo de secagem

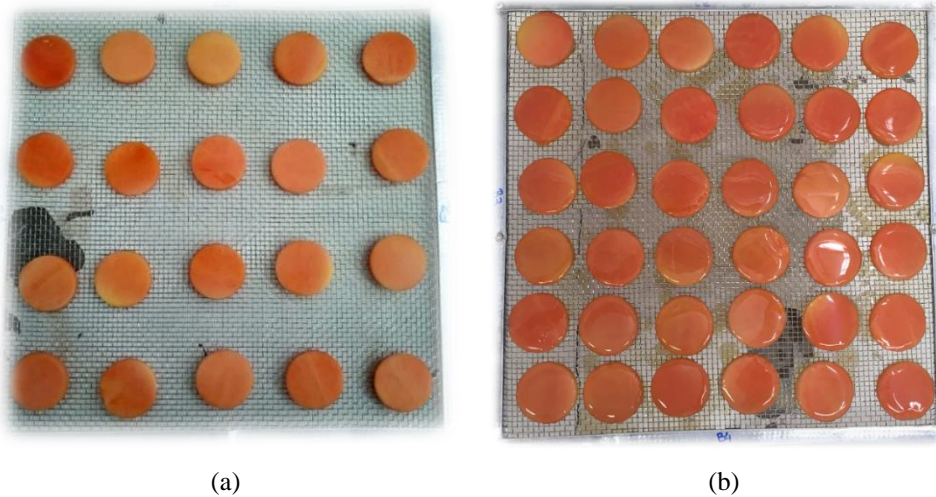
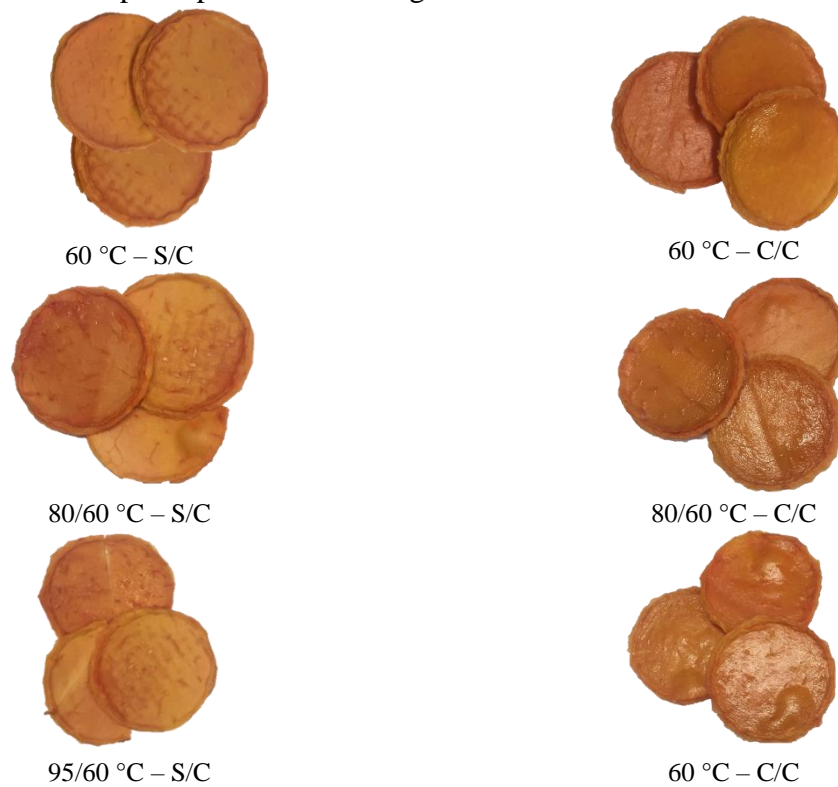


Figura 8 – Amostras após o processo de secagem submetidas a diferentes tratamentos



As bandejas contendo as amostras foram pesadas periodicamente em balança semi-analítica (modelo BK 4000, marca Gehaka, São Paulo, Brasil) e a cada pesagem eram trocadas de posição dentro do secador. Para determinar a umidade de equilíbrio, cerca de 18 amostras permaneceram no secador por, no mínimo, mais 2 horas.

As secagens foram realizados em duplicata, totalizando 12 ensaios.

4.4.5 Modelagem matemática das secagens

Os coeficientes de difusão efetivos (D_{ef}) foram determinados de acordo com a Segunda Lei de Fick, representada a na sua forma geral pela Equação 7.

$$\frac{\partial \rho_w}{\partial t} = D_{ef} \nabla^2 \rho_w \quad (7)$$

em que D é o coeficiente de difusão ($m^2 \cdot s^{-1}$); ρ_w a concentração mássica de água ($kg \cdot m^{-3}$) e t o tempo (s).

Então, aproximando a geometria dos pedaços de mamão a de uma placa infinita com dimensões $-l < z < l$, assumindo que a migração da água no interior de sólido ocorre somente na direção (z) da espessura e que a resistência externa à transferência de umidade é desprezível, aplicam-se as seguintes condição inicial e condições de contorno:

$$t \leq 0, \quad X_w = X_w^0 \quad (8)$$

$$t > 0, \quad z = 0, \quad \frac{\partial X_w}{\partial z} \Big|_{z=0} = 0 \quad (9)$$

$$t > 0, \quad z = \pm l, \quad X_w = X_w^{eq} \quad (10)$$

em que X_w^0 é a fração mássica inicial de água em base seca ($kg \cdot kg^{-1}$); X_w^{eq} é a fração mássica de água no equilíbrio em base seca ($kg \cdot kg^{-1}$).

A solução analítica da equação da difusão (Eq. 7) para uma placa infinita foi anteriormente descrita por Crank (1975):

$$X = \frac{\bar{X}_w - X_w^{eq}}{X_w^0 - X_w^{eq}} = \frac{8}{\pi^2} \sum \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[-\frac{(2n+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot D_{ef} \cdot t}{4l^2} \right] \quad (8)$$

em que X_w^0 indica o conteúdo inicial de água (em $t=0$, base seca); X é a fração ou teor de umidade residual, base seca (unidimensional); \bar{X}_w é o teor de umidade médio (base seca) no tempo t (s); X_w^{eq} é o teor de umidade no equilíbrio (base seca); D_{ef} é o coeficiente de difusão efetivo ($m^2 s^{-1}$); z é a espessura das amostras (m); e n é o número de termos da série.

Os coeficientes de difusão foram calculados a partir dos dados experimentais de acordo com a Equação 9 com doze termos da série.

A Equação 8 negligencia o encolhimento sofrido pelas amostras durante o processo de secagem. A incorporação do encolhimento na solução analítica, de forma aproximada, foi estudada por outros autores (GARCIA; MAURO; KIMURA, 2007; MOLINA FILHO; FRASCARELI; MAURO, 2016). No presente trabalho, foram determinadas expressões lineares relacionando as espessuras e umidades iniciais e finais das secagens. Medidas experimentais das espessuras, em pelo menos 8 pedaços de mamão, e a determinação da umidade, antes e após o processo de secagem, foram realizadas. Desse modo, foi possível a descrever a espessura como uma função linear da umidade, inferindo que o encolhimento se comporta de forma proporcional ao volume de água perdido durante a secagem. Com isso, a Equação 8 pode ser escrita como:

$$X = \frac{\bar{X}_w - X_w^{eq}}{X_w^0 - X_w^{eq}} = \frac{8}{\pi^2} \sum \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[-\frac{(2n+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot D_{ef} \cdot t}{(aX+b)^2} \right] \quad (9)$$

em que a representa o coeficiente angular da reta; b o coeficiente linear e X a umidade em base seca para cada tempo t de secagem.

Para as secagens intermitentes, os coeficientes de difusão foram calculados separadamente para cada estágio. Para o primeiro estágio, o adimensional de umidade foi calculado considerando a umidade inicial como a do mamão *in natura* e a umidade de equilíbrio como a umidade de equilíbrio do segundo estágio de secagem. Já para o segundo estágio, a umidade inicial foi representada pela a umidade com que a amostra deixa o primeiro estágio.

Importante ressaltar que nas condições iniciais da secagem, a aplicação da equação de Fick é uma aproximação, uma vez que, nesse momento a superfície da fruta ainda pode apresentar zonas saturadas. No entanto, as umidades de equilíbrio consideradas foram as medidas ao final do segundo estágio de cada ensaio (FILIPPIN et al., 2018).

4.4.6 Balanço de energia

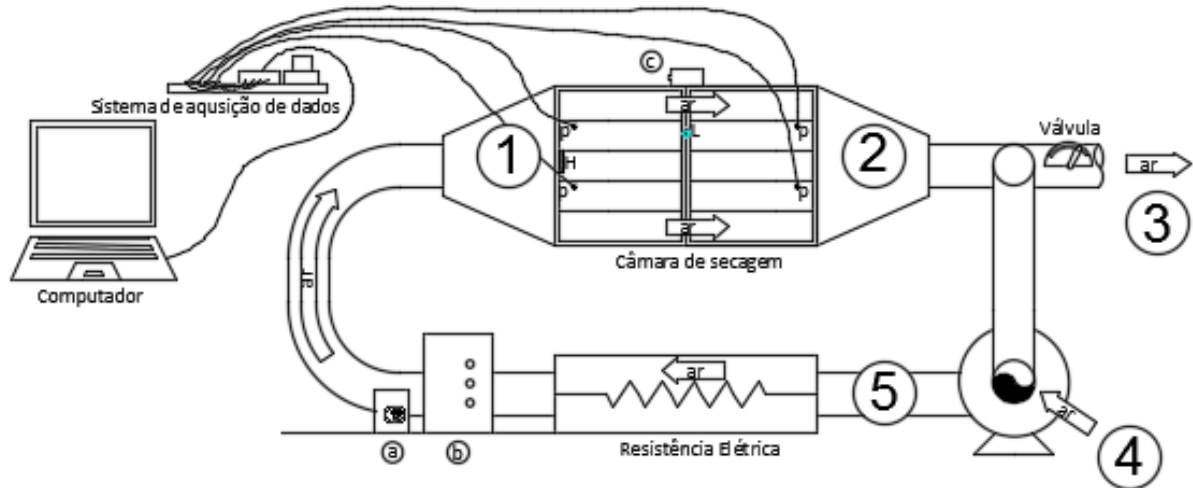
O consumo de energia foi avaliado a partir de balanços de energia com base numa secagem adiabática e, partindo-se do princípio de um equilíbrio perfeito entre o ar removido do secador e o ar que realimenta o equipamento, considerou-se a massa total de ar no interior do secador constante. Por isso, o balanço de energia foi escrito em termos de taxa de ar seco, o que permite desconsiderar o efeito da densidade do ar devido à temperatura e umidade relativa (PERRÉ et al., 2012). As propriedades do ar ambiente e aquecido (entalpia e umidade absoluta) foram determinadas através de uma carta psicrométrica considerando a altitude de São José do Rio Preto (498 m). Os valores de entalpia e umidade absoluta do ar ambiente foram padronizadas para todos os balanços, e foram obtidos utilizando-se a média dos valores de temperatura e umidade relativa do ar registrados em cada dia de secagem. Os balanços de energia foram realizados com base nos passos desenvolvidos por Filippin et al. (2018).

O volume úmido foi calculado de acordo com a Equação 10 (TREYBAL, 1980):

$$v_i = (0,00287 + 0,00462 \times Y) \times (T + 273) \quad (10)$$

em que v é o volume úmido, dado em m^3 de mistura $\cdot \text{kg ar seco}^{-1}$, Y é a umidade absoluta do ar ($\text{kg vapor} \cdot \text{kg ar seco}^{-1}$) e T a temperatura, em $^{\circ}\text{C}$, e i representa a posição dentro do secador conforme ilustra a Figura 9.

Figura 9 – Diagrama esquemático do secador. (a) inversor de frequência; (b) disjuntor geral e acionadores das resistências; (c) controlador de temperatura; (p) PT 100; (H) higrômetro; (L) sensor de temperatura acoplado ao controlador



Fonte: Filippin et al. (2018)

A vazão de ar seco na posição 1 (Figura 9) pode ser calculada baseada na velocidade do ar medida instrumentalmente dentro do secador, sua área transversal e o volume úmido, conforme a Equação 11.

$$\dot{m}_1 = \frac{v \cdot S}{v_1} = \frac{\dot{Q}_1}{v_1} \quad (12)$$

em que \dot{m}_1 é a taxa de ar seco que escoar na posição (1) do secador ($\text{kg ar seco} \cdot \text{s}^{-1}$), \dot{Q}_1 é a vazão de ar da mistura ($\text{m}^3 \text{ mistura} \cdot \text{s}^{-1}$) e v_1 é o volume úmido ($\text{m}^3 \text{ de mistura} \cdot \text{kg ar seco}^{-1}$) na posição (1) do secador.

Considerando que a massa de o ar seco que chega às bandejas seja a mesma que sai das bandejas, então:

$$\dot{m}_1 = \dot{m}_2 \quad (13)$$

em que \dot{m} é a taxa de ar seco que escoar pelo secador ($\text{kg ar seco} \cdot \text{s}^{-1}$) e o subíndice representa a posição no secador.

A umidade absoluta do ar que deixa as bandejas (posição 2) foi determinada segundo:

$$Y_2 = Y_1 + \frac{\dot{E}}{\dot{m}_1} \quad (14)$$

em que Y é a umidade absoluta do ar ($\text{kg vapor} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ ar seco}$) e \dot{E} representa a taxa de água evaporada, em $\text{kg vapor} \cdot \text{s}^{-1}$, calculada a partir das curvas de secagem experimentais.

A massa de ar seco que sai do secador a uma taxa \dot{m}_3 (posição 3) pode ser encontrada através da Equação 15, resultante de um balanço de massa simples:

$$\dot{m}_3 = \dot{m}_1 \cdot \left(\frac{Y_2 - Y_1}{Y_2 - Y_4} \right) \quad (15)$$

A massa de ar fresco que entra (posição 4) é equivalente à massa de ar que deixa o secador (posição 3), logo:

$$\dot{m}_3 = \dot{m}_4 \quad (16)$$

em que \dot{m}_3 e \dot{m}_4 são as taxas de ar seco nas posições 3 e 4 respectivamente.

A porcentagem de ar reciclado em relação ao ar que deixa o secador, foi de aproximadamente 96%, sendo estimada através da Equação 17, e com medições de vazão feitas nos secadores. Pequenas diferenças resultaram das condições do ar de secagem e seu correspondente volume úmido.

$$\text{Reciclo (\%)} = \frac{(\dot{Q}_1 - \dot{Q}_3)}{\dot{Q}_1} = \frac{(\dot{m}_1 v_1 - \dot{m}_3 v_3) \cdot 100}{\dot{m}_1 v_1} \quad (17)$$

Considerando uma secagem adiabática, a entalpia do ar que passa pelas resistências pode ser calculada segundo:

$$H_5 = \frac{(\dot{m}_1 - \dot{m}_3)H_1 + \dot{m}_4 H_4}{(\dot{m}_1 - \dot{m}_3) + \dot{m}_4} \quad (18)$$

em que H é a entalpia do ar aquecido ($J \cdot kg^{-1}$ ar seco). Dessa forma, a quantidade de energia necessária para aquecer o ar pode ser calculada pela diferença entre a energia antes e depois das resistências:

$$\dot{q} = \dot{m}_1 \cdot H_1 - \dot{m}_1 \cdot H_5 \quad (19)$$

Dado que a taxa de secagem decresce durante o processo, a energia requerida para aquecer o ar foi calculada para cada período entre pesagens sucessivas, sob a hipótese de que a evaporação ocorria regime estacionário dentro de cada um dos períodos.

4.5 Metodologia analítica

4.5.1 Sólidos solúveis

A determinação dos sólidos solúveis (°Brix) foi feita a partir da medida em refratômetro digital portátil (HANNA instruments, HI 96801, Romênia), em triplicata.

4.5.2 Umidade

A umidade das amostras *in natura* e secas, com e sem cobertura, foi determinada através de método gravimétrico, a 60 °C em estufa a vácuo (Tecnal, TE-395, Brasil), 10 kPa, até atingir peso constante (AOAC, 1995).

4.5.3 Atividade de água

A atividade de água das amostras *in natura* e secas, com e sem cobertura, foi determinada em triplicata, utilizando um analisador de atividade de água (AquaLab, 4TEV, EUA).

4.5.4 Cor

Os parâmetros de cor L^* , a^* , b^* , croma (C^*) e ângulo hue (h^*) dos pedaços de mamão frescos e secos, com e sem adição de cobertura, foram determinados em um colorímetro de bancada (HunterLab, ColorFlex, Estados Unidos). As análises foram feitas utilizando o sistema CIELAB, em que o parâmetro L^* representa a claridade das amostras, a^* e b^* são referentes as cores que vão de vermelho ($+a^*$) a verde ($-a^*$) e de amarelo ($+b^*$) a azul ($-b^*$), enquanto C^* e h^* se referem a saturação e tonalidade das amostras, respectivamente. As amostras foram colocadas em um copo de quartzo que foi posicionado na porta de abertura do equipamento e, em seguida, coberto com um copo plástico preto para realizar a leitura. A análise foi realizada para todos os ensaios de secagens e em quatro repetições, sendo que para cada amostra a leitura dos parâmetros foi registrada em quatro posições diferentes (0° , 90° , 270° e 370°).

4.5.5 Conteúdo de carotenoides e cálculo de retenção durante o processo

O teor de carotenoides totais foi determinado para os pedaços de mamão antes e após a secagem, com e sem cobertura, de acordo com o método descrito por Rodriguez-Amaya e Kimura (2004).

O conteúdo de carotenos, em aproximadamente 1,0 g de amostra fresca (coberta ou não) ou 0,15 g de amostra seca (coberta ou não) previamente hidratada em água destilada por 20 minutos, foi extraído com acetona em homogeneizador Turratec (TE-102, Tecnal, Brasil). Em seguida, o homogeneizado foi filtrado a vácuo em funil com placa de vidro sinterizado (porosidade G2) e prosseguiu-se a extração no resíduo do filtrado até que este se encontrasse destituído de cor.

Em um funil de separação contendo éter de petróleo (10 mL), foi adicionado aos poucos o extrato filtrado e água destilada (400 mL). Após a separação de fases, a fase inferior constituída de água e acetona foi descartada. Para retirar resíduos de acetona da fase etérea (éter + carotenoides) que permaneceu no funil de separação, foi realizada a lavagem com cerca de 50 mL água destilada por 5 vezes. Na última lavagem, antes do descarte da fase

inferior, as duas fases permaneceram em repouso e na ausência de luz por 15 minutos. Em seguida, a fase etérea foi transferida para um balão volumétrico de 25 mL com o auxílio de um funil contendo algodão com sulfato de sódio anidro para remoção de água residual. Completou-se o volume do balão com éter de petróleo e mediu-se a absorbância da amostra no comprimento de onda de 470 nm (licopeno) em espectrofotômetro UV-VIS (Thermo Scientific, GENESYS 10S UV-VIS, EUA).

O conteúdo de carotenoide das amostras foi determinado em duplicata e imediatamente após o processo de secagem. O cálculo do teor de carotenoides totais das amostras, antes e após secagem, em $\mu\text{g/g}$ e expresso em termos de licopeno foi feito a partir da Equação 20.

$$\text{Licopeno } (\mu\text{g/g}) = \frac{abs \cdot V \cdot 10^4}{(A_{1\text{cm}}^{1\%}) \cdot m} \quad (20)$$

em que *abs* é a absorbância da amostra a 470 nm; *V* corresponde ao volume da amostra (25 mL); $A_{1\text{cm}}^{1\%}$ é a absorvidade do licopeno em éter de petróleo (3450) e *m* é a massa da amostra (g).

A retenção de carotenoides foi calculada através da Equação 21.

$$\text{Ret } (\%) = \frac{C_f}{C_i} \times 100 \quad (21)$$

em que *Ret* é a retenção de carotenoides durante o processo; C_f é o conteúdo final de carotenoides nas amostras (mg licopeno/g amostra), após o processo e C_i é o conteúdo inicial de carotenoides nas amostras (mg licopeno/g amostra), antes do processo, ambos em base seca.

4.6 Análise estatística

Os dados foram avaliados estatisticamente por análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey a um nível de significância de 5%, utilizando o programa Minitab® 17.1.0.

A eficiência do ajuste dos dados experimentais ao modelo de Fick foi avaliada pelo coeficiente de determinação (R^2) e no erro médio relativo (P%) (LOMAURO; BAKSHI; LABUZA,1985), como segue a Equação 22.

$$P(\%) = \frac{100}{n} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{|y^{exp} - y^{calc}|}{|y^{exp}|} \quad (22)$$

em que y^{calc} representa a umidade em base seca calculada, y^{exp} a umidade em base seca experimental e N o número de observações.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das soluções filmogênicas e dos filmes biodegradáveis à base de CMC

5.1.1 Potencial zeta (ζ)

5.1.1.1 Efeito da diluição na medida do potencial zeta

Soluções de CMC a 0,5% (m/m) foram preparadas conforme o item 4.2.2, porém sem adição de glicerol e sem a correção da força iônica.

Para que a medida do potencial zeta seja feita de maneira eficiente, as amostras devem apresentar uma transparência mínima e baixa viscosidade devido à limitação do equipamento. As soluções aquosas de CMC possuem viscosidade elevada, requerendo um processo de diluição prévio para que seja possível realizar a leitura. Devido a isso, foi realizado um teste de diluição. A medida da carga elétrica das soluções puras de CMC foi realizada a um pH fixo e igual a 3 e em diferentes diluições com água destilada: 1:10, 1:100 e 1:1000.

Em algumas situações, o processo de diluição pode causar alterações no estado das partículas e afetar a medida do potencial zeta (MALVERN, 2017). No presente estudo, ao diluir as soluções com água destilada, os valores de potencial zeta apresentaram variações de acordo com a mudança do conteúdo de polissacarídeo na solução. Delgado e colaboradores (2007) recomendam que a diluição das amostras seja feita com a mesma “solução-mãe” na qual a solução original foi preparada ou com uma solução o mais semelhante possível à

original, de maneira que o equilíbrio interfacial entre a superfície e o líquido seja mantido e o potencial zeta seja o mesmo para todas as frações de diluição.

Na Tabela 6 estão expostos os dados obtidos a partir do teste de diluição das soluções de CMC.

Tabela 6 – Potencial zeta (ζ) em mV das soluções de CMC em diferentes diluições (pH 3,0)

		Diluição			
		1:1*	1:10	1:100	1:1000
CMC-L70	ζ (mV)	-	-11,73 \pm 1,00	-8,60 \pm 0,55	-8,83 \pm 1,17
CMC-L82	ζ (mV)	-	-13,37 \pm 1,71	-8,50 \pm 1,14	-3,45 \pm 0,89
CMC-M69	ζ (mV)	-	-9,63 \pm 0,06	-10,23 \pm 0,35	-8,77 \pm 0,52
CMC-M87	ζ (mV)	-	-12,73 \pm 1,11	-10,41 \pm 1,41	-4,85 \pm 0,38

Média \pm DP (desvio padrão)

* solução de CMC a 0,5% (m/m) possui alta viscosidade, inviabilizando a análise na célula de leitura (DTS 1070) e o uso dos parâmetros inseridos no programa em relação à água.

Os resultados do potencial zeta das soluções de CMC se comportaram de formas distintas quanto à estabilização, sugerindo que o grau de substituição teve influência na densidade de cargas. Menores graus de substituição (0,69 e 0,70) não exibiram mudanças significativas no potencial zeta à medida que se aumentou a proporção de diluição, enquanto maiores graus de substituição (0,82 e 0,87) não apresentaram tendência a estabilizar, reduzindo a carga negativa de maneira mais expressiva conforme a adição de água aumentou.

As propriedades da CMC dependem principalmente do GS e da distribuição dos substituintes inseridos na cadeia de celulose (HO; KLOSIEWICZ, 1980; CARASCHI; CAMPANA FILHO, 1999). A princípio, a dissociação de cargas desse polissacarídeo está relacionada com o GS, uma vez que um maior GS indica maior densidade de cargas (LI et al., 2017). Por outro lado, o padrão de substituição é um fator de difícil controle quando a preparação da CMC é industrial, pois esta ocorre através de reação heterogênea (CARASCHI; CAMPANA FILHO, 1999). Como a distribuição dos grupos substituintes é heterogênea em CMC comercial, alguns blocos poderão estar mais substituídos que outros, e a maior proximidade de cargas levaria à formação de agregados e, como consequência, influenciaria na densidade de cargas.

No presente trabalho, $GS < 1$ é considerado um baixo grau de substituição, cuja média é menor que uma substituição por anel, sendo que o máximo são três substituições por anel (CARASCHI; CAMPANA FILHO, 1999). Portanto, é possível que as variações de carga nas amostras do presente trabalho, quando muito diluídas, sejam resultado de uma maior

formação intermolecular de agregados, dificultando a dissociação das cargas e a estabilização das mesmas. Cerrutti et al. (2017) também observaram influência da heterogeneidade do grau de substituição e da distribuição dos grupos substituídos nas cadeias de CMC sobre a não uniformidade dos pKa's obtidos, atribuindo às conformações dobradas e a alguns grupos carboximetil que podem ficar localizados em seu interior.

Se, por um lado, a proporção de diluição das soluções das CMC com maior grau de substituição devesse ser aumentada até que o sistema voltasse ao seu estado de equilíbrio, por outro, uma diluição excessiva poderia reduzir demasiadamente a concentração de polissacarídeos na solução, o que deve ser evitado, uma vez que as medidas são baseadas no método de dispersão de luz, no qual a luz precisa ser capaz de passar pela amostra perpendicularmente e ser captada. Uma amostra muito diluída poderá não gerar luz dispersa o suficiente para realizar uma leitura precisa, induzindo o equipamento a medir ruídos e convertê-los em uma medida que, de fato, seria irreal (BHATTACHARJEE, 2016).

Foi definida, como diluição ótima, a proporção de 1:1000 para as soluções de CMC.

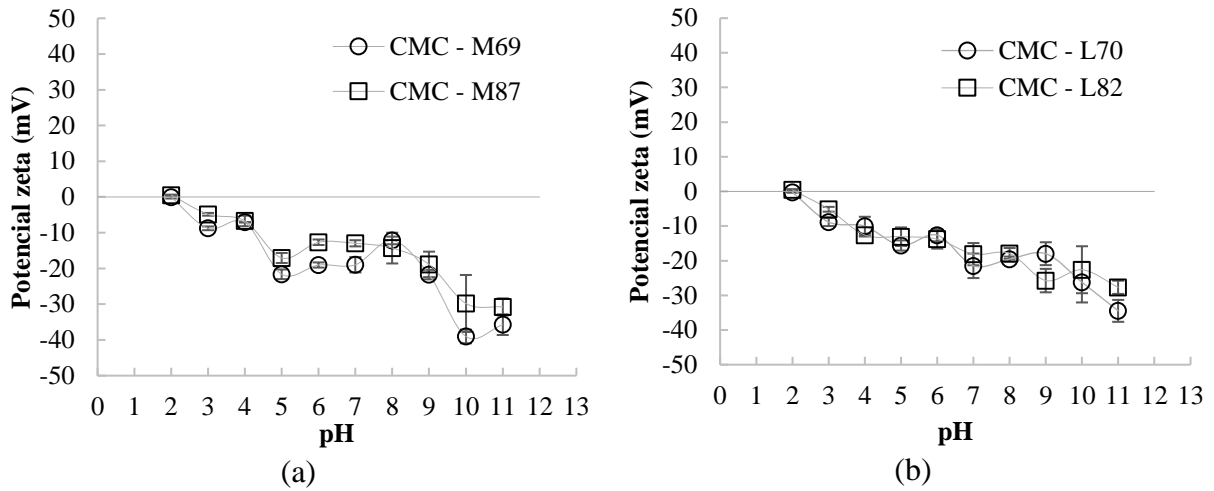
5.1.1.2 Potencial zeta das soluções aquosas de CMC

Definida a melhor diluição, a varredura das soluções puras de CMC (sem correção da força iônica) foi realizada em uma faixa de pH de 2 a 11. As curvas estão agrupadas de acordo com a fonte de obtenção da celulose, madeira (Figura 10a) e línter de algodão (Figura 10b).

O fator que mais afeta o potencial zeta é o pH do meio no qual as partículas estão dispersas. Independente da fonte de obtenção da celulose, os quatro tipos de CMC estudados se comportaram como um polissacarídeo aniônico em quase toda faixa de pH analisada, como esperado, e o valor de pKa se estabeleceu próximo a 2,0. Carpineti et al. (2014) mediram a densidade de cargas de uma solução aquosa de CMC e o valor de pKa determinado pelos autores foi igual a 2,3 e bem próximo ao encontrado no presente estudo.

Esperava-se que as CMC com maior GS apresentassem carga líquida maior, no entanto, isso não ocorreu. Comparando-se os tipos de CMC provenientes da mesma fonte de celulose, mas com graus de substituição diferentes, de maneira geral, os menores GS apresentaram maior potencial zeta (em módulo) em quase toda a faixa de pH avaliada. Ainda que as diferenças tenham sido pequenas, os resultados sugerem que os maiores graus de substituição (0,82 e 0,89) teriam propiciado maior agregação ou associação entre grupos carboxílicos adjacentes nessas cadeias do que naquelas com menor GS (0,69 e 0,70), o que diminuiria a dissociação das cargas, como previamente discutido nos testes para definição de diluição, evidenciando que não só grau de substituição teve influência sobre as cargas da solução.

Figura 10 – Potencial zeta de soluções aquosas de CMC (0,5%) obtidas a partir de celulose de madeira (a) e línter de algodão (b) em função do pH



5.1.2 Permeabilidade ao vapor de água dos filmes biodegradáveis à base de CMC

Filmes à base de polissacarídeos são conhecidos por sua natureza hidrofílica, o que contribui para o aumento da permeabilidade à água (MARTELLI et al., 2017). Para a caracterização dos filmes à base de CMC, a análise de permeabilidade ao vapor de água foi realizada apenas para a condição de umidade relativa padrão proposta pela ASTM. Os filmes foram submetidos a um gradiente de umidade relativa igual a 98%, utilizando cloreto de cálcio anidro (2% UR) de um lado do filme (interior da cápsula) e água (100% UR) de outro (dessecador). Os resultados obtidos são exibidos na Tabela 7.

A PVA dos filmes de CMC ficou na faixa de $1,3$ a $1,8 \times 10^{-10} \text{ g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$. Nota-se que, apesar das diferentes fontes, diferentes graus de substituição e diferentes viscosidades, os filmes apresentaram permeabilidades semelhantes quando expostos ao mesmo gradiente de umidade relativa.

O GS influencia diretamente na hidroflicidade do polissacarídeo CMC, sendo que quanto maior, mais pronunciada é a hidroflicidade (NIETO, 2009). Devido a isso, esperava-se que os filmes elaborados a partir dos diferentes polissacarídeos apresentassem valores de PVA distintos. No entanto, os graus de substituição dos tipos de CMC estudados são próximos (cerca de 0,7-0,9), o que possivelmente não altera de forma significativa o número de grupos funcionais OH^- que são substituídos na estrutura da molécula e, conseqüentemente, não afeta a hidroflicidade da CMC.

Tabela 7 – Permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes elaborados a partir dos diferentes tipos de CMC e respectivas espessuras

Formulação	Espessura (mm)	PVA × 10 ¹⁰ (g·m ⁻¹ ·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹)
CMC-L70	0,040 ± 0,004 ^a	1,7 ± 0,3 ^a
CMC-L82	0,038 ± 0,005 ^a	1,8 ± 0,2 ^a
CMC-M69	0,036 ± 0,002 ^a	1,6 ± 0,2 ^a
CMC-M87	0,038 ± 0,002 ^a	1,3 ± 0,3 ^a

Média ± DP. Médias com a mesma letra minúscula na mesma coluna não diferiram significativamente em $p \leq 0.05$ de acordo com o teste de Tukey.

Akhtar et al. (2018), Ballesteros et al. (2018) e Martelli et al. (2017) encontraram valores com a mesma ordem de grandeza do presente estudo para filmes de CMC submetidos a gradientes de UR acima de 70%, 3,24, 3,36 e 1,12 × 10⁻¹⁰ g·m⁻¹·s⁻¹·Pa⁻¹, respectivamente, destacando que o menor valor corresponde a filmes sem plastificante. Permeabilidades ao vapor de água em filmes à base de outros polissacarídeos, como por exemplo, alginato, quitosana e amido (GALUS; LENART, 2013; AL-HASSAN; NORZIAH, 2012; ABUGOCH et al., 2011), apresentam valores de PVA na ordem de 10⁻⁹ até 10⁻¹¹, que é a faixa usualmente encontrada em filmes biodegradáveis. Portanto, as permeabilidades obtidas nos filmes de CMC estudados tendem a se enquadrar nas faixas mais baixas de PVA de filmes biodegradáveis.

5.1.3 Propriedades mecânicas dos filmes biodegradáveis à base de CMC

Outra característica avaliada dos filmes elaborados a partir dos quatro tipos de CMC fornecidas foi referente ao desempenho mecânico. Com isso, as propriedades mecânicas relativas à resistência, alongação e elasticidade foram determinadas nos filmes. As espessuras, tensão, deformação e módulo de Young dos filmes de CMC são exibidos na Tabela 8.

Tabela 8 – Tensão (MPa), deformação (%) e módulo de Young (MPa) dos filmes elaborados a partir das dos diferentes tipos de CMC

Formulação	Espessura (mm)	Tensão (MPa)	Deformação (%)	Módulo de Young (MPa)
CMC-L70	0,040 ± 0,004 ^a	18,48 ± 1,29 ^a	7,64 ± 3,42 ^b	677,22 ± 313,41 ^a
CMC-L82	0,038 ± 0,005 ^a	16,74 ± 3,07 ^{ab}	15,63 ± 9,49 ^a	505,97 ± 123,11 ^a
CMC-M69	0,036 ± 0,002 ^a	17,49 ± 4,33 ^a	6,37 ± 2,98 ^b	628,08 ± 155,13 ^a
CMC-M87	0,038 ± 0,002 ^a	14,07 ± 2,79 ^b	7,07 ± 3,75 ^b	440,23 ± 122,79 ^a

Média ± DP. Médias com a mesma letra minúscula na mesma coluna não diferiram significativamente em $p \leq 0.05$ de acordo com o teste de Tukey.

A resistência à tração dos filmes variou de 14,07 a 18,48 MPa, sendo que o filme mais resistente foi elaborado com CMC obtida a partir da celulose de línter algodão com menor GS (CMC-L70), enquanto o menos resistente corresponde ao filme de CMC proveniente de madeira com maior GS (CMC-M87). Este último foi o único filme que diferiu significativamente dos demais, mostrando-se menos resistente em relação aos filmes elaborados com CMC-L70 e o CMC-M69 e não mostrou diferença significativa em relação ao filme CMC-L82, que apresenta o segundo maior GS.

Os filmes apresentaram baixa capacidade de deformação (6,37 - 15,63%), sendo que a formulação CMC-L82 apresentou o valor mais elevado e estatisticamente diferente, chegando a uma deformação superior em mais de 50% que a dos outros filmes.

Os filmes mostraram uma baixa região de elasticidade, caracterizada pelo elevado módulo de Young. O módulo de elasticidade, apesar de não ter diferido estatisticamente entre os filmes, seguiu a mesma tendência da resistência, isto é, os maiores módulos corresponderam aos filmes com menor GS. Além disso, as formulações elaboradas com CMC de GS semelhantes apresentaram valores parecidos de módulo de elasticidade.

Quanto à magnitude do módulo de Young encontrada neste trabalho, ela corresponde a filmes à base de CMC. CMC comercial, com grau de substituição próximo da faixa estudada (0,75–0,85) e 30% de glicerol sobre a massa de CMC, apresentaram módulo de Young de aproximadamente 480 MPa, enquanto sem adição de glicerol, esse valor foi 1.030 MPa (RODSAMRAN; SOTHORNVIT, 2017). Filmes elaborados com CMC de GS 0,9, sem adição de plastificante, apresentaram essa propriedade pronunciadamente mais elevada, cerca de 2700 MPa (MARTELLI et al., 2017).

Uma análise geral dos resultados sugere que os menores graus de substituição produzem filmes mais resistentes, porém, mais rígidos, isto é, com maiores módulos de Young. Além disso, essas mesmas propriedades medidas nos filmes de CMC proveniente de línter de algodão (CMC-L70 e CMC-L82) apresentam valores ligeiramente maiores que nos filmes provenientes de madeira (CMC-M69 e CMC-M87), quando o grau de substituição é semelhante. Isso estaria relacionado à maior viscosidade proporcionada por CMC de línter de algodão, o que é reflexo de um emaranhamento das estruturas enoveladas (KÄSTNER et al., 1997). Essa proximidade entre as cadeias de polímeros poderia melhorar as interações intermoleculares e contribuiria para a formação de filmes mais resistentes.

5.1.4 Seleção da carboximetilcelulose

Para dar continuidade pesquisa e elaborar as soluções e filmes à base de SPI com adição da carboximetilcelulose, escolheu-se apenas um tipo de CMC dentre os quatro testados. A breve caracterização dos filmes de CMC puros quanto às propriedades de permeabilidade ao vapor de água e mecânicas foi utilizada como forma de selecionar o polissacarídeo mais adequado aos objetivos.

Como discutido anteriormente no item 5.1.1, a PVA dos filmes elaborados a partir dos quatro diferentes tipos de CMC foram estatisticamente iguais, independentemente da fonte de obtenção e do grau de substituição. Devido a isso, a seleção foi realizada com base nos resultados de propriedades mecânicas (item 5.1.3), selecionando-se a CMC-L70, proveniente da celulose de línter de algodão e com grau de substituição igual a 0,70, a qual proporcionou filmes com a maior resistência à tração. Essa formulação também apresentou o maior módulo de Young, caracterizando um filme pouco elástico. Portanto, as próximas etapas do estudo foram realizadas apenas com o tipo de CMC selecionada (CMC-L70).

5.2 Caracterização das soluções filmogênicas e dos filmes biodegradáveis à base de SPI e CMC

5.2.1 Potencial zeta (ζ)

5.2.1.1 Efeito da diluição na medida do potencial zeta

Assim como para as soluções aquosas de CMC (item 5.1.1.1), foi necessário realizar um teste de diluição para a solução de SPI a 5% (m/m), uma vez que não são opticamente claras e podem prejudicar a leitura.

Devido a isso, soluções aquosas de SPI (5%) foram preparadas conforme descrito anteriormente no item 4.2.3, porém sem adição de glicerol e sem a correção da força iônica. A medida da carga elétrica da solução pura de SPI foi realizada em um pH fixo e igual a 3 e em diferentes diluições com água destilada: 1:1, 1:10, 1:100 e 1:1000.

As leituras mostraram um aumento considerável do potencial zeta da proporção de diluição de 1:1 ($\approx 1,0$ mV) para a proporção 1:10 (12,3 mV). No entanto, o sistema exibe uma tendência a entrar em equilíbrio novamente a partir da diluição de 1:10, mantendo a densidade de cargas entre 12 – 13 mV aproximadamente.

Foi definido como diluição ótima a proporção de 1:100 para as soluções de SPI.

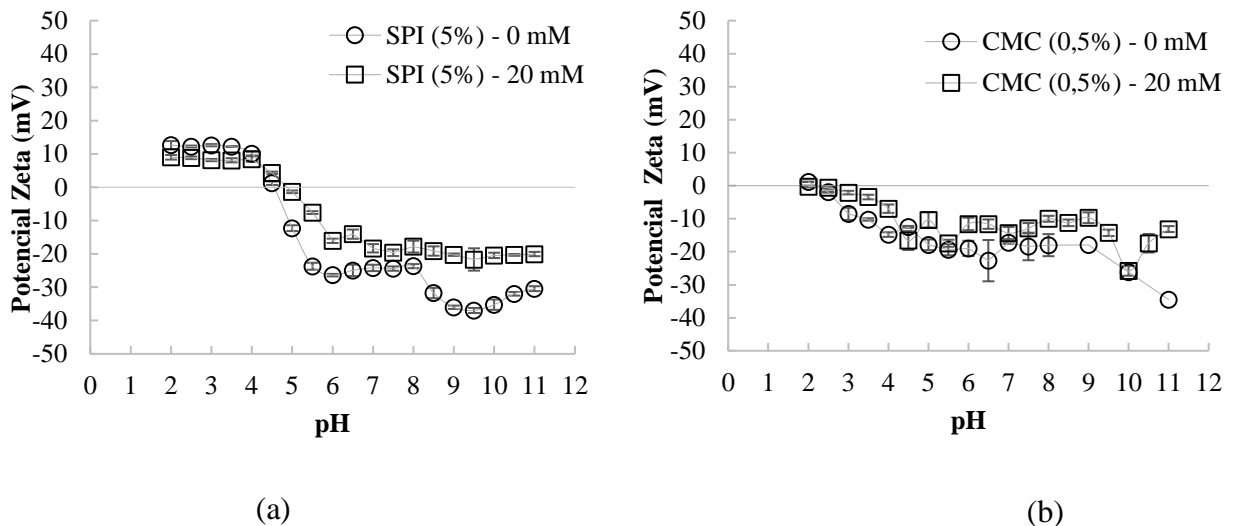
5.2.1.2 Efeito da força iônica na medida do potencial zeta

Soluções aquosas de CMC (0,5% m/m) e SPI (5% m/m) e suas misturas (5% de SPI + 0,125; 0,25; 0,375 e 0,5% de CMC), sem glicerol, foram preparadas sem e com correção da força iônica (conforme os itens 4.2.2, 4.2.3 e 4.2.4), de modo que a concentração final de sal nas soluções corrigidas fosse de 20 mM a fim de se investigar a influência da força iônica nas cargas dos biopolímeros em diferentes concentrações e pHs.

As proporções de diluição foram mantidas constantes em 1:100 para SPI, em 1:1000 para CMC e em 1:100 para as misturas. No entanto, ao corrigir a força iônica das soluções a diluição não pôde mais ser realizada com água destilada, pois, como já mencionado anteriormente, a adição de água modifica a concentração de íons da solução, portanto a diluição passou a ser feita com uma solução salina com a mesma força iônica da solução mãe (20 mM).

As Figuras 11 e 12 exibem o comportamento das cargas das soluções puras e das misturas sem adição de sal (0 mM) e na concentração de 20 mM, em função do pH.

Figura 11 - Potencial zeta das soluções aquosas puras de SPI (5%) (a) e CMC (0,5%) (b) em função do pH e diferentes forças iônicas



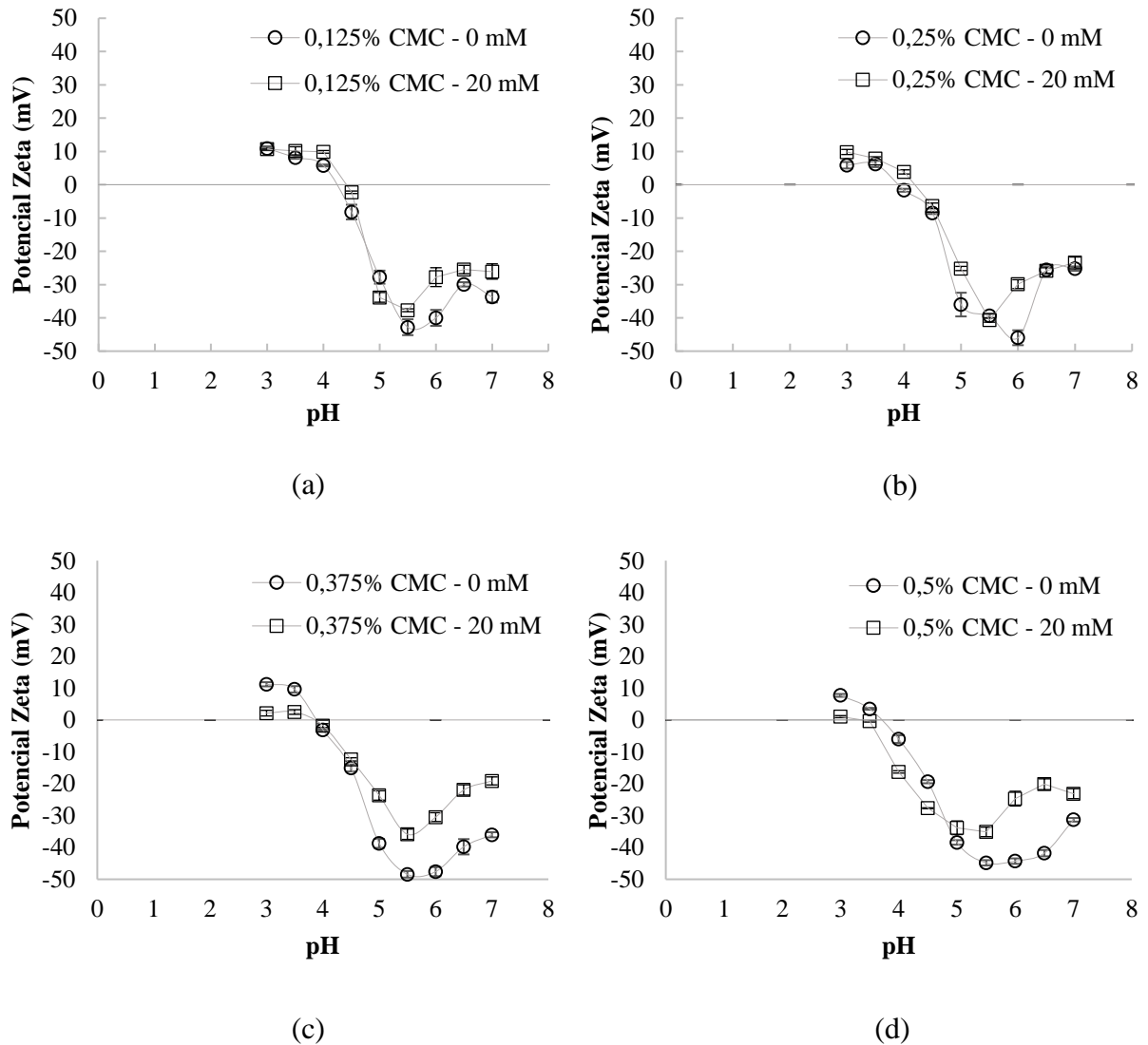
O pH correspondente à reversão de cargas na dispersão do isolado proteico de soja, no qual sua carga líquida é igual a zero, se estabeleceu próximo ao pH 4,5 (Figura 11a) para as soluções sem adição de íons de sal, estando de acordo com o ponto isoelétrico (pI) dessa proteína reportado outros pesquisadores (JARAMILLO; ROBERTS; COUPLAND, 2011;

LAM; PAULSEN; CORREDIG, 2008). No entanto, com o aumento da concentração de sal, o pH correspondente à reversão de cargas da proteína mudou de $\approx 4,5$ para $\approx 5,0$. Salgin, Salgin e Bahadir (2012) também identificaram em seu estudo que diferentes concentrações e tipos de sal causam mudança no ponto isoelétrico de proteínas. Por outro lado, o pKa da CMC não sofreu mudanças significativas em função do aumento da força iônica do meio, que ficou em torno 2,0.

De uma forma geral, a adição do sal reduziu o valor em módulo do potencial zeta das soluções puras e das misturas. O potencial zeta das soluções puras de SPI e das misturas em todas as concentrações foi reduzido a partir de pHs acima do pI da proteína, enquanto para as soluções puras de CMC a carga líquida diminuiu quando o meio se encontrou em pHs acima do pKa do polissacarídeo. Para as misturas contendo 0,125 e 0,25% de CMC, o aumento da força iônica aumentou o valor de pH no qual ocorre o máximo de interações eletrostáticas, enquanto para a formulação contendo 0,5% de CMC esse valor de pH aumentou formando os coacervados na região onde a proteína carregava mais cargas positivas. No entanto, para menores concentrações de CMC, Figura 12 (a) e (b), o efeito da adição de íons de sal foi menos pronunciado.

A medida do potencial zeta é realizada na interface da dupla camada de um sistema coloidal. A dupla camada é composta por uma camada fixa e por uma camada difusiva ou móvel. A camada fixa é a carga que está na superfície da partícula na forma de grupos ionizáveis. A camada móvel consiste em íons de carga oposta, dissociados na solução, que são atraídos pelo campo elétrico formado e permanecem na vizinhança, fracamente associados à superfície da partícula sólida (HUNTER, 1981). Existirá uma força motriz dada pela diferença entre a carga superficial da partícula e a carga da solução, com uma distribuição espacial de íons numa chamada “camada difusa”, cuja concentração diminui da superfície para a solução. A introdução do eletrólito (NaCl) no sistema coloidal causa um aumento na densidade de cargas na camada difusa devido ao acréscimo no número de íons, o que reduz o gradiente de cargas entre superfície da partícula e a solução, reduzindo o potencial zeta, o que corresponde a uma redução/compressão da espessura da camada dupla (ALLEONI; CAMARGO, 1994).

Figura 12 – Potencial zeta das misturas de SPI (5%) e CMC (0,125 (a); 0,25 (b); 0,375 (c) e 0,5% (d)) em função do pH e diferentes concentrações de sal



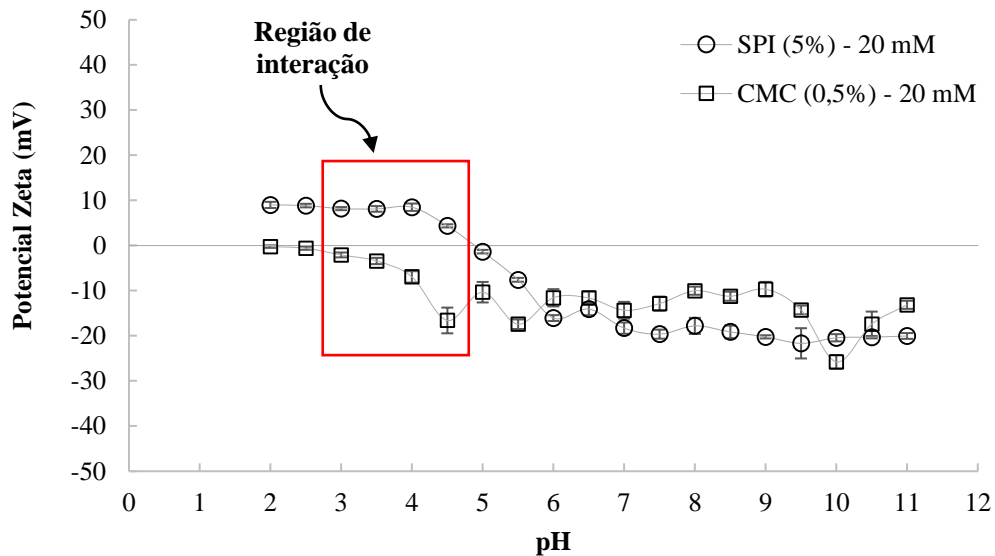
5.2.1.3 Definição dos pHs para a formulação dos filmes compostos de SPI e CMC

Os filmes obtidos a partir da mistura dos dois biopolímeros foram elaborados em dois diferentes pHs, os quais proporcionaram distintas densidades de carga, uma carga líquida nula e outra carga líquida negativa. Formulações foram preparadas no pH de coacervação entre a SPI e a CMC e no pH igual a 11. O pH 11 abrange uma região na qual há a predominância das forças repulsivas, enquanto o pH de coacervação (pH_c) ou pH_{zeta} representa a região na qual ocorre o máximo de interações eletrostáticas entre o grupo amina da proteína e o grupo carboxila livre da CMC (SURH; DECKER; McCLEMENTS, 2006). Esse pH ótimo é o ponto no qual a medida do potencial zeta é igual a zero.

Para a definição desses pHs, realizou-se um estudo através da medida do potencial zeta das soluções aquosas de SPI e CMC para definir o pH_{zeta} e o pH da zona repulsiva para a elaboração dos filmes.

A Figura 13 traz as curvas da medida do potencial zeta das soluções de SPI e CMC para uma melhor visualização das regiões de repulsão e atração das cargas dos polímeros.

Figura 13 – Potencial zeta de soluções aquosas de CMC (0,5%) e SPI (5%) em função do pH



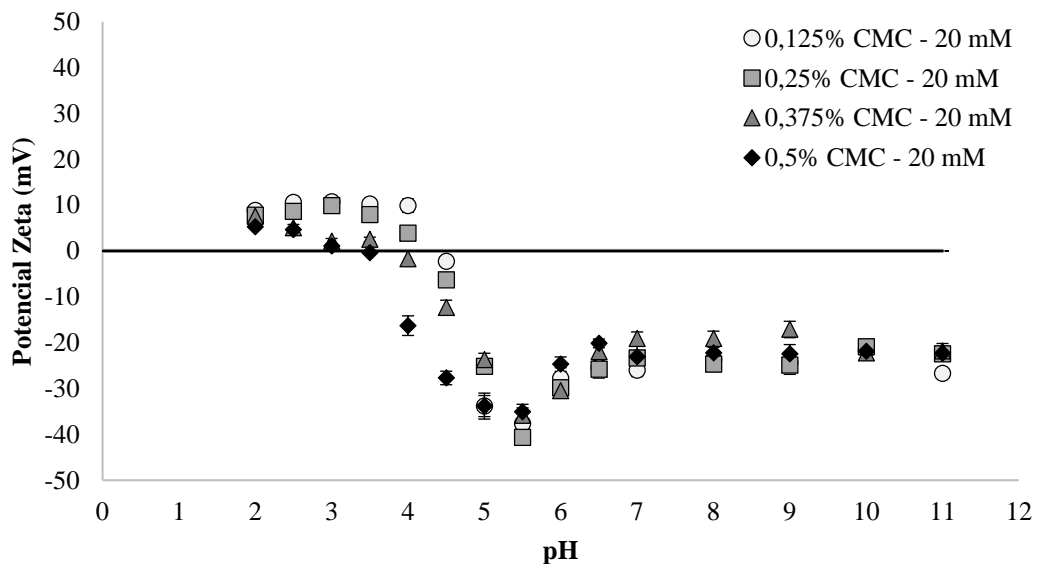
Como esperado, quando o pH estava abaixo do pH de reversão de cargas da proteína, a SPI apresentou cargas positivas e, quando acima, cargas negativas. Isso ocorre porque, em pH acima do pI, os grupamentos amina da proteína estão protonados mas, à medida em que se eleva o pH, ocorre a desprotonação do grupo amino (BRAGA, 2013). E a CMC, como já discutido anteriormente, se comportou como um poliânion.

Através da Figura 13 nota-se que entre os pHs 3 a 4,5 existe uma região onde os biopolímeros apresentam cargas opostas, situação que favorece a interação eletrostática entre eles. Quando o pH é igual ou maior que 5, constata-se que a região é de repulsão, uma vez que a SPI e a CMC possuem cargas negativas, desfavorecendo as interações. Portanto, os valores de pH ótimos para a formação de complexos entre SPI e CMC se encontram logo abaixo do pI da proteína, pois representam a região onde ocorre a máxima interação eletrostática (KROUPANTZIS; PAVILIDOU; PARASKEVOPOULOU, 2014). A conformação da proteína no pH de coacervação (pH_c) será, sem dúvida, bem enovelada, inviabilizando as interações entre proteína-proteína. Por essa razão os filmes também foram analisados em pH

11, onde as interações entre as proteínas são favorecidas em detrimento das interações entre polissacarídeo e proteína.

Além do pH e da força iônica, a razão de mistura de proteínas e polissacarídeos também afeta a interação entre esses biopolímeros, pois a intensidade da interação entre proteínas e polissacarídeos depende da densidade das cargas elétricas que compõe o sistema polimérico (BRAGA, 2013). A Figura 14 contém os dados da medida do potencial zeta em função do pH para as misturas (SPI/CMC) sujeitas a uma força iônica de 20 mM e diluídas em solução salina na proporção de 1:100.

Figura 14 – Potencial zeta das misturas de SPI (5%) e CMC (0,125; 0,25; 0,375 e 0,5%) em função do pH, 20 mM



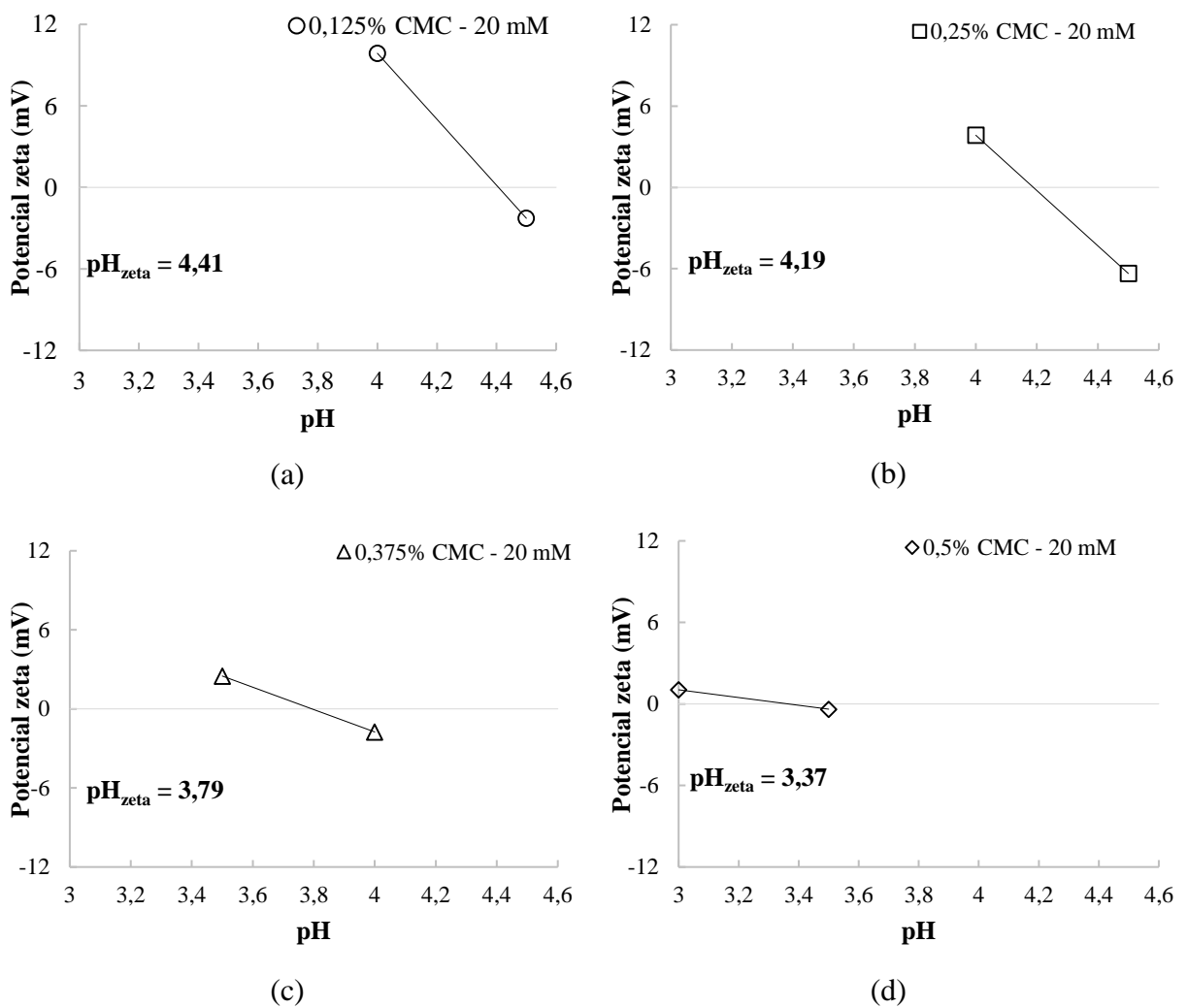
A neutralidade das cargas ocorre entre a faixa de pH de 3,5 a 4,5. Como já observado na Figura 13, essa região se localiza em pHs ligeiramente inferiores ao pI da proteína ($\approx 5,0$) e ligeiramente superiores ao pKa do polissacarídeo ($< 2,0$). Nesse ponto o valor do potencial zeta corresponde a zero, indicando a máxima interação entre os polímeros e a formação de complexos insolúveis devido ao aumento das forças de natureza atrativa.

A adição de CMC às soluções filmogênicas de SPI reduziu o pH de neutralidade de cargas da proteína ($pI \approx 5,0$) para valores mais próximos a 4, que correspondem ao pHc da mistura. Essa redução indica que há um excesso de CMC em relação à SPI e, desse modo, as cargas residuais das cadeias de CMC permanecem na solução sem interagir e reduzem o valor do potencial zeta (SILVA et al., 2018). O aumento na concentração de CMC causou a

formação de SPI-CMC mais carregados negativamente. Conseqüentemente, as formulações com maiores concentrações de CMC apresentaram valores de potencial zeta mais negativos em quase toda a faixa estudada, mostrando a influência da densidade de cargas negativas da CMC.

Os filmes coacervados são formados por interações eletrostáticas entre as cargas elétricas opostas dos biopolímeros (BRAGA, 2013). Como discutido anteriormente, a partir da Figura 14 foi possível localizar a região na qual o pH_{zeta} ou pH_c se encontra, portanto, para identificar o valor do pH_c ideal para cada formulação a equação de uma reta foi ajustada as medidas de potencial zeta em função do pH como mostra a Figura 15.

Figura 15 – Determinação do pH_c das misturas de SPI e CMC (0,125% (a), 0,25% (b), 0,375% (c), 0,5% (d)) a partir do ajuste de uma equação da reta aos dados de potencial zeta



O p_{Hc} diminuiu com o aumento da concentração de CMC na solução filmogênica, variando de 4,41 para uma concentração de 0,125% de CMC (Figura 15a) até o valor de 3,37 para a maior concentração de CMC, 0,5% (Figura 15d).

Portanto, os filmes coacervados foram elaborados nos pHs encontrados individualmente para cada concentração de CMC, pois é esperado que a formação dos complexos eletrostáticos mais fortes ocorra nessa faixa estabelecida.

Filmes compostos por SPI e CMC também foram preparados no pH 11, isso porque em valores de pH extremos e distantes do ponto isoelétrico, as proteínas estão totalmente ou parcialmente desnaturadas, auxiliando na solubilização da SPI (GENNADIOS et al., 1993; MAURI; AÑÓN, 2006). A desnaturação promove o desenovelamento da proteína, mudando sua estrutura, de globular, para cadeias estendidas, o que favorece as interações proteína-proteína. O aumento dessas interações pode melhorar as propriedades mecânicas e de barreira dos filmes (BRANDENBURG; WELLER; TESTIN, 1993). A Figura 13 mostra que esse pH corresponde a uma região de predominância de forças repulsivas das duas substâncias. A repulsão eletrostática quebra as ligações entre os complexos associativos, resultando na sua decomposição e redução da formação de coacervado (SOUZA et al., 2013; LI et al., 2017).

5.2.2 Permeabilidade ao vapor de água

Os filmes de SPI puros e os filmes provenientes das misturas (SPI/CMC), foram avaliados quanto a sua permeabilidade ao vapor de água sob diferentes gradientes de umidade relativa (ΔUR), 32,8% - 64,5% e 64,5 - 90% (BRANDELERO; YAMASHITA; GROSSMANN, 2010), com valores médios de aproximadamente 49 e 77%, respectivamente.

Os resultados de permeabilidade para o filme de SPI puro e para os filmes obtidos a partir da mistura de SPI/CMC em diferentes pHs estão apresentados na Tabela 9.

A transferência do vapor de água ocorre através da porção hidrofílica do filme, portanto, a composição do mesmo deve ser considerada, uma vez que a razão dos componentes hidrofílicos e hidrofóbicos do revestimento alteram a propriedade de absorção de água. A adição de CMC não influenciou significativamente a permeabilidade ao vapor de água dos filmes sob as mesmas condições de UR e pH (significância não mostrada na Tabela 9). Em relação ao controle (0% CMC e pH 11), a PVA dos filmes elaborados no pH 11 aumentou ligeiramente com o acréscimo do polissacarídeo quando expostos a UR mais baixa (49%). Já os filmes coacervados, em ambos gradientes de UR avaliados, os resultados sugerem que a adição do polissacarídeo aumentou a permeabilidade dos filmes.

Tabela 9 – Valores de permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes de SPI e SPI/CMC no pH 11 e pHc condicionados sob diferentes gradientes de umidade relativa ΔUR (%)

Concentração de CMC (%)	ΔUR (%)	PVA $\times 10^{10}$ (g/m \cdot s \cdot Pa)	
		pH 11	pHc
0	64,5 – 32,8	5,1 \pm 0,5 ^a	-
	90 – 64,5	9,2 \pm 0,9 ^b	-
0,125	64,5 – 32,8	7,4 \pm 0,9 ^{a,A}	6,3 \pm 0,7 ^{b,A}
	90 – 64,5	9,9 \pm 2,2 ^{a,A}	12,8 \pm 0,8 ^{a,A}
0,25	64,5 – 32,8	7,9 \pm 1,4 ^{a,A}	7,6 \pm 0,5 ^{a,A}
	90 – 64,5	8,1 \pm 0,1 ^{a,A}	12,2 \pm 4,1 ^{a,A}
0,375	64,5 – 32,8	6,2 \pm 0,8 ^{a,A}	6,6 \pm 1,7 ^{b,A}
	90 – 64,5	8,0 \pm 1,9 ^{a,A}	15,5 \pm 2,8 ^{a,A}
0,5	64,5 – 32,8	5,2 \pm 0,7 ^{a,A}	6,5 \pm 1,7 ^{a,A}
	90 – 64,5	6,3 \pm 0,8 ^{a,B}	19,1 \pm 2,5 ^{a,A}

Média \pm DP. Médias com a mesma letra não diferiram significativamente em $p \leq 0.05$ de acordo com o teste de Tukey. Letras minúsculas comparam a PVA dos filmes com a mesma concentração de CMC nas diferentes condições de UR e letras maiúsculas comparam a PVA dos filmes com a mesma concentração de CMC em diferentes valores de pH.

Como já mencionado, a umidade relativa da atmosfera que circunda o filme também pode influenciar na sua permeabilidade ao vapor de água. A PVA dos filmes foi maior quando expostos a umidade relativa média mais elevada (77,3%), isso ocorre devido ao aumento da UR que aumenta a saturação dos sítios de ligação para água, o que facilita a permeabilidade ao vapor de água no filme (BRANDELERO; YAMASHITA; GROSSMANN, 2010).

Com relação ao pH em que o filme foi preparado, observou-se que filmes elaborados em pHc e expostos a maior UR (90-64,5) tenderam a ser mais permeáveis ao vapor de água do que filmes no pH de repulsão (pH 11) e expostos em mesmo gradiente de UR. No pH de coacervação, as interações intermoleculares entre as proteínas são devido à sua forma mais globular, e a interação eletrostática entre o SPI e o CMC é máxima. Desse modo, suas estruturas não são tão homogêneas quanto as observadas em filmes a pH 11, o que se reflete em maiores permeabilidades de vapor de água dos filmes de coacervados.

5.2.3 Propriedades mecânicas

Os filmes de SPI (0% CMC) e os filmes obtidos a partir das misturas da SPI e do polissacarídeo CMC-L70 em diferentes proporções e pHs foram avaliados em relação às suas propriedades mecânicas.

As medidas de tensão e deformação estão apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10 – Tensão (MPa) e deformação (%) dos filmes de SPI e dos filmes compostos (SPI/CMC) coacervados (pHc) e no pH 11 com diferentes concentrações de CMC

Concentração de CMC (%)	Tensão (Mpa)	Deformação (%)	Tensão (Mpa)	Deformação (%)
	pH 11		pHc	
0	2,13 ± 0,56 ^b	162,98 ± 30,28 ^{b,c}	-	-
0,125	2,01 ± 0,19 ^{b,A}	245,60 ± 26,03 ^{a,A}	1,99 ± 0,27 ^{b,A}	44,82 ± 8,24 ^{b,B}
0,25	2,50 ± 0,30 ^{b,A}	199,79 ± 28,48 ^{b,A}	2,07 ± 0,35 ^{b,B}	49,46 ± 15,73 ^{b,B}
0,375	3,57 ± 0,66 ^{a,A}	146,06 ± 5,91 ^{c,A}	4,09 ± 0,39 ^{a,A}	102,85 ± 6,95 ^{a,B}
0,5	3,31 ± 0,43 ^{a,B}	158,64 ± 9,52 ^{c,A}	4,07 ± 0,84 ^{a,A}	87,65 ± 9,21 ^{a,B}

Média ± DP. Médias com a mesma não diferiram significativamente em $p \leq 0.05$ de acordo com o teste de Tukey. Letras minúsculas comparam as propriedades mecânicas dos filmes com diferentes concentrações de CMC para o mesmo pH e letras maiúsculas comparam as propriedades mecânicas dos filmes com a mesma concentração de CMC para os diferentes valores de pH.

O acréscimo do polissacarídeo e a mudança do pH de formação dos filmes afetaram a tensão e deformação dos filmes. Os filmes de SPI puros no pH 11 possuem baixa resistência à tração com caráter flexível caracterizado pelo alto valor de deformação obtido.

A partir da concentração de 0,375% de CMC a resistência a tração dos filmes aumentou de forma significativa em ambos os pHs estudados. Na concentração de 0,375% de CMC, o acréscimo do polissacarídeo aumentou a resistência dos filmes em aproximadamente 68% e 90%, nos pH 11 e pHc. A tensão dos filmes pareceu sofrer mais influência do acréscimo do polissacarídeo do que da mudança do pH, uma vez que para pequenas concentrações os valores de tensão permaneceram próximos ao do filme controle (0% CMC) para as duas regiões de pH. O aumento da resistência mecânica pode ser resultado da formação de pontes de hidrogênio intermoleculares entre a proteína e o polissacarídeo, tendo como consequência a formação de uma estrutura mais compacta em filmes obtidos a partir das misturas (GALUS et al., 2012).

Tanto o pH quanto a concentração de CMC influenciaram a porcentagem de deformação dos filmes. A adição de 0,125% do polissacarídeo a pH 11 aumentou em 61% a elasticidade dos filmes, mas reduziu em 76% em pHc. A maior porcentagem de deformação em pH 11 pode estar relacionado a polimerização intermolecular das proteínas. Em valores de pH distantes do ponto isoelétrico, as proteínas alteram sua forma globular para a cadeia estendida, expondo os grupos sulfeto e hidrofóbico, cujas interações levam à formação de uma rede intermolecular com propriedades mecânicas melhoradas (CAO; FU; HE, 2007). Por outro lado, em valores de pH próximos à região isoelétrica, a formação de redes de proteínas é inibida, uma vez que as proteínas estão mais coaguladas com parte dos grupos situados no interior das estruturas. Além disso, no pH 11, tanto o polissacarídeo como a proteína possuem

a mesma carga, o que resulta na repulsão das partículas. Pode-se observar que à medida que a concentração de CMC aumentou, a deformação dos filmes no pH 11 diminuiu significativamente para valores próximos aos observados para o filme sem polissacarídeo. Em contraste, o aumento da concentração de CMC no filme elaborado no pHc aumentou significativamente sua resistência à deformação. Nesta condição de pH, apesar deste aumento, a resistência à deformação dos filmes de SPI-CMC não foi superior à resistência observada nos filmes de SPI (com ou sem polissacarídeo) no pH 11.

Cao, Fu e He (2007) também observaram que o pH pode influenciar a flexibilidade de filmes elaborados com SPI e gelatina. A faixa de pH estudada pelos autores foi de 6 a 10 e os maiores valores de alongação foram encontrados para o pH 10.

5.2.4 Propriedades óticas

Os resultados de cor e opacidade dos filmes estão apresentados na Tabela 11.

Tendo como controle o filme de SPI puro, ao acrescentar a CMC na formulação, os valores de L^* , a^* , b^* e opacidade foram modificados. Os filmes apresentaram uma menor luminosidade conforme a concentração do polissacarídeo aumentou, com destaque para os filmes com concentração de 0,5% para ambos os pHs estudados. Os filmes apresentaram cor amarela, representada pelos valores de b^* positivos, cuja coloração é característica de filmes à base de SPI. Em comparação aos filmes de SPI puro, os filmes de SPI e CMC que foram elaborados em pH 11 apresentaram coloração mais amarela, enquanto os filmes obtidos no pHc tiveram seus valores de b^* reduzidos, exceto para a concentração de 0,5%.

A opacidade dos filmes variou em função do teor de polissacarídeo e, principalmente, em função do pH. Para os filmes elaborados em condições alcalinas, a presença de CMC na composição do filme elevou ligeiramente sua opacidade, que cresceu em função do aumento da concentração de polissacarídeo, porém, não o suficiente para diferir estatisticamente do controle (SPI). O contrário ocorreu com as soluções preparadas em condições ácidas, nestes experimentos, a opacidade dos filmes diminuíram conforme a concentração do polissacarídeo aumentou. A considerável diferença de opacidade entre os pHs avaliados sugere grandes diferenças na estrutura morfológica dos filmes. Ao buscar a complexação dos biopolímeros, a mudança na coloração da solução de amarelada para branco com a redução do pH das soluções filmogênicas de 11 até o pH de coacervação é visível, portanto, diferenças na aparência dos filmes já eram esperadas.

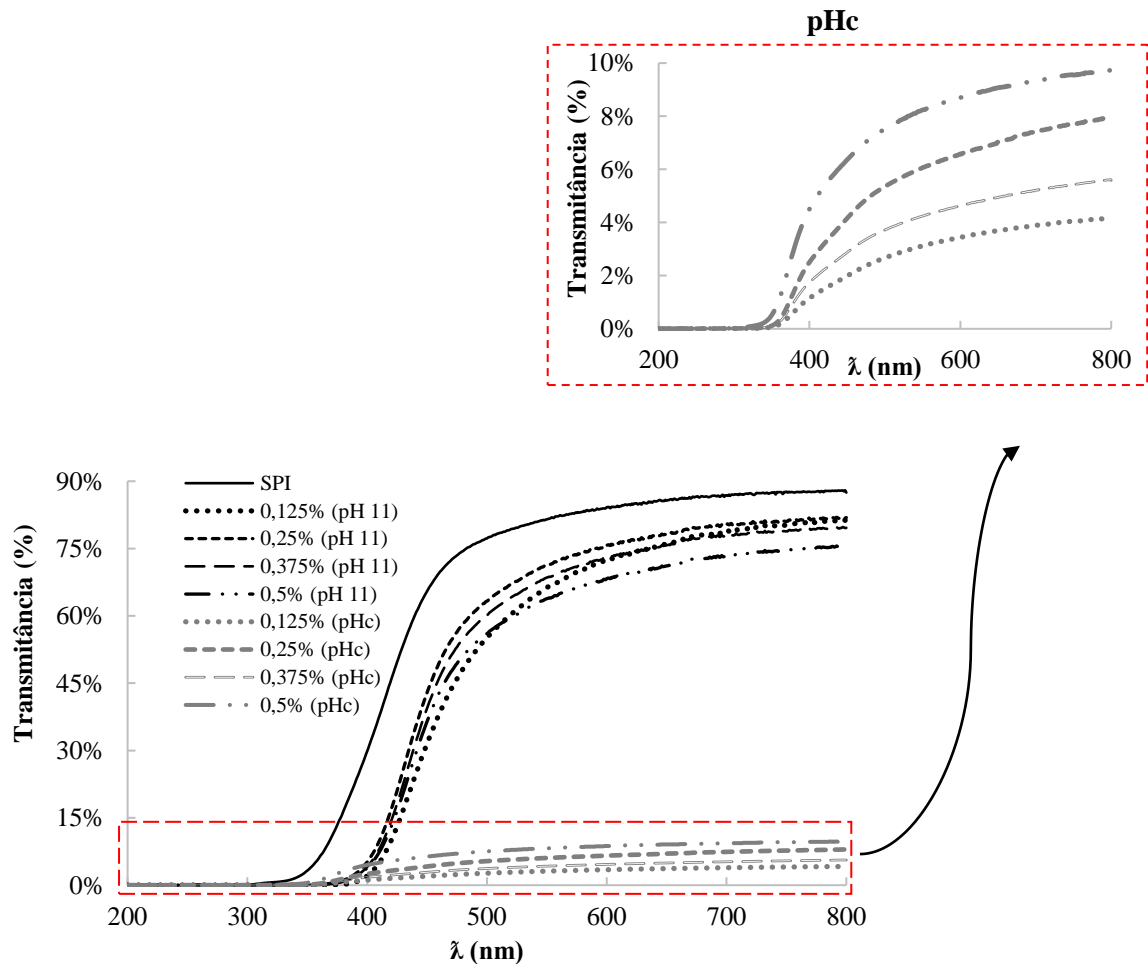
Tabela 11 – Parâmetros L*, a* e b* e opacidade (%) dos filmes de SPI e dos filmes compostos (SPI/CMC) coacervados (pHc) e no pH 11 com diferentes concentrações de CMC

%	pH 11				pHc			
	L*	a*	b*	Opacidade (%)	L*	a*	b*	Opacidade (%)
CMC								
0	82,79 ± 0,81 ^a	-3,63 ± 0,16 ^b	30,92 ± 2,45 ^c	2,27 ± 0,14 ^c	-	-	-	-
0,125	81,89 ± 1,12 ^{b,A}	-4,33 ± 0,39 ^{c,B}	36,56 ± 2,70 ^{b,A}	3,12 ± 0,11 ^{b,B}	79,94 ± 1,21 ^{a,b,B}	-0,18 ± 0,04 ^{c,A}	28,67 ± 3,21 ^{b,B}	49,90 ± 3,44 ^{a,A}
0,25	81,25 ± 0,32 ^{b,A}	-4,39 ± 0,16 ^{c,B}	38,27 ± 0,79 ^{b,A}	3,62 ± 0,11 ^{b,B}	80,68 ± 0,5 ^{a,B}	-0,90 ± 0,04 ^{d,A}	28,53 ± 2,94 ^{b,B}	46,65 ± 3,13 ^{a,b,A}
0,375	81,00 ± 0,33 ^{b,A}	-4,34 ± 0,12 ^{c,B}	37,70 ± 0,70 ^{b,A}	4,54 ± 0,21 ^{b,B}	79,04 ± 1,08 ^{b,B}	0,71 ± 0,07 ^{b,A}	30,51 ± 2,40 ^{b,B}	45,02 ± 5,14 ^{b,A}
0,5	78,37 ± 1,17 ^{c,A}	-3,17 ± 0,83 ^{a,B}	43,19 ± 2,88 ^{a,A}	6,87 ± 1,06 ^{a,B}	77,10 ± 1,99 ^{c,B}	4,04 ± 0,27 ^{a,A}	35,44 ± 2,90 ^{a,B}	43,49 ± 2,24 ^{b,A}

Média ± DP. Médias com a mesma não diferiram significativamente em $p \leq 0.05$ de acordo com o teste de Tukey. Letras minúsculas comparam as propriedades dos filmes com diferentes concentrações de CMC para o mesmo pH e letras maiúsculas comparam as propriedades dos filmes com a mesma concentração de CMC para os diferentes valores de pH.

A Figura 16 mostra a transmitância dos filmes de SPI e SPI/CMC em uma faixa de comprimento de onda de 200 a 800 nm.

Figura 16 – Transmitância dos filmes de SPI e dos filmes compostos (SPI/CMC) coacervados (pHc) e no pH 11 com diferentes concentrações de CMC



Nos comprimentos de onda entre 200 a 300 nm, todas as formulações apresentaram transmitância próxima a zero, indicando boa propriedade de barreira a luz UV. A baixa passagem da luz UV, juntamente com outras propriedades, é uma característica importante quando se trata de embalagens para alimentos (ZHENG; YU; PILLA, 2017). Revestimentos que atuam como barreiras à luz UV, minimizam reações de oxidação de compostos poliméricos e outros materiais sensíveis à luz e protegem da degradação pela luz do sol e outras fontes de radiação UV (PASCAL et al., 1995).

Os filmes elaborados no pH de coacervação não possuem valores de transmitância acima de 10% na faixa de 200-800 nm. Em contrapartida, os filmes elaborados no pH 11

exibiram uma alta transmissão de luz na região do visível e, a partir de aproximadamente 450 nm, atingiram valores de transmitância de aproximadamente 90%, corroborando as medidas de opacidade, que mostraram filmes formados em meio alcalino com maior transparência do que os filmes coacervados.

5.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As Figuras 17 e 18 exibem as imagens superficiais dos filmes de SPI e SPI/CMC elaborados no pH 11 e pHc em aumentos de 250 e 10.000 \times , respectivamente.

Nota-se mudança na superfície dos filmes na medida em que se altera a concentração de polissacarídeo. Nas imagens com aumento de 10.000 \times , é mais evidente que com a adição de CMC a superfície do filme refletiu certa heterogeneidade com aglomeração de partículas. A interação eletrostática entre os compostos no pHc resultou em estruturas mais heterogêneas, menos compactas e lisas quando comparadas aquelas observadas em filmes no pH 11, quando as interações hidrofóbicas (proteína-proteína) foram predominantes.

As imagens do corte da sessão transversal (Figura 19 e 20) evidenciam a estrutura homogênea no interior dos filmes. Em algumas regiões é possível observar certa rugosidade, característico de materiais pouco elásticos e quebradiços quando rompidos. Essas estrias são suavizadas quando o pH dos filmes é reduzido de 11 para o pH de coacervação, principalmente para as concentrações de 0,125% e 0,25%. A adição de CMC acima de 0,25% e associada a redução do pH torna a estrutura do filme mais fraturada e menos lisa, indicando que, em concentrações acima de um certo limite, a coacervação pode ter contribuído para a má organização da rede do SPI e interrompido sua coesão (WANG et al., 2016).

Figura 17 – MEV dos filmes biodegradáveis à base de SPI e (a) 0% CMC pH 11; (b₁) 0,125% CMC pH 11; (b₂) 0,125% CMC pHc; (c₁) 0,25% CMC pH 11; (c₂) 0,25% CMC pHc; (d₁) 0,375% CMC pH 11; (d₂) 0,375% CMC pHc; (e₁) 0,5% CMC pH 11; (e₂) 0,5% CMC pHc. Vista superior com aumento de 250 ×

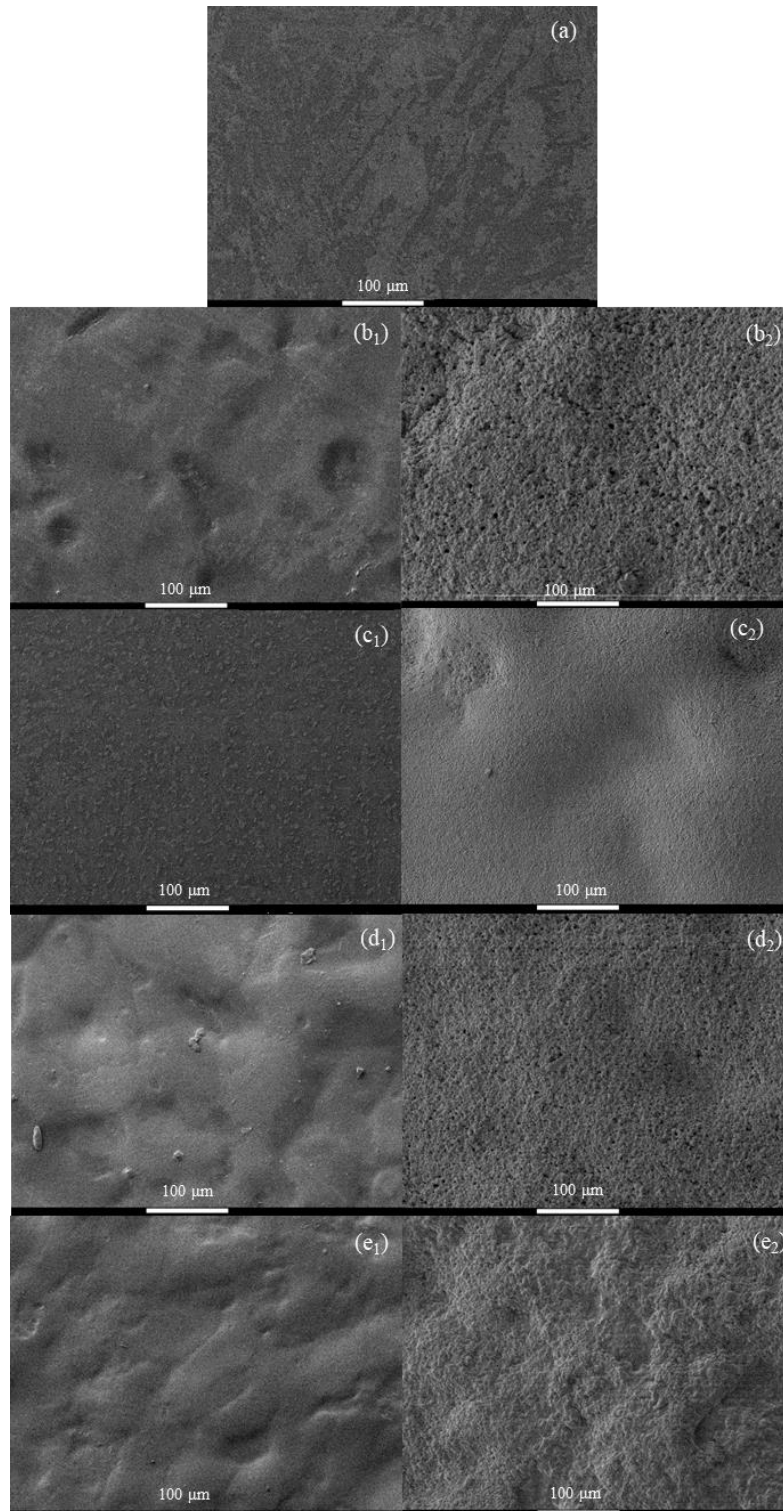


Figura 18 – MEV dos filmes biodegradáveis à base de SPI e (a) 0% CMC pH 11; (b₁) 0,125% CMC pH 11; (b₂) 0,125% CMC pHc; (c₁) 0,25% CMC pH 11; (c₂) 0,25% CMC pHc; (d₁) 0,375% CMC pH 11; (d₂) 0,375% CMC pHc; (e₁) 0,5% CMC pH 11; (e₂) 0,5% CMC pHc. Vista superior com aumento de 10000 ×

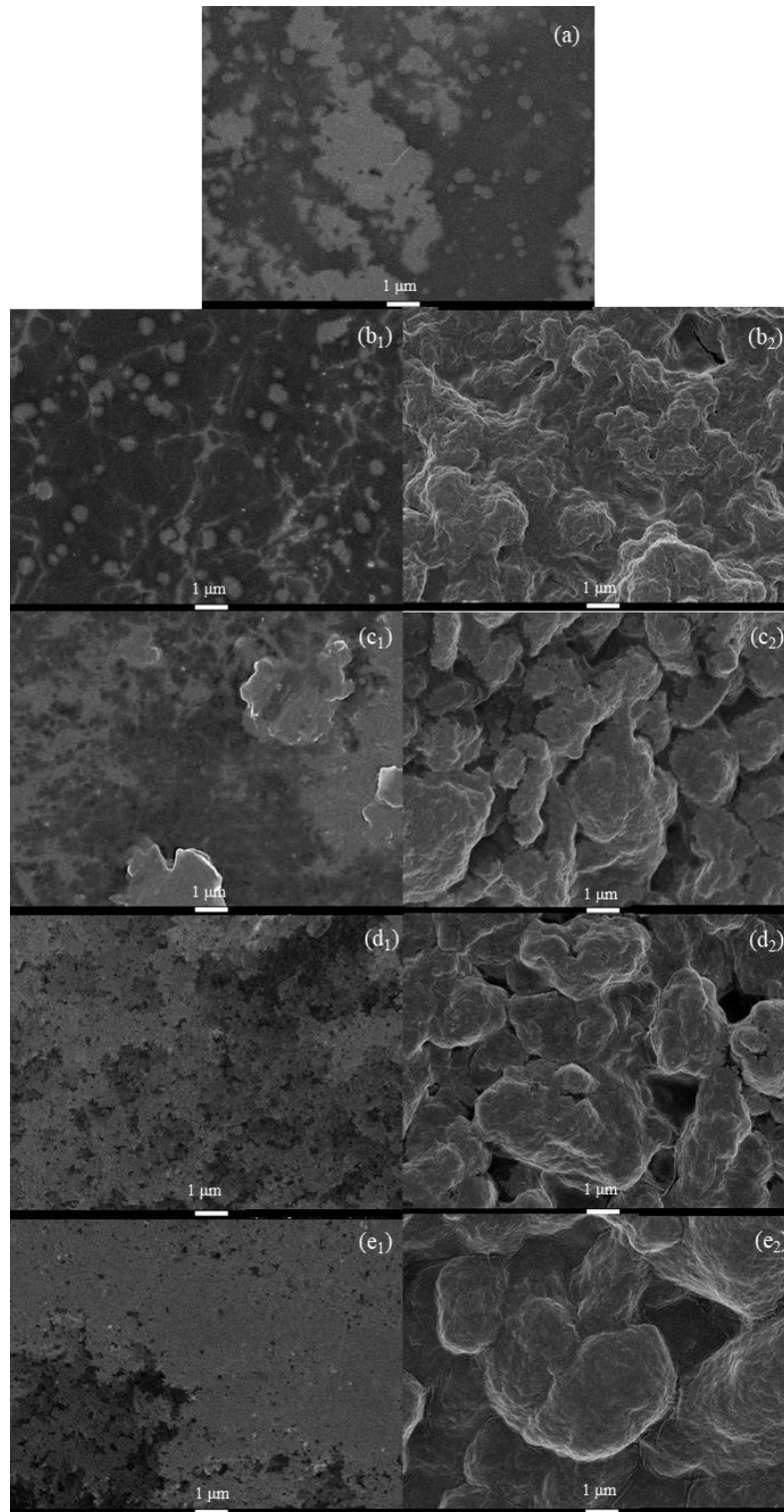


Figura 19 – MEV dos filmes biodegradáveis à base de SPI e (a) 0% CMC pH 11; (b₁) 0,125% CMC pH 11; (b₂) 0,125% CMC pHc; (c₁) 0,25% CMC pH 11; (c₂) 0,25% CMC pHc; (d₁) 0,375% CMC pH 11; (d₂) 0,375% CMC pHc; (e₁) 0,5% CMC pH 11; (e₂) 0,5% CMC pHc. Vista transversal com aumento de 250 ×

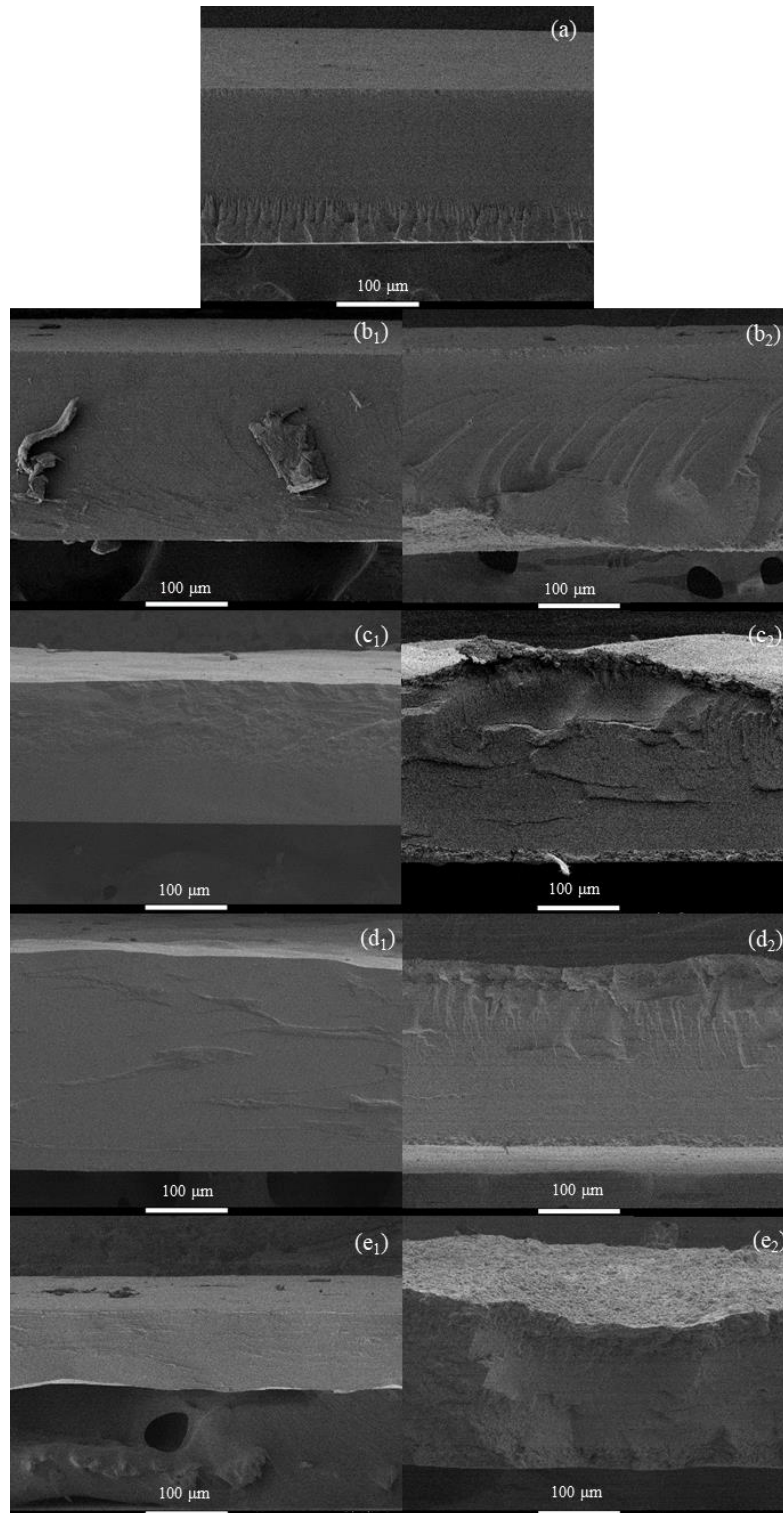
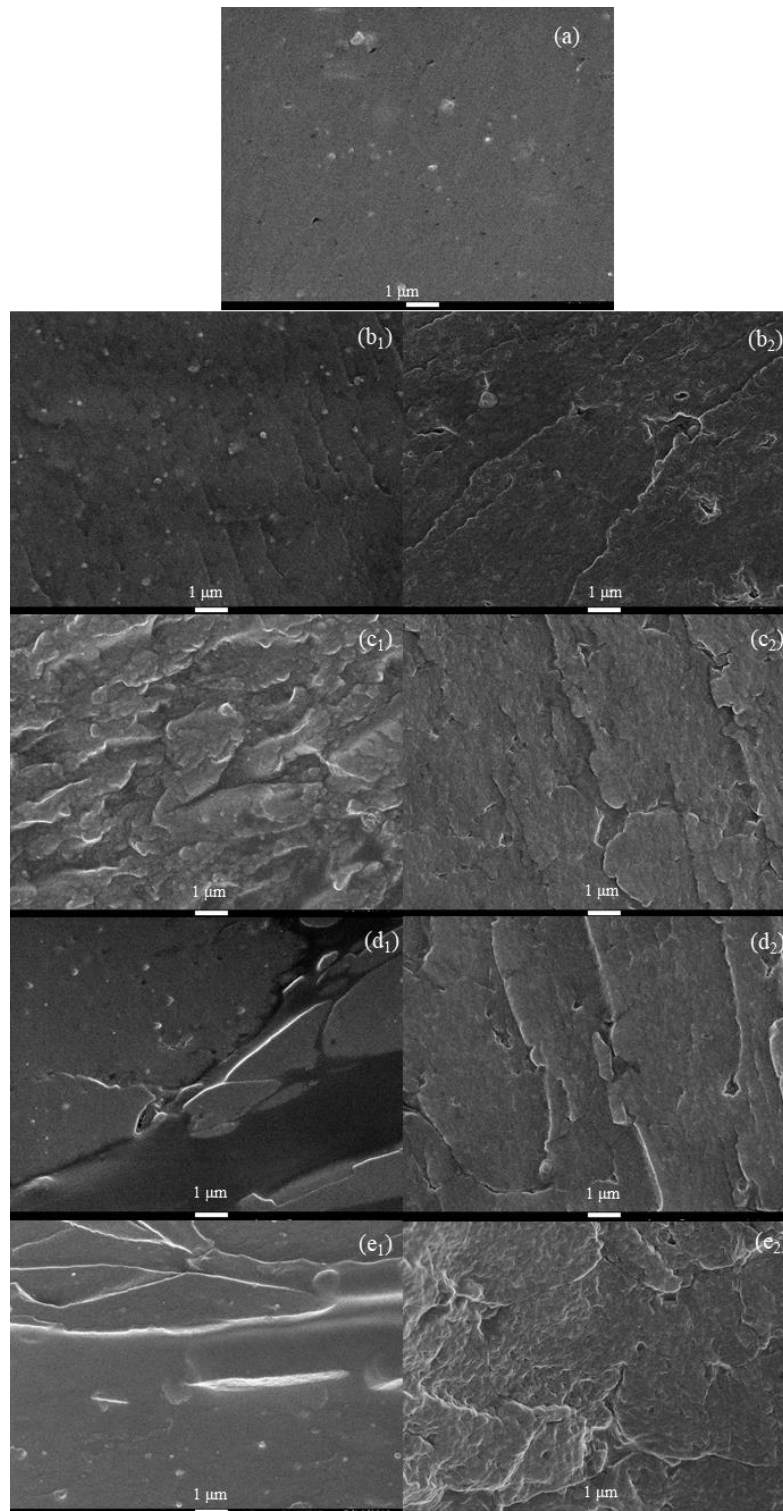


Figura 20 – MEV dos filmes biodegradáveis à base de SPI e (a) 0% CMC pH 11; (b₁) 0,125% CMC pH 11; (b₂) 0,125% CMC pHc; (c₁) 0,25% CMC pH 11; (c₂) 0,25% CMC pHc; (d₁) 0,375% CMC pH 11; (d₂) 0,375% CMC pHc; (e₁) 0,5% CMC pH 11; (e₂) 0,5% CMC pHc. Vista transversal com aumento de 10000 ×



5.2.6 Solubilidade em água

A solubilidade em água é um parâmetro importante a ser estudado quando se trata de filmes e coberturas comestíveis. A porcentagem de solubilidade do revestimento indicará o melhor destino para a sua aplicação. Em algumas situações, é desejável uma película que seja solubilizada facilmente em água, como as coberturas comestíveis aplicadas à superfície de frutas e vegetais pois, durante o seu consumo, a cobertura deve se dissolver na boca. Já em outros casos, um filme mais insolúvel é desejado como forma de proporcionar uma maior resistência a fim de manter a integridade do produto ao qual foi aplicado e ser resistente em condições ambientais desfavoráveis, como ambientes úmidos (KROCHTA, 2002; KHANZADI et al., 2015).

A Tabela 12 compara a solubilidade em água dos filmes controle (0% CMC e pH 11) e dos filmes elaborados em diferentes pHs e concentrações de CMC.

Tabela 12 – Solubilidade em água e umidade dos filmes de SPI e dos filmes compostos (SPI/CMC) coacervados (pHc) e no pH 11 com diferentes concentrações de CMC

% CMC	pH 11		pHc	
	Umidade (%)	Solubilidade (%)	Umidade (%)	Solubilidade (%)
0	12,21 ± 0,11 ^c	38,24 ± 5,83 ^b	-	-
0,125	12,56 ± 0,05 ^{c,A}	47,15 ± 1,78 ^{a,A}	11,31 ± 0,2 ^{a,B}	39,81 ± 4,16 ^{a,B}
0,25	12,44 ± 0,10 ^{b,c,A}	50,97 ± 3,36 ^{a,A}	11,62 ± 0,18 ^{a,B}	29,03 ± 2,83 ^{b,B}
0,375	13,28 ± 0,38 ^{a,A}	46,56 ± 0,55 ^{a,b,A}	11,75 ± 0,72 ^{a,B}	35,86 ± 0,99 ^{a,b,B}
0,5	12,96 ± 0,04 ^{a,b,A}	50,70 ± 0,60 ^{a,A}	11,33 ± 0,46 ^{a,B}	37,38 ± 0,95 ^{a,B}

Média ± DP. Médias com a mesma letra minúscula na mesma coluna não diferiram significativamente em $p \leq 0.05$ de acordo com o teste de Tukey. Médias com a mesma letra maiúscula na mesma linha não diferiram significativamente em $p \leq 0.05$ de acordo com o teste de Tukey.

A solubilidade dos filmes variou de 35,96 a 50,97% de acordo com a formulação. A sensibilidade à água dos filmes elaborados está relacionada à alta solubilidade da CMC em meio aquoso e também devido à natureza hidrofílica da SPI (SU et al., 2010).

O acréscimo do polissacarídeo em soluções filmogênicas de SPI em pH 11 aumentou de forma significativa a solubilidade dos filmes biodegradáveis em relação ao filme sem polissacarídeo (controle). Em contrapartida, o ajuste do pH da solução filmogênica para o pHc, de forma geral, praticamente não mudou em comparação ao filme controle.

A estrutura molecular e o tipo de interação entre os polímeros que compõem os filmes estão diretamente relacionados com a sua solubilidade. Filmes proteicos são de natureza hidrofílica, sendo que a solubilidade de filmes de SPI está associada ao grau de desnaturação da proteína e do pH (MAURI; AÑÓN, 2006). Em condições alcalinas, as proteínas desnaturam, desdobram e solubilizam, apresentando cadeias estendidas e expondo grupos

sulfidrilas e hidrofóbicos, que se associam durante a secagem para formar pontes dissulfeto e ligações hidrofóbicas, estabilizando assim os filmes (GENNADIOS et al., 1993; DE LA CABA et al., 2015).

Por outro lado, quando o polissacarídeo está presente, em pH alcalino, ocorrerá uma maior repulsão eletrostática entre a proteína e o polissacarídeo, como discutido anteriormente nos resultados do potencial zeta em função do pH. A repulsão de cargas deve afetar a reticulação do filme e provavelmente o polissacarídeo ocupará espaços entre a rede de proteínas. Isso já foi reportado por Silva et al. (2016) para filmes à base de isolado proteico de soro de leite e goma de alfarroba (LBG), no qual atribuíram a LBG um papel de enchimento, reforçando a estrutura sem afetar a rede contínua da proteína, mas com aumento dos espaços internos à medida que a concentração de LBG aumentou. Considerando que a CMC é muito solúvel em água (BHATTACHARYA; KANDEEPAN, 2017; BALLESTEROS et al., 2018), em filmes formados em pH 11, provavelmente, as moléculas de CMC seriam solubilizadas facilmente, favorecendo o acesso da água às proteínas de soja que, estas, por sua vez, foram estabilizadas em pH 11, que é propício à solubilização das mesmas. Entretanto, estudos mais detalhados seriam necessários para quantificar as substâncias que estão solubilizando durante os ensaios.

No caso dos filmes formados em pH de coacervação, a atração eletrostática entre cargas causa forte interação entre polissacarídeo e proteína, inviabilizando parte de seus grupos hidrofílicos, além de reduzir a solubilidade da proteína. Provavelmente devido à formação de complexos, a solubilidade dos filmes no pH de coacervação não foi afetada pela quantidade de CMC adicionada, exceto para a formulação com concentração de 0,25% CMC. Como comentado no caso anterior, seriam necessários estudos de quantificação do material solúvel e do insolúvel, para compreender melhor como está ocorrendo a solubilização.

A umidade dos filmes, em relação ao controle (SPI puro), apresentou uma ligeira tendência de aumentar com a adição do polissacarídeo, quando o pH era 11. Entretanto, em pH de coacervação, as umidades foram ligeiramente inferiores à do controle e se mantiveram mais estáveis.

De acordo com Park et al. (2002), o aquecimento da proteína de soja em condições alcalinas promove a polimerização devido ao desdobramento das cadeias de polipeptídeos, expondo grupos hidrofóbicos e grupos sulfidrilas (-S-H), propiciando ligações e interações. Além disso, os grupos sulfidrilas, em condições alcalinas, encontrar-se-ão desprotonados e atuarão como nucleófilos. Quando a solução é submetida à secagem, as cadeias de

polipeptídeos se aproximam e se ligam através de ligações dissulfeto e também de interações hidrofóbicas.

Portanto, supõe-se que em pH 11, formou-se um filme estruturado e que o polissacarídeo adicionado estaria entremeado na rede polimérica de proteína, com sítios mais livres para interações com a água. Nos filmes coacervados, o polissacarídeo, ao interagir eletrostaticamente com a proteína, estaria inviabilizando sítios disponíveis para interações com a água, o que pode ser a causa dos menores conteúdos de água observados.

5.2.7 Isotermas

Em alimentos, as isotermas de sorção de água relacionam o equilíbrio entre o teor de umidade do produto e diferentes atividades de água (a_w) sob condições de pressão e temperatura constantes (LABUZA, 1975).

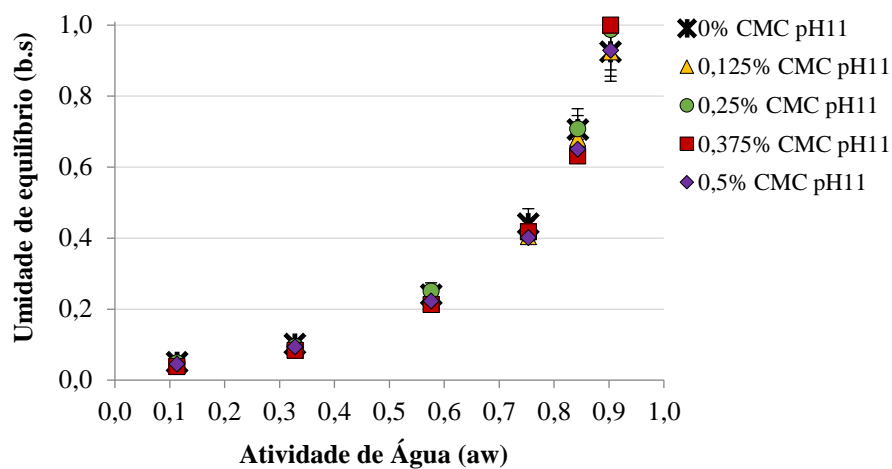
As isotermas também podem ser utilizadas para a seleção de materiais de embalagem quando substâncias que os compõem possuem afinidade com a água. Coberturas e filmes biodegradáveis, quando aplicados à superfície dos alimentos, podem exercer o papel de barreira, controlando a transferência de umidade e de gases entre o produto e o ambiente em que se encontram. Filmes à base de proteínas e polissacarídeos são sensíveis à umidade e suas propriedades físicas podem sofrer mudanças com a umidade relativa. Deste modo, as isotermas de sorção dos filmes em estudo fornecem informações que podem ser úteis na predição da migração da umidade através dessas superfícies (ANTONOVA; MALLIKARJUNAN; CHINNAN, 2002).

As isotermas de sorção, à temperatura de 25 °C, dos filmes biodegradáveis à base de SPI e CMC nos diferentes pHs estão ilustradas na Figura 21. De acordo com a classificação de Brunauer et al. (1940), as curvas obtidas para os filmes se comportam como isotermas do Tipo III, cuja característica do material é apresentar uma baixa absorção de água em baixas atividades de água e alta absorção em altas atividades de água.

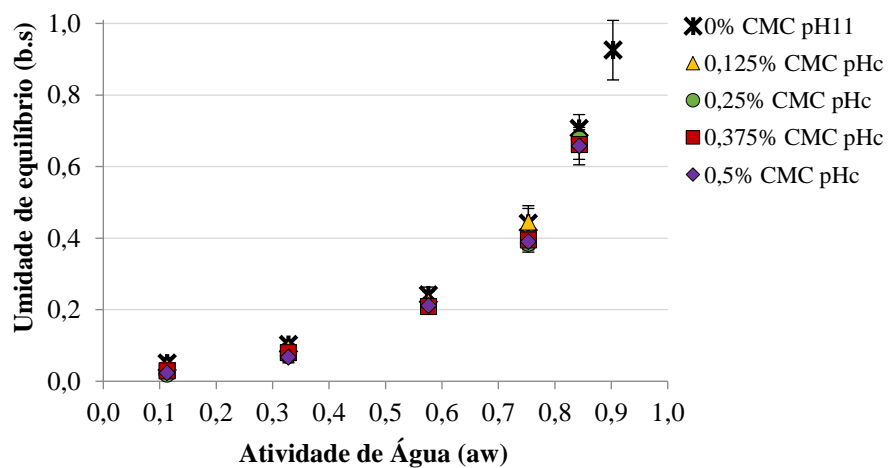
Ao observar a Figura 21, nota-se que o comportamento das diferentes formulações estudadas foi muito semelhante, principalmente para os pontos iniciais da curva, onde as condições são de baixa umidade. Ainda que indiquem a pequena influência do acréscimo do polissacarídeo e da mudança do pH, constata-se que a umidade de equilíbrio dos filmes diminuiu ligeiramente com o aumento da concentração de CMC e a redução do pH para a condição de coacervação. Essa redução pode estar associada à formação de complexos entre a SPI e a CMC, cujo aumento do número de interações proteína-polissacarídeo diminui a disponibilidade de sítios, nas moléculas de proteína, passíveis de se associarem com a água,

reduzindo sua absorção na matriz do filme (EGHBAL et al., 2016; OTONI et al., 2016). É interessante destacar que as umidades de equilíbrio dos filmes preparados em pH de coacervação não puderam ser determinadas quando a atividade de água era 0,9, devido a crescimento microbiano. Isso sugere que a menor capacidade de associação com a água, em altas umidades, tenha propiciado crescimento microbiano nas superfícies úmidas dos filmes.

Figura 21 – Isotermas de sorção dos filmes à base de SPI (5%) e CMC (0,125; 0,25; 0,375; 0,5%) no pH 11 (a) e pHc (b)



(a)



(b)

Os parâmetros obtidos para o modelo de GAB, utilizado para descrever as isotermas de sorção, são exibidos na Tabela 13.

Tabela 13 – Parâmetros do modelo de GAB ajustado aos dados experimentais dos filmes à base de SPI em diferentes concentrações de CMC e pHs

Concentração de CMC (%)	X_m	C	K	R^2	P (%)					
						X_m	C	K	R^2	P (%)
pH 11						pHc				
0	0,202	1,268	0,904	0,999	9,379	-	-	-	-	-
0,125	0,158	1,170	0,938	0,998	1,553	0,157	1,566	0,950	1,000	0,531
0,25	0,150	2,028	0,953	0,998	1,809	0,145	1,318	0,968	1,000	0,571
0,375	0,123	2,322	0,978	1,000	0,767	0,116	2,088	0,995	1,000	0,435
0,5	0,139	2,104	0,954	0,999	0,873	0,127	1,528	0,984	0,999	0,768

O modelo de GAB apresentou um bom ajuste aos dados experimentais, com valores de R^2 acima de 0,998 e P abaixo de 10%.

A umidade de equilíbrio na monocamada (X_m) variou de 0,116 a 0,202, sendo o maior valor atribuído aos filmes com 0% CMC no pH 11. De modo geral, o acréscimo do polissacarídeo, bem como a mudança do pH, reduziu X_m . Constata-se similaridade de X_m entre os dois valores de pH para a concentração de 0,125% de CMC. Entretanto, conforme as concentrações de CMC crescem, os valores de X_m diminuem ligeiramente, mas atingem um mínimo na concentração de 0,375%, para crescerem em 0,5%.

A constante C depende das características de sorção do sítio de adsorção, especificamente relacionadas ao excesso de calor de sorção (LABUZA; ALTUNAKAR, 2008). O parâmetro K, por sua vez, adiciona um grau de liberdade ao modelo de BET (Brunauer–Emmett–Teller), modelo este que permite determinar o conteúdo de água da monocamada e seu calor de sorção através da constante C, em alimentos na faixa de $0 < a_w \leq 0,55$. O modelo de GAB, mais versátil que o de BET, é aplicável a uma faixa de $0 < a_w \leq 0,95$, devido à introdução do parâmetro K, que considera o calor de sorção das multicamadas, ou seja, o modelo assume que as moléculas que estão em multicamadas também têm interação com o sorvente (LABUZA; ALTUNAKAR, 2008). Se K é igual a 1, considera-se que não ocorrem interações entre as moléculas de água sorvidas nas multicamadas e o modelo torna-se igual ao modelo de BET (BRANDELERO; YAMASHITA; GROSSMANN, 2010).

Os filmes contendo 0,375% CMC apresentaram os maiores valores para C e os menores para X_m , o que pode estar relacionado com as eficiências dos ajustes, que foram as melhores, em cada um dos valores de pH. Entretanto, não se descarta algum efeito sinérgico nessas condições, sugerido anteriormente com base na menor permeabilidade ao oxigênio

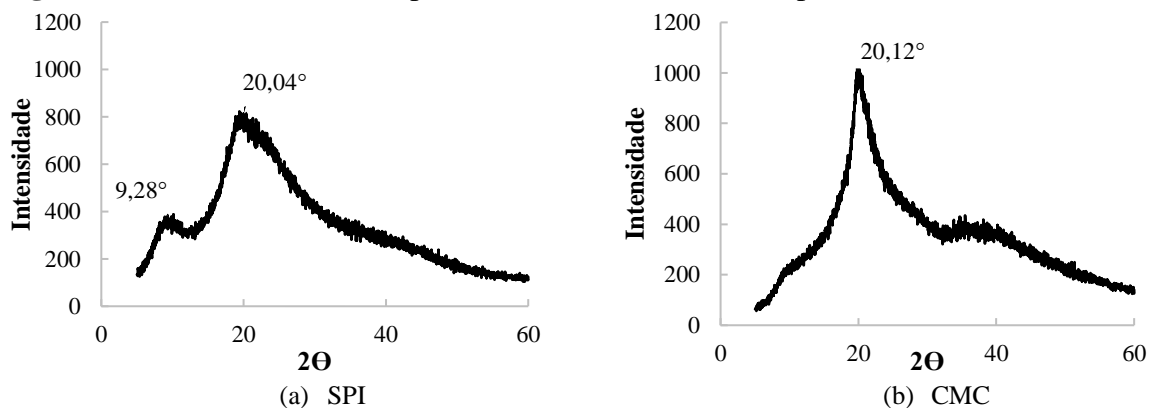
nessa condição, porém, não confirmado pela permeabilidade ao vapor de água nem pela solubilidade dos filmes.

5.2.8 Difração de Raios X (DRX)

As Figuras 22 e 23 ilustram os difratogramas das matérias-primas e dos filmes, respectivamente, obtidas a partir da análise de difração de raios-x de ângulo alto a fim de determinar as características estruturais das amostras.

Para materiais cristalinos, o perfil de espalhamento de Raios X é caracterizado por picos bem definidos e com seu ponto máximo bastante acentuado e pontiagudo, por outro lado, materiais amorfos geram perfis mais amplos devido à ausência de uma estrutura ordenada. Os perfis dos difratogramas obtidos (Figuras 22 e 23) são característicos de estruturas com baixo grau de cristalinidade.

Figura 22 – DRX das matérias-primas SPI (a) e CMC (b) em pó



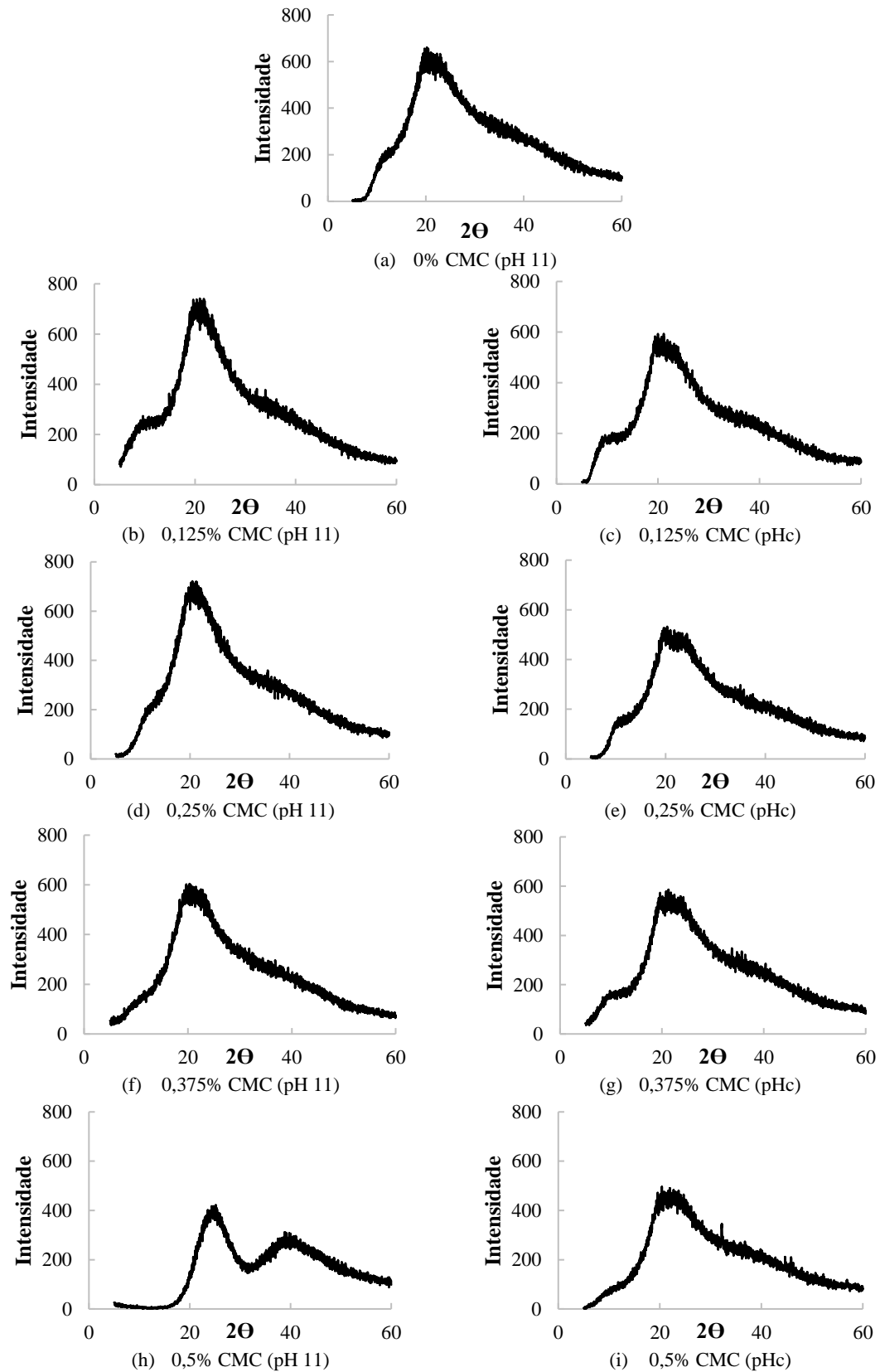
A SPI em pó (Figura 22a) apresenta dois picos pouco definidos, um em aproximadamente $2\theta = 9,3^\circ$ e outro mais amplo em $2\theta = 20,04^\circ$, os quais foram atribuídos, por outros autores, às estruturas α -hélice e folha- β da estrutura secundária da SPI (CHEN et al., 2012; XIA, et al., 2015; HUO et al., 2019). A celulose apresenta estruturas amorfas e cristalinas, seu perfil exibe um halo amorfo próximo a $2\theta = 15^\circ$, um pico cristalino próximo a $2\theta = 22,5^\circ$ e um pico discreto em aproximadamente 35° (LENGOWSKI et al., 2013; GONG et al., 2017). Devido ao processo de alcalinização sofrido pela celulose para a obtenção da CMC, ocorre a ruptura das ligações de hidrogênio, diminuindo sua cristalinidade. A Figura 22b mostra que, apesar dessa redução nas estruturas cristalinas, a CMC apresenta certa cristalinidade que é representada pelo pico na região de $2\theta \approx 20^\circ$. Em contrapartida, o halo amorfo identificado logo no início dos difratogramas da celulose praticamente desaparece, enquanto o pico próximo a 35° se encontra pouco definido.

Os difratogramas dos filmes (Figura 23) exibem perfis de material amorfo para todas as formulações, o que pode estar relacionado à presença do glicerol em sua composição. O emprego do plastificante reduz o padrão de estrutura constante característico de materiais cristalinos, através do aumento da distância entre as macromoléculas, permitindo uma maior mobilidade molecular, a qual, conseqüentemente, minimiza a cristalização dos componentes do filme. O estado amorfo dos filmes é desejado, uma vez que a cristalização resulta em filmes frágeis e com características estruturais fracas (ROOS, 2010).

Os filmes compostos por SPI e CMC também apresentaram halo na região 20° (2θ), mas a incorporação do polissacarídeo e a mudança do pH afetaram a estrutura do filme. A adição de CMC (0,125%) evidenciou o ombro ($\approx 9 - 10^\circ$) nos difratogramas dos filmes nas duas condições de pH, mas à medida que a sua concentração aumentou esse pico diminuiu, a ponto de nas formulações com 0,5% CMC não serem mais identificados.

Apesar da característica amorfa de todos os filmes, as menores concentrações de CMC (0,125% e 0,25%) conferiram alguma cristalinidade ao filme alcalino (pH 11), intensificando o pico na região 20° (2θ) em comparação com o filme controle (0% CMC), o que não ocorreu no pH de coacervação. Ainda em pH 11, quando a concentração de CMC foi 0,375% o difratograma se assemelhou ao do filme controle, porém, o difratograma do filme contendo 0,5% CMC foi bastante distinto dos demais, pois nessa condição, a película apresentou dois halos amorfos, $2\theta \approx 25^\circ$ e $2\theta \approx 40^\circ$. O primeiro halo é característico de todas as formulações, no entanto, se apresenta um pouco deslocado, enquanto o segundo, apesar de não identificado em nenhum dos outros filmes, está presente na amostra de CMC em pó ($2\theta \approx 35^\circ$). Como já discutido anteriormente, na solução coloidal em pH 11, a mistura dos biopolímeros é segregativa, pois há repulsão de cargas entre eles (De KRUIF; TUINIER, 2001). Em concentrações baixas, eles se misturam e apresentam uma única fase, porém, se a concentração ultrapassa determinado nível, ocorre separação de fases, sendo que cada fase se apresenta rica em um tipo de biopolímero e pobre no outro tipo (MATALANIS; JONES; McCLEMENTS, 2011). Por outro lado, o pH 11 propicia a polimerização da proteína (CAO; FU; HE, 2007). Portanto, pode-se supor que a proteína polimerize, formando uma rede contínua, e que o polissacarídeo preencha os espaços vazios presentes nessa estrutura. Nesse sentido, na condição de maior concentração de CMC (0,5%), o excesso de polissacarídeo pode ter provocado uma separação de fases entre os dois biopolímeros, aumentando a concentração de cada biopolímero em sua própria fase enriquecida (TOLSTOGUZOV, 1995), o que poderia restringir a mobilidade da CMC, conferindo alguma cristalinidade ao filme.

Figura 23 – DRX dos filmes biodegradáveis à base de SPI (5%) e diferentes concentrações de CMC no pH 11



Já no pHc, o halo característico da CMC não é evidenciado e o ombro no início dos difratogramas referente a SPI diminuiu de maneira mais sutil com o acréscimo do polissacarídeo em relação ao pH 11. A baixa concentração de CMC nas primeiras formulações pode não ter sido suficiente para complexar a maior parte da proteína presente no meio, no entanto, à medida que a concentração do polissacarídeo aumentou, a formação de complexos seria maior e o pico inicial referente à proteína se tornaria menos evidente. Ainda na condição de coacervação, os difratogramas refletem a formação de um material mais amorfo. Os filmes apresentaram o halo na região $2\theta \approx 20^\circ$ com maior amplitude e, em geral, com intensidade inferior à dos filmes obtidos em pH alcalino, o que pode ser indicativo da ocorrência das interações entre a proteína e o polissacarídeo (GUERRERO et al., 2013).

5.2.9 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Testes preliminares foram realizados a fim de se estabelecer a melhor condição de operação para determinar a temperatura de transição vítrea dos filmes biodegradáveis e das matérias-primas utilizadas na sua elaboração (SPI e CMC). Para isso, a faixa de temperatura, a taxa de aquecimento/resfriamento e as formas de executar a corrida (uma ou duas etapas de aquecimento) foram previamente testadas.

Geralmente, a transição vítrea é determinada na etapa do segundo aquecimento, no entanto, os fenômenos observados nessa etapa podem não refletir o que de fato ocorreu durante a transição térmica, principalmente quando se trata de proteínas, uma vez que durante o primeiro aquecimento sua conformação e hidratação se alteram (TANG; CHOI; MA, 2007). Devido a isso, o método estabelecido consistiu em as amostras serem submetidas primeiramente a uma etapa de resfriamento, na qual as amostras foram resfriadas da temperatura ambiente (25 °C) até uma temperatura de -80 °C, sob uma taxa de resfriamento de 35 °C/min. Em seguida, a amostra foi mantida por 1 minuto a -80 °C e então foi aquecida de -80 a 200 °C sob uma taxa de aquecimento também de 35 °C/min.

A Tabela 14 exhibe os dados obtidos a partir dos termogramas das matérias-primas em pó (CMC e SPI) e dos filmes (com e sem glicerol).

Tabela 14 – Comportamento térmico das matérias-primas e dos filmes compostos (0,125% CMC) no pH 11

	Tg (°C)	Td (°C)	ΔH_d (J·g ⁻¹)	Tdeg (°C)	ΔH_{deg} (J·g ⁻¹)
SPI	-	117,68 ± 2,24	320,21 ± 24,73	-	-
CMC	-	-	-	121,10 ± 1,87	328,84 ± 0,23
0,125% CMC	-	-	-	-	-
0,125% CMC (glicerol)	45,82 ± 1,16	-	-	-	-

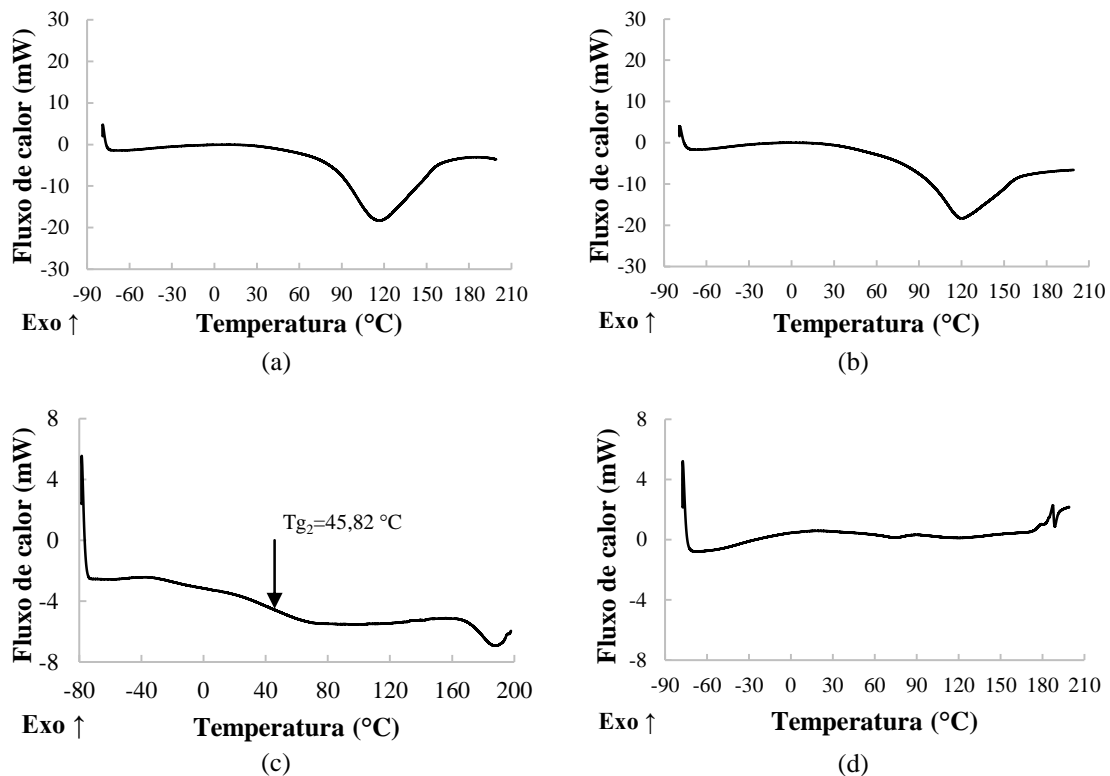
*Tg – temperatura de transição vítrea; Td – temperatura de desnaturação; Tdeg – Temperatura de degradação; ΔH_d – entalpia de desnaturação; ΔH_{deg} – entalpia de degradação.

Em um primeiro momento, apenas as matérias-primas na sua forma em pó foram analisadas, cujos termogramas obtidos estão ilustrados na Figura 24 (a) e (b).

Através dos termogramas das matérias-primas, não se detecta a presença de temperaturas de transição vítrea para nenhum dos biopolímeros puros. Assim como no presente estudo, Chen e Zhang (2005) realizaram análise calorimétrica de SPI em pó utilizando panelinhas de alumínio e as curvas obtidas não apresentaram região de transição vítrea. Um segundo experimento foi realizado por esses pesquisadores utilizando cápsulas de aço inoxidável com vedação em anel (O-ring) para eliminar a possível interferência da evaporação de água residual contida na amostra. Desta vez, utilizando as cápsulas de aço, observaram a presença de duas temperaturas de transição vítrea, 67,1 e 132,8 °C. Como cerca de 80% da composição proteica da SPI é formada pelas frações 7S (β -conglucina) e 11S (glicina) (NISHINARI et al., 2014), a presença de duas temperaturas de transição vítrea (Tg₁ e Tg₂) foi atribuída a essas duas proteínas, sendo as temperaturas mais baixas características da fração 7S e as temperaturas mais altas da fração 11S (MORALES; KOKINI, 1997; CHEN; ZHANG, 2005).

No termograma obtido no presente estudo (Figura 24a), um pico endotérmico começa a se formar próximo à temperatura de 60 °C e tem seu fim a uma temperatura acima de 150 °C, indicando uma possível sobreposição do pico de evaporação da água sobre a mudança da linha de base característica da Tg, dificultando, assim sua visualização.

Figura 24 – Termograma das matérias-primas em pó SPI (a) e CMC (b) e dos filmes obtidos em pH 11 contendo 0,125% CMC com adição de 2% de glicerol (c) e sem adição de glicerol (d)



A Figura 24 (b) representa o termograma da CMC em pó. Assim como para a proteína, não foi possível identificar a temperatura de transição vítrea desse polissacarídeo. Outros autores estudaram o comportamento térmico da CMC e não reportaram a presença de temperaturas de transição vítrea (RAFI; MAHKAM, 2014; ALI; ATTA; SENNA, 2015; SANANDIYA; SIDDHANTA, 2016).

Na literatura há uma maior disponibilidade de informações sobre as propriedades térmicas da celulose do que de seus derivados. Em artigo de revisão, Ioelovich (2016) destaca as dificuldades de determinar transições de fase nos domínios não cristalinos (amorfos) amorfos da celulose devido à sua estrutura complexa e aborda diversas metodologias que permitem evidenciar duas temperaturas de transição vítrea na celulose, uma mais alta, entre 217-227 °C (Tg₁), e uma mais baixa, entre 117-137 °C (Tg₂) (ALFTHAN et al., 1973; IOELOVICH; KAIMIN, 1979; FAINBERG; MIKHAILOV, 1967; KAIMIN; IOELOVICH, 1973; MANABE; IWATA; KAMIDE, 1986). Diversos fatores dificultam a medida direta da Tg por meio da técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura. Um deles é o fato da celulose possuir apenas 30% de região amorfa, o que causa mudanças pequenas na capacidade calorífica. Outra dificuldade identificada é o fato da Tg da celulose ocorrer em temperaturas

elevadas (acima de 200 °C), implicando na sua proximidade com a temperatura de decomposição desse polímero (IOELOVICH, 2014; 2016).

Por outro lado, sendo a CMC um derivado de celulose, é provável que sua transição térmica apresente comportamento semelhante à celulose, ou seja, se estabeleça em temperaturas elevadas e os picos de evaporação e/ou decomposição do biopolímero estejam se sobrepondo à mudança da linha de base, dificultando a visualização. Portanto, medidas diretas pela técnica de DSC pode não ser a mais adequada para o estudo desse tipo de transição, que é caracterizada por pequenas mudanças na capacidade calorífica, uma vez que esse equipamento não é capaz de identificá-la devido à sua baixa sensibilidade.

Esperar-se ia que os filmes tivessem o mesmo comportamento, ou se aproximassem do comportamento das matérias-primas que os compõe, portanto, seria improvável encontrar transições de segunda ordem nos biofilmes. No entanto, para a sua obtenção, as matérias-primas são submetidas a diversas etapas (solubilização em água, aquecimento, agitação e evaporação) que acarretam na mudança de sua estrutura. Além disso, pesquisas realizadas em filmes compostos por proteínas e/ou polissacarídeos, têm reportado presença de transição vítrea (MALI et al., 2006; AL-HASSAN; NORZIAH, 2012; SOUZA et al., 2012). A fim de investigar essa possibilidade, uma formulação foi escolhida de forma aleatória para ser analisada. O filme de SPI contendo 0,125% CMC e 2% de glicerol foi submetido às mesmas condições de análise das matérias-primas e o termograma obtido está apresentado na Figura 24 (c).

Assim como para a SPI e CMC em pó, não foi possível identificar região de transição vítrea na amostra sem glicerol. A combinação da baixa umidade dos filmes e, como exposto anteriormente, da Tg da celulose e de seus derivados se localizarem em temperaturas elevadas, a região de transição vítrea do filme composto por SPI e CMC pode estar compreendida em temperaturas acima da máxima estudada.

A presença do plastificante na composição dos filmes reduz a Tg do material, uma vez que, aumenta o volume livre entre os átomos e moléculas, aumentando, conseqüentemente, a mobilidade molecular que está diretamente relacionada ao fenômeno da transição vítrea. A fim de detectar o efeito da presença de glicerol nos filmes, amostras preparadas com adição de glicerol foram analisadas e detectou-se uma transição de segunda ordem (Figura 24d) em 45.82 ± 1.16 °C. A presença de apenas uma temperatura de transição vítrea é um indício de que os materiais que compõe a matriz do filme são compatíveis. A literatura apresenta valores semelhantes para filmes compostos por SPI com adição de plastificante e os autores atribuem a Tg presente na faixa de 40 °C característica da proteína. Chen e Zhang (2005), estudando

filmes à base de SPI plastificados com glicerol e moldados por termo compressão, reportaram duas regiões de transição vítrea (T_{g1} e T_{g2}) em amostras contendo 10 a 50% de plastificante. Para conteúdo de glicerol semelhante ao utilizado no presente trabalho, os filmes com 40% de plastificante apresentaram transição nas temperaturas de T_{g1} de -51,9 a -82,0 °C e T_{g2} de 38,3 a 44,8 °C, dependendo das condições de processo para a obtenção dos filmes. Os autores atribuem a região localizada em temperaturas negativas ao domínio rico em glicerol, uma vez que, a T_g desse plastificante é próxima a -93,0 °C (DAVIES; JONES, 1953), já as encontradas próximas a 40 °C são referentes ao domínio rico em proteína (CHEN; ZHANG, 2005). Outra pesquisa avaliando filmes elaborados a partir de SPI plastificados com glicerol, observou duas transições de segunda ordem. Para as amostras contendo 25% de glicerol, a transição vítrea se estabeleceu nas temperaturas de 18,28 e 48,96 °C e os pesquisadores atribuem as transições vítreas às frações 7S e 11S da proteína de soja, respectivamente (MO; SUN, 2002).

Além da T_g , se observa a ocorrência de alguns eventos ao longo da análise térmica (Figura 24). A entalpia de desnaturação (ΔH_d) descreve a energia requerida para desnaturar a estrutura da proteína (Tabela 14). A SPI apresentou uma ΔH_d de aproximadamente 320,0 J·g⁻¹ referente a desnaturação da proteína. Picos endotérmicos em temperaturas elevadas podem ser característicos de desnaturação proteica. No caso da SPI, sua temperatura de desnaturação (T_d) geralmente é referida como a temperatura de desnaturação das duas principais frações componentes da proteína de soja, glicinina (11S) e β -conglucina (7S). Quando em solução, a T_d dessas frações se localiza entre 80-95 °C e 60-80 °C, respectivamente, para a 11S e 7S (MAURI; AÑÓN, 2006; KEERATI-U-RAI; CORREDIG, 2009). A T_d de uma proteína geralmente não é dependente da sua concentração quando em solução, onde essa temperatura, na maioria das vezes, se apresenta abaixo de 100 °C. Entretanto, em baixos conteúdos de água, a T_d aumenta e os picos endotérmicos são deslocados para temperaturas próximas a 120 °C (KITABATAKE; TAHARA; DOI, 1989). No presente estudo, a amostra continha um teor de água médio de 4,12 ± 0,08%, portanto, pode-se inferir que próximo a 100 °C tenha ocorrido perda de água residual contida na matéria-prima e o evento térmico ocorrido em 117,68 ± 2,24 °C representaria a temperatura de desnaturação da proteína.

O termograma da CMC também apresenta um pico endotérmico próximo à temperatura de 120 °C, com ΔH próximo a 328 J·g⁻¹, referente a perda de massa da degradação dos grupos OH (ŁOJEWSKA et al., 2005; LI; SUN; WU, 2009). À 100 °C, assim como para a proteína, pode ter ocorrido a evaporação de água residual contida na amostra, como evidenciam alguns estudos em celulose (ROIG et al., 2011; SZCZESNIAK;

RACHOCKI; TRITT-GOC, 2008) e acima de 100 °C, a estrutura polimérica da cadeia pode estar se modificando, relacionada à oxidação parcial dos grupos OH presentes nos anéis de glicopiranosose que compõe as cadeias de CMC (ŁOJEWSKA et al., 2005; LI; SUN; WU, 2009).

A amostra de filme sem glicerol exibe a formação de picos de degradação próximos a 200 °C, o que não é observado para as amostras sem glicerol. A incorporação do plastificante pode estar elevando a temperatura de degradação do material (HARNKARNSUJARIT, 2017), tornando os filmes contendo glicerol mais estáveis em altas temperaturas do que os sem o plastificante. A pequena endoterma visualizada no termograma da amostra com adição de glicerol, pode referir-se ao início da evaporação do plastificante, uma vez que seu ponto de ebulição é próximo a 290 °C.

5.2.10 Permeabilidade ao oxigênio (PO₂)

A análise de permeabilidade ao oxigênio foi realizada somente para os filmes elaborados no pH 11. Esse procedimento requer amostras com dimensões mínimas de 20 cm × 20 cm, mas os filmes obtidos no pHc apresentaram rachaduras em alguns pontos da superfície (Apêndice B), impossibilitando a obtenção de uma amostra uniforme com a medida mínima solicitada.

As rachaduras observadas nessas formulações podem ser características de filmes que não apresentam a formação de uma matriz contínua e são pouco coesos. Os resultados obtidos a partir da microscopia e das propriedades mecânicas evidenciaram que na condição de coacervação os filmes eram menos elásticos e suas microestruturas superficiais, mais heterogêneas. A redução da elasticidade, provável causa das rachaduras observadas durante a formação dos filmes coacervados, está relacionada com a ausência de uma matriz contínua e coesa, típica dos filmes formados em pH 11 devido à polimerização das moléculas de proteínas

A Tabela 15 exibe a permeabilidade ao oxigênio determinada para os filmes elaborados no pH 11 com diferentes concentrações de CMC.

A natureza polar de filmes de proteína os torna pouco permeáveis a substâncias apolares, como o oxigênio (KROCHTA, 2002), e, quanto mais polares os filmes tendem a ser, mais ordenada e menos porosa é sua estrutura (BANKER, 1965). Devido principalmente à estrutura em forma de rede e fortemente ligada por meio de ligações de hidrogênio, a permeabilidade a gases de revestimentos compostos por polissacarídeos também é pequena (WANG et al., 2007).

Tabela 15 – Valores de permeabilidade ao oxigênio dos filmes de SPI e SPI/CMC (pH 11) a $50 \pm 4\%$ UR, $23\text{ }^\circ\text{C}$ e gradiente de pressão parcial de oxigênio de 101325 Pa

Concentração de CMC (%)	Espessura (mm)	$\text{PO}_2 \times 10^{16} (\text{g}\cdot\text{m}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2})$
0	$0,24 \pm 0,00$	$4,22 \pm 0,50^a$
0,125	$0,24 \pm 0,01$	$3,79 \pm 0,50^b$
0,25	$0,25 \pm 0,04$	$3,01 \pm 0,20^c$
0,375	$0,28 \pm 0,01$	$2,27 \pm 0,21^e$
0,5	$0,29 \pm 0,01$	$2,94 \pm 0,74^d$

Média \pm DP. Médias com a mesma letra minúscula na mesma coluna não diferiram significativamente em $p \leq 0.05$ de acordo com o teste de Tukey.

Filmes à base de SPI possuem baixa permeabilidade ao oxigênio em condições de umidade relativa baixa à intermediária (BRANDENBURG; WELLER; TESTIN, 1993; SOLIMAN et al., 2007; DENAVI et al., 2009). No presente estudo, a PO_2 dos filmes de SPI (0% CMC) foi em média $4,22 \times 10^{-16} \text{ g}\cdot\text{m}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ e diminuiu de maneira significativa com o acréscimo do polissacarídeo. A maior redução, de aproximadamente 54%, foi observada para a formulação contendo 0,375% de CMC, sugerindo que na circunvizinhança dessa concentração deve existir uma permeabilidade mínima.

Outros autores reportaram o mesmo comportamento em filmes proteicos adicionados de polissacarídeos (GOUNGA; YU; WANG, 2007; YOO; KROCHTA, 2011; HAN et al., 2015; SILVA et al., 2016). Os pesquisadores elucidam que enquanto a proteína dá origem a uma estrutura rígida por meio de dobramentos inter e intramolecular, a presença do polissacarídeo pode tornar a matriz polimérica mais densa e estruturada, conferindo coesão ao filme e, assim, diminuindo o espaço intermolecular, o que dificultaria a difusão de oxigênio através da película.

Em alimentos, o oxigênio é responsável por diversas reações de degradação que acabam por reduzir sua qualidade. Os filmes estudados, principalmente a formulação 0,375% CMC, mostraram ser eficientes barreiras à transferência de oxigênio e o uso desses revestimentos, como cobertura ou embalagem, poderiam reduzir os danos causados pela oxidação.

5.2.11 Seleção da cobertura comestível

O estudo das propriedades dos filmes elaborados, além da caracterização desses revestimentos, tem como objetivo auxiliar na escolha da formulação mais adequada para aplicação como cobertura previamente ao processo de secagem.

Durante a secagem de alimentos os fatores que mais afetam a qualidade desses produtos são exposição ao calor e ao oxigênio. Como já mencionado nesse estudo, o emprego de coberturas como forma de pré-tratamento à secagem, podem minimizar a perda de nutrientes durante o processo através da redução da difusão de oxigênio no alimento (LAGO-VANZELA et al., 2013; GARCIA et al., 2014; SILVA et al., 2015). No sentido de retardar as reações oxidativas, optou-se pelo filme que apresentou máxima eficiência como barreira ao oxigênio, para aplicá-lo na forma de cobertura aos pedaços de mamão, antes da secagem. Portanto, dentre as formulações avaliadas, selecionou-se aquela elaborada no pH 11 com adição de 0,375% de CMC e 2% de glicerol, com correção da força iônica.

5.3 Secagem

5.3.1 Temperatura de superfície

No início da secagem a superfície do alimento está saturada com água e a sua temperatura é próxima da temperatura de bulbo úmido. Devido a isso, ainda que o produto seja submetido a altas temperaturas, durante os períodos iniciais de secagem a sua superfície não irá atingir a temperatura de bulbo seco. No entanto, no decorrer do processo, à medida que vão surgindo zonas de insaturação na superfície, a temperatura do produto se eleva.

No presente trabalho, a intermitência térmica foi aplicada utilizando temperaturas altas (80 e 95 °C) no primeiro estágio de secagem, enquanto a superfície do alimento encontrava-se predominantemente saturada, o que foi determinado através da temperatura superficial do produto. Conforme a superfície foi se tornando insaturada, a temperatura superficial subiu e, quando estava próxima de 60 °C, a temperatura do ar de secagem foi reduzida para 60 °C (segundo estágio). Principalmente por se tratar de uma matriz alimentícia, a sua exposição a temperaturas elevadas pode causar o superaquecimento do produto, levando a perdas na sua qualidade final. Por essa razão, para essa aplicação de secagem intermitente, é necessário que o tempo do primeiro estágio seja bem dimensionado.

A fim de estabelecer o tempo de duração do primeiro estágio, foram realizados ensaios de monitoramento da temperatura da superfície de pedaços de mamão, cobertos e não cobertos com a solução filmogênica, de modo que a temperatura do produto não ultrapassou a temperatura de 60 °C do segundo estágio.

As Figuras 25 e 26 e a Tabela 16 exibem o comportamento da temperatura da superfície dos pedaços de mamão, sem e com a aplicação prévia de cobertura, submetidos às temperaturas de primeiro estágio, de 80 e 95 °C, e contínua (60 °C).

Figura 25 – Temperatura de superfície de pedaços de mamão sem adição de cobertura em função do tempo de secagem para as temperaturas de 60, 80 e 95 °C

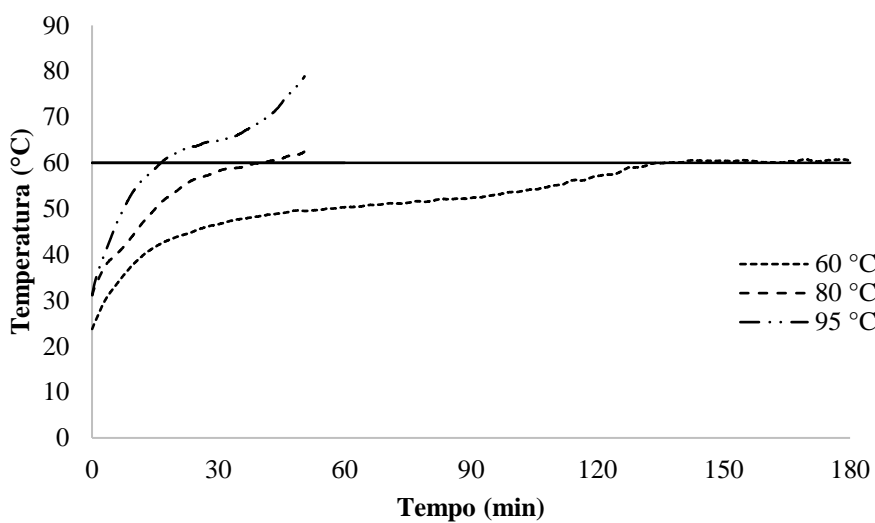


Figura 26 – Temperatura de superfície de pedaços de mamão com adição de cobertura em função do tempo de secagem para as temperaturas de 60, 80 e 95 °C

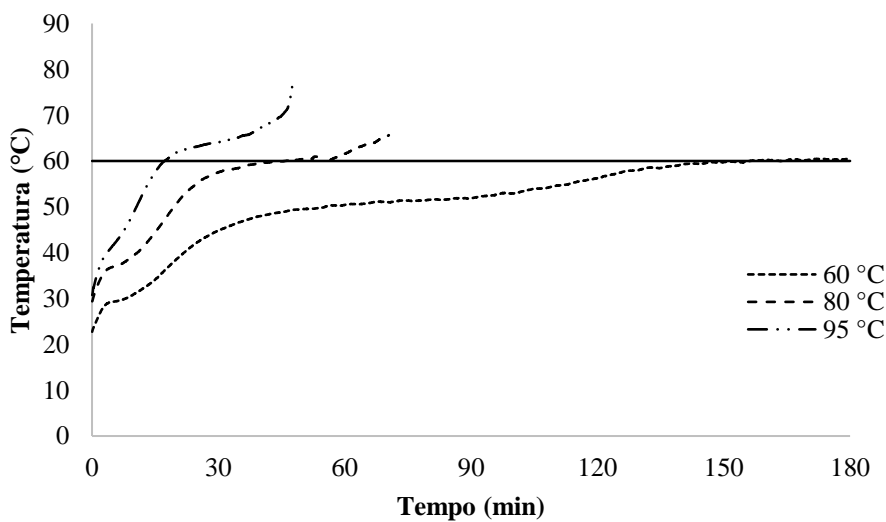


Tabela 16 – Temperatura de superfície de pedaços de mamão sem e com adição de cobertura em função do tempo de secagem para as temperaturas de 60, 80 e 95 °C

Tempo (min)	<i>Mamão sem cobertura</i>			<i>Mamão com cobertura</i>		
	60 °C	80 °C	95 °C	60 °C	80 °C	95 °C
0	23,76 ± 2,2	31,1 ± 1,4	31,4 ± 0,9	22,74 ± 2,5	29,4 ± 0,2	30,8 ± 0,2
10	37,60 ± 0,8	43,9 ± 3,3	53,4 ± 0,7	30,71 ± 0,8	39,1 ± 1,1	48,0 ± 0,7
20	43,65 ± 0,7	53,5 ± 2,8	61,9 ± 1,4	38,08 ± 1,5	50,0 ± 2,0	61,6 ± 1,0
30	46,51 ± 1,1	58,0 ± 2,6	64,7 ± 1,7	44,64 ± 0,6	57,3 ± 1,1	64,0 ± 0,7
40	48,34 ± 0,9	59,9 ± 1,7	68,7 ± 4,2	47,90 ± 0,3	59,5 ± 0,6	67,1 ± 1,5
50	49,58 ± 0,7	62,0 ± 1,9	77,7 ± 5,4	49,45 ± 0,3	60,4 ± 1,4	75,7 ± 1,8
60	50,30 ± 0,7	-	-	50,32 ± 0,1	-	-
120	57,08 ± 1,9	-	-	56,16 ± 0,5	-	-
130	59,05 ± 1,3	-	-	57,93 ± 0,9	-	-
140	60,11 ± 0,6	-	-	59,12 ± 0,6	-	-
150	60,47 ± 0,3	-	-	59,72 ± 0,8	-	-

As Figuras 25 e 26 evidenciam o comportamento da temperatura, cujo aumento foi ligeiramente distinto entre as amostras cobertas e as amostras não cobertas. Essa diferença destaca-se principalmente nos 10 minutos iniciais da secagem e pode estar relacionada à evaporação da água que compõe predominantemente a cobertura e a formação da fina película de material polimérico na superfície da fruta.

Ao conduzir o processo a 60 °C, verificou-se que a superfície dos pedaços de mamão sem aplicação de cobertura atingiu a temperatura do ar de secagem após cerca de 140 minutos de secagem, enquanto com a adição de cobertura, o tempo foi de aproximadamente 160 minutos. Para as condições de intermitência, apesar do aquecimento da superfície ocorrer de maneira diferente devido à adição de cobertura, os dois tratamentos mostraram intervalos de tempo semelhantes para as amostras atingirem a temperatura limite de 60 °C, quando a temperatura de secagem era a mesma. A temperatura de superfície dos pedaços sem e com cobertura atingiu 60 °C em aproximadamente 40 minutos de secagem à temperatura de 80 °C e 15 minutos a 95 °C. Portanto, estabeleceram-se 40 minutos de duração para o primeiro estágio de secagem a 80 °C e 15 minutos de duração para secagem a 95 °C.

5.3.2 Umidade, atividade de água e % de cobertura

A atividade de água (a_w) e o conteúdo de umidade de um alimento são propriedades físicas consideradas importantes, uma vez que a maioria das reações químicas e bioquímicas que ocorrem em alimentos é controlada pelo seu conteúdo de água (SAHIN; SUMNU, 2005).

O teor de água e a atividade de água dos mamões em pedaços, com e sem cobertura, antes e depois da secagem estão apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 – Porcentagem de cobertura, umidade (base úmida) e atividade de água das fatias de mamão antes e após o processo de secagem contínua ou intermitente

Ensaio	Tempo de secagem (min)	% Cobertura	Umidade (b.u)			Atividade de água (média ± desvio padrão)	
			(média ± desvio padrão)			(média ± desvio padrão)	
			<i>Antes da secagem</i>	<i>Final 1º estágio</i>	<i>Após a secagem</i>	<i>Antes da secagem</i>	<i>Após a secagem</i>
60 °C – S/C	1.1	-	87,46 ± 0,07	-	5,83 ± 0,07	0,989 ± 0,0003	0,410 ± 0,0056
	1.2	-	86,82 ± 0,42	-	6,07 ± 0,19	0,990 ± 0,0017	0,395 ± 0,0093
60 °C – C/C	2.1	23,44 ± 0,93	88,22 ± 0,03	-	7,11 ± 0,06	0,994 ± 0,0021	0,362 ± 0,0038
	2.2	21,10 ± 0,33	88,95 ± 0,02	-	6,55 ± 0,04	0,991 ± 0,0006	0,363 ± 0,0188
80/60 °C – S/C	3.1	-	86,07 ± 0,05	64,13 ± 1,28	6,55 ± 0,13	0,988 ± 0,0015	0,383 ± 0,0081
	3.2	-	87,46 ± 0,05	65,43 ± 0,81	6,86 ± 0,05	0,990 ± 0,0011	0,403 ± 0,0095
80/60 °C – C/C	4.1	26,01 ± 0,84	87,85 ± 0,05	69,63 ± 0,56	7,56 ± 0,06	0,993 ± 0,0021	0,362 ± 0,0038
	4.2	23,76 ± 0,05	89,04 ± 0,06	70,20 ± 0,52	6,82 ± 0,09	0,992 ± 0,0016	0,385 ± 0,0052
95/60 °C – S/C	5.1	-	87,01 ± 0,14	79,47 ± 0,41	6,78 ± 0,17	0,987 ± 0,0010	0,393 ± 0,0040
	5.2	-	87,24 ± 0,29	77,80 ± 1,06	6,59 ± 0,08	0,988 ± 0,0010	0,419 ± 0,0144
95/60 °C – C/C	6.1	30,89 ± 0,76	88,80 ± 0,05	81,99 ± 0,73	6,47 ± 0,36	0,992 ± 0,0012	0,405 ± 0,0376
	6.2	19,91 ± 0,90	88,55 ± 0,01	82,80 ± 0,80	6,81 ± 0,14	0,991 ± 0,0014	0,344 ± 0,0275

*S/C – tratamento sem adição de cobertura; C/C – tratamento com adição de cobertura; 60 °C – secagem contínua; 80/60 °C – secagem intermitente com primeiro estágio a 80 °C e segundo estágio a 60 °C; 95/60 °C – secagem intermitente com primeiro estágio a 95 °C e segundo estágio a 60 °C.

A umidade foi determinada nos pedaços de mamão, antes e após o processo de secagem, os quais, dependendo do tratamento, tiveram ou não a adição de cobertura. Para os tratamentos realizados sem adição de cobertura, as amostras, antes da secagem, apresentaram umidade entre 86,07 e 87,46%, enquanto as amostras cobertas apresentaram valores mais altos, variando de 87,85 a 89,04%. Com a adição, em média, de $24,19 \pm 3,92\%$ de cobertura (Tabela 17), a película sobre a superfície da fruta contribuiu para o aumento da umidade inicial das amostras cobertas, uma vez que sua composição é majoritariamente água. A umidade das amostras, ao final da secagem, foi razoavelmente semelhante entre as secagens, ficando dentro de uma faixa de 5,83 a 7,56%, cujo valor médio foi $6,67 \pm 0,45\%$. A umidade de equilíbrio de todas as amostras também se mostrou semelhante para todas as diferentes secagens, variando entre 3,46% e 5,75%, cujo valor médio foi $4,61 \pm 0,67\%$. A umidade de equilíbrio foi determinada ao final de cada secagem (60 °C).

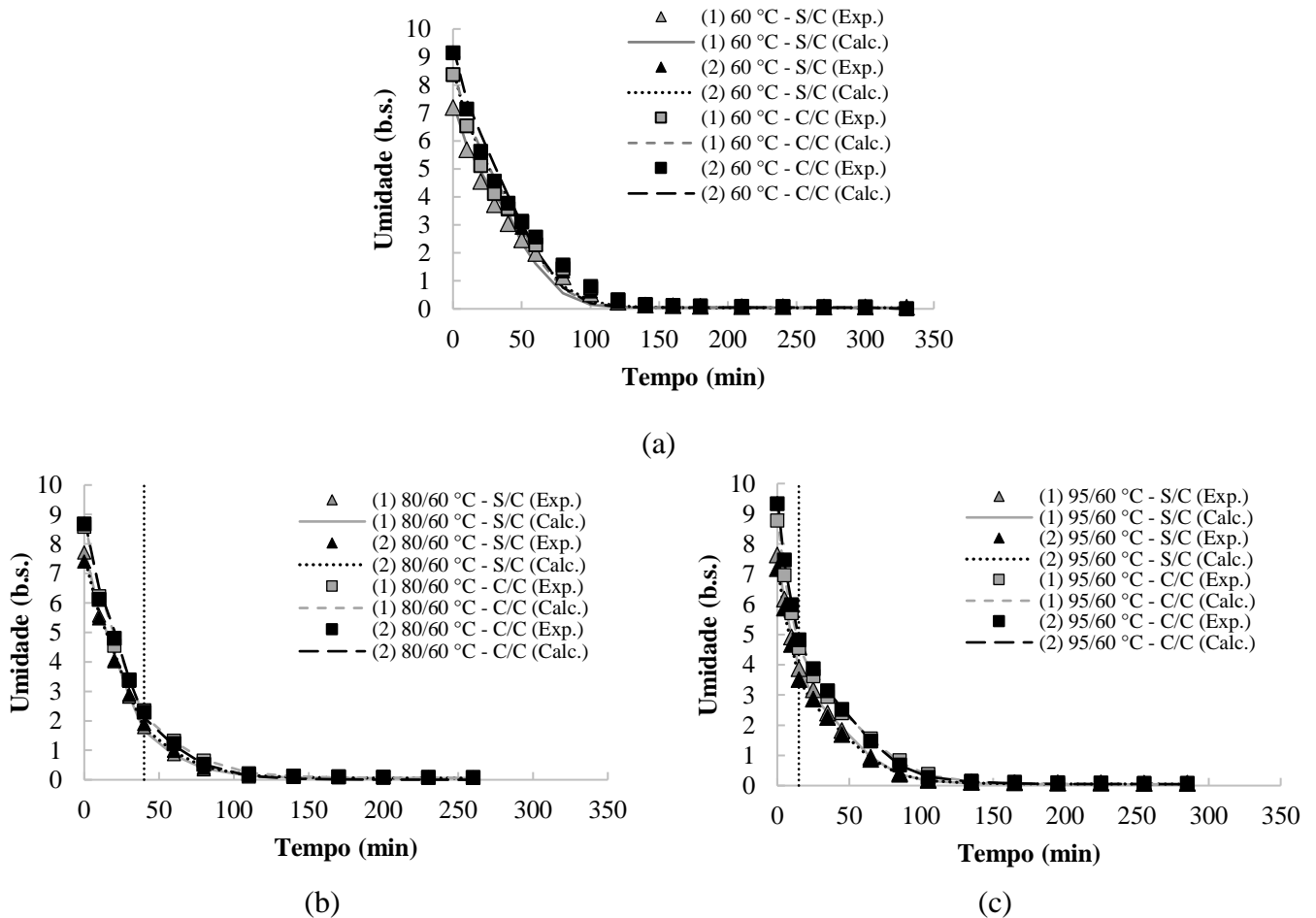
A Tabela 17 também traz as informações da umidade dos pedaços de mamão ao final do primeiro estágio das secagens intermitentes. Quando o primeiro estágio foi conduzido a 80 °C com duração de 40 minutos, ao final dessa etapa a umidade média das amostras foi aproximadamente $64,78 \pm 0,92\%$ (b.u.) e $69,63 \pm 0,40\%$ (b.u.), para as secagens com e sem cobertura, respectivamente. Quando o primeiro estágio foi conduzido a 95 °C, a umidade atingiu cerca de $78,63 \pm 1,18\%$ (b.u.) para as secagens das amostras sem cobertura e $82,40 \pm 0,57\%$ (b.u.) para as secagens com cobertura.

A atividade de água inicial das amostras cobertas foi, em média, $0,992 \pm 0,001$, ligeiramente mais alta do que a das amostras sem cobertura (*in natura*), que apresentaram a_w igual a $0,989 \pm 0,001$. Para as amostras secas, a adição de cobertura não influenciou na atividade de água final do produto, variando de 0,344 a 0,419. Alimentos com atividade de água nessa faixa são considerados seguros e estáveis microbiologicamente, pois a falta de mobilidade molecular inibe as taxas da maioria das reações químicas, ao mesmo tempo em que a indisponibilidade da água para participar de processos biológicos impede o crescimento de microrganismos (DAMODARAN; PARKIN, 2019).

5.3.3 Cinética de secagem e coeficiente de difusão

Na Figura 27, as umidades experimentais e as calculadas com base na Segunda Lei de Fick, das secagens contínuas e intermitentes, estão representadas em função do tempo de secagem. A partir dos gráficos, é possível observar a influência da cobertura e da intermitência térmica sobre a cinética de secagem das fatias de mamão, bem como o ajuste do modelo aos dados experimentais.

Figura 27 – Conteúdo de água, em base seca, experimental e calculado, de secagens contínuas (a) e intermitentes (b, c) de pedaços de mamão com e sem cobertura em função do tempo de secagem



*S/C – tratamento sem adição de cobertura; C/C – tratamento com adição de cobertura; 60 °C – secagem contínua; 80/60 °C – secagem intermitente com primeiro estágio a 80 °C e segundo estágio a 60 °C; 95/60 °C – secagem intermitente com primeiro estágio a 95 °C e segundo estágio a 60 °C.

Comparando-se as curvas das secagens contínuas e intermitentes, para a mesma temperatura, constata-se que o acréscimo de cobertura aos pedaços de mamão não influenciou de forma expressiva a cinética em ambos os métodos de secagem utilizados, evidenciando que seus efeitos são pouco perceptíveis sobre a transferência de massa durante o processo. Outras pesquisas realizadas utilizando cobertura à base de proteína e/ou polissacarídeos como forma de pré-tratamento a secagem, também mostram comportamento similar entre cinética de secagem de amostras com e sem acréscimo de coberturas comestíveis (GARCIA et al., 2014; CANIZARES; MAURO, 2015; SILVA et al., 2015; AMADO, 2017; OLIVEIRA; SILVA, 2017). Os autores relacionam a pequena influência das coberturas sobre a cinética de secagem ao fato de as soluções filmogênicas serem compostas por polímeros altamente hidrofílicos e

solúveis em água, especialmente as pectinas, e por consequência, apresentarem baixa resistência à difusão de água.

Certas propriedades não são capazes de ser mensuradas nas coberturas, portanto, elas são definidas a partir dos filmes elaborados com a solução filmogênica utilizada como cobertura. Essas análises nos permitem ter uma estimativa do comportamento da cobertura após a sua aplicação e formação da película na superfície do produto. Nos tópicos anteriores, a permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes obtidos a partir da solução filmogênica selecionada para ser aplicada às frutas antes da secagem, foi avaliada. A PVA do filme selecionado (0,375% CMC) ficou entre 5,9 a $8,0 \times 10^{-10} \text{ g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$, cuja variação dependeu da umidade relativa a que foi exposto. A maioria dos filmes à base de proteínas e polissacarídeos possui PVA na ordem de $10^{-10} \text{ g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ (Tabelas 2 e 3, item 3.3) e, de acordo com os resultados, essas películas poderiam ser uma boa alternativa como pré-tratamento de maneira a não prejudicar a eficiência da operação de secagem do produto.

Comparando-se as curvas das secagens contínuas (a) e intermitentes (b, c) se observa uma queda bastante acentuada da umidade das amostras, durante o primeiro estágio das secagens intermitentes. A alta temperatura do ar de secagem nessa etapa inicial do processo aumenta os gradientes de temperatura entre amostra e ar de secagem, o que, conseqüentemente, eleva a taxa de evaporação em comparação com as secagens contínuas ou dos segundos estágios, conduzidas a 60 °C. O mesmo comportamento foi observado por Filippin et al. (2018) secando maçãs com aplicação da intermitência térmica. Os autores ainda destacaram que, mesmo após o término do primeiro estágio de secagem, o perfil de umidade em função do tempo indicou que a redução do teor de água permaneceu mais rápida do que a redução exibida pelo perfil de umidade da secagem contínua, ou seja, o uso de temperaturas mais altas no primeiro estágio de secagem de maçãs modificou a cinética do segundo estágio.

O coeficiente de difusão, o coeficiente de determinação (R^2) e o erro médio relativo (P%) estão apresentados na Tabela 18.

De uma maneira geral, as medidas de eficiência de ajuste mostram que quanto menor o número de dados observados e maior a umidade final, melhor é o ajuste. Os valores determinados de P% no primeiro estágio da secagem intermitente, a 95 °C, não ultrapassaram 1%, enquanto a 80 °C, ficaram em torno de 4%. Quando a temperatura era 60 °C, no caso das secagens contínuas, os valores de P% se mantiveram ao redor de 8%, enquanto no segundo estágio, eles atingiram valores superiores a 14%.

Tabela 18 – Coeficiente de difusão ($m^2 \times s^{-1}$), R^2 e P (%) das secagens contínuas e intermitentes

Ensaio*		Coeficiente de Difusão efetivo $\times 10^{10}$ ($m^2 \times s^{-1}$)							
		1° estágio				2° estágio			
		D_{ef}	Média \pm desvio	R^2	P%	D_{ef}	Média \pm desvio	R^2	P%
60 °C – S/C	1.1	2,75	2,46 \pm 0,40	0,986	7,6	-	-	-	-
	1.2	2,17		0,991	8,4				
60 °C – C/C	2.1	2,12	2,11 \pm 0,01	0,982	8,2	-	-	-	-
	2.2	2,10		0,982	8,2				
80/60 °C – S/C	3.1	3,59	3,51 \pm 0,10	0,990	3,9	2,05	1,90 \pm 0,21	0,997	21,94
	3.2	3,44		0,987	3,9	1,75		0,998	20,93
80/60 °C – C/C	4.1	3,44	3,47 \pm 0,04	0,982	4,2	1,54	1,60 \pm 0,09	0,998	18,88
	4.2	3,50		0,982	4,2	1,67		0,998	20,68
95/60 °C – S/C	5.1	5,36	5,38 \pm 0,02	0,994	0,8	1,48	1,46 \pm 0,03	0,997	16,87
	5.2	5,39		0,992	1,0	1,44		0,998	16,07
95/60 °C – C/C	6.1	5,59	5,77 \pm 0,26	0,995	0,6	1,45	1,52 \pm 0,10	0,999	14,17
	6.2	5,96		0,995	0,7	1,60		0,999	18,92

*S/C – tratamento sem adição de cobertura; C/C – tratamento com adição de cobertura; 60 °C – secagem contínua; 80/60 °C – secagem intermitente com primeiro estágio a 80 °C e segundo estágio a 60 °C; 95/60 °C – secagem intermitente com primeiro estágio a 95 °C e segundo estágio a 60 °C.

Essas diferenças podem ser explicadas com base na medida relativa que é adotada para o cálculo de P%, pois a tendência é de que os resíduos relativos sejam maiores quanto mais a secagem avança. Os valores absolutos de umidade, em base seca, no início das secagens contínuas e intermitentes, eram aproximadamente 9 kg água/kg matéria seca. No início do segundo estágio, as secagens intermitentes a 95 °C/60 °C apresentavam valores ao redor de 3,7 kg água/kg matéria seca (sem cobertura) e de 4,7 kg água/kg matéria seca (com cobertura), enquanto a 80 °C/60 °C, as umidades giravam em torno de 2,0 kg água/kg matéria seca. Ao final de todas as secagens constatava-se um decréscimo de duas ordens de magnitude no conteúdo de água, cujos valores chegavam a 0,07 kg água/kg matéria seca. Portanto, os primeiros estágios sempre foram privilegiados em relação aos segundos estágios, seguidos das secagens contínuas. O segundo estágio de secagem que se segue ao primeiro conduzido a 95 °C, por possuir valores de umidade maiores, apresentou menores valores de P% em comparação ao segundo estágio da intermitência iniciada a 80 °C.

Apesar de alguns ensaios terem apresentado porcentagens altas de P%, uma vez que os erros relativos, ao final da secagem, têm seu peso proporcionalmente dominante sobre o valor total de P%, os valores de R^2 acima de 0,98 indicam que o ajuste do modelo aos dados experimentais pode ser considerado aceitável.

Molina Filho (2011), ao secar fatias de abóbora, estudou diferentes formas aproximadas de incorporação do encolhimento na solução integrada da equação de Fick. O autor ressalta que, ao não considerar a área superficial de transferência de massa (faces da fatia) durante o processo, mas apenas a espessura, a redução da área de transferência levou à estimativa de um coeficiente de difusão menor do que o valor que seria encontrado se esse termo fosse considerado, o que contribuiu para a redução da eficiência dos ajustes. Por outro lado, Filippin et al. (2018) ao secar fatias de maçãs e utilizar o mesmo método de incorporação do encolhimento deste trabalho, conseguiu obter bons ajustes da equação de difusão aos dados experimentais, com valores de R^2 acima de 0,99, uma vez que as fatias de maçã apresentaram pequeno encolhimento radial devido à resistência da casca.

Em relação ao uso da cobertura, independentemente do método de secagem aplicado, os valores dos coeficientes de difusão permaneceram próximos aos determinados para os ensaios realizados com as amostras não cobertas. Portanto, isso demonstra que o uso da cobertura não influenciou o processo de secagem, evidenciando que a maior resistência à difusão da água é oferecida pelo próprio tecido da fruta.

Os coeficientes de difusão obtidos para o primeiro estágio das secagens intermitentes foram mais altos do que para as secagens contínuas, principalmente quando o primeiro estágio foi conduzido à temperatura de 95 °C, demonstrando a influência da temperatura assim como do conteúdo de água das amostras, sobre a transferência de massa.

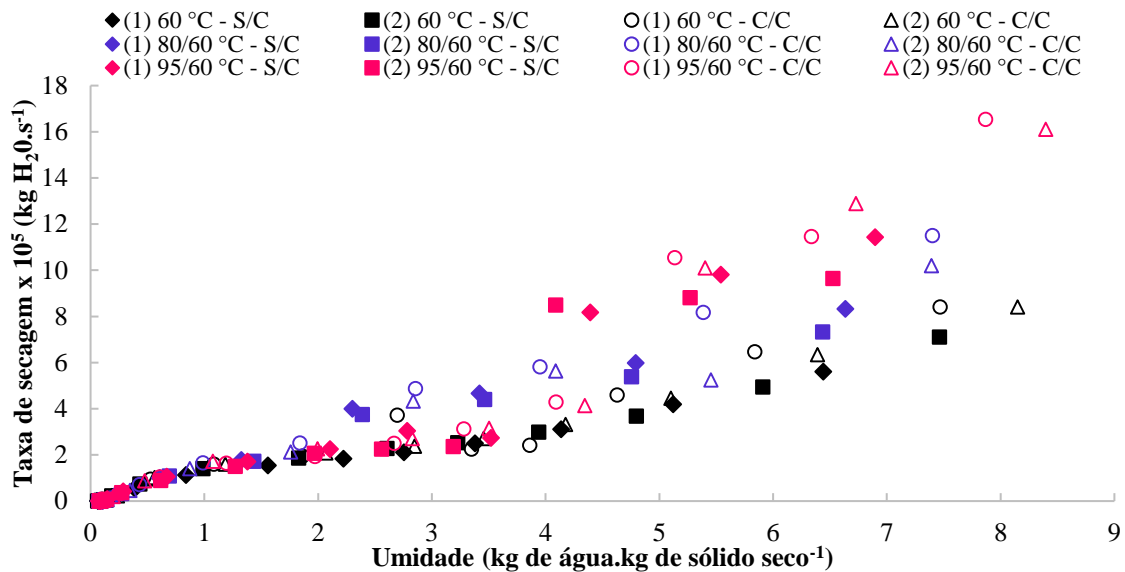
O segundo estágio das secagens intermitentes, realizado à mesma temperatura das secagens contínuas (60 °C), apresentou coeficientes de difusão menores em relação ao primeiro estágio e também às secagens contínuas à mesma temperatura.

A rápida remoção de água no primeiro estágio, pode causar formação de crosta na superfície e modificar a estrutura da fruta, o que aumenta a resistência interna dificultando o processo de difusão. Ao fazer uso de temperaturas de secagem mais elevadas, a umidade da superfície das amostras diminui rapidamente, tornando esses tecidos externos mais rígidos formando uma camada endurecida, que resiste à transferência de massa dos tecidos internos para a superfície (KARUNASENA et al., 2014).

5.3.4 Taxa de secagem

As taxas de secagem dos processos contínuos e intermitentes estão ilustradas na Figura 28.

Figura 28 – Taxa de secagens contínuas e intermitentes de pedaços de mamão cobertos e não-cobertos em função da umidade



*S/C – tratamento sem adição de cobertura; C/C – tratamento com adição de cobertura; 60 °C – secagem contínua; 80/60 °C – secagem intermitente com primeiro estágio a 80 °C e segundo estágio a 60 °C; 95/60 °C – secagem intermitente com primeiro estágio a 95 °C e segundo estágio a 60 °C.

A influência positiva do emprego de temperaturas elevadas no início do processo de secagem sobre a taxa de evaporação de água está evidenciada na Figura 28, principalmente para a temperatura de 95 °C, cujas taxas foram superiores às dos demais ensaios, tanto com cobertura (símbolos vazios) quanto sem cobertura (símbolos cheios). Nessa análise também é possível constatar o efeito da umidade sobre as taxas, quando se comparam amostras com e sem cobertura.

A duração do primeiro estágio de secagem, quando o processo foi realizado a 95 °C, foi muito curta, pois a taxa de aquecimento era muito alta e a temperatura da amostra não deveria ultrapassar 60 °C. O primeiro estágio a 95 °C teve apenas 15 minutos de duração, o que levou a umidades médias relativamente altas do seu primeiro estágio, de aproximadamente 3,7 kg de água/kg de matéria seca quando não tinha cobertura e de 4,7 kg de água/kg de matéria seca com cobertura. Portanto, a partir daí, com a redução de temperatura para 60 °C, houve uma queda brusca das taxas de secagem. Ressalta-se que o primeiro estágio, quando conduzido a 80 °C, apesar de iniciar com uma taxa de secagem

menor que a 95 °C, mantém sua taxa ainda elevada por um período mais longo (40 minutos), para diminuir apenas a partir de 1,8 kg de água/kg de matéria seca (sem cobertura) e de 2,3 kg de água/kg de matéria seca (com cobertura).

No entanto, as taxas de secagem dos processos com aplicação de intermitência térmica para ambas as temperaturas, passam a ser bastante similares aos processos contínuos quando a temperatura do segundo estágio é reduzida para 60 °C. Nesse momento, a umidade das amostras já está baixa e a água remanescente nas fatias encontra maior resistência à difusão, o que proporciona diminuição das taxas de água evaporada, que se aproxima das secagens contínuas.

Apesar de todas as taxas apresentarem semelhança abaixo de 1,5 kg de água/kg de matéria seca, os tempos de secagem foram afetados pelo primeiro estágio da intermitência térmica, cujo tempo total de secagem, no caso daquela com primeiro estágio a 80 °C, foi reduzido em 70 minutos em relação à secagem contínua, representando uma redução de aproximadamente 21%.

Por outro lado, houve menor ganho com a intermitência a 95 °C. Apenas 15 minutos a 95 °C não foram suficientes para reduzir a umidade das amostras tão significativamente quanto a 80 °C por 40 minutos e, devido a isso, o tempo total de secagem para que as amostras atingissem a umidade final desejada foi de apenas 45 minutos em relação à secagem contínua ($\approx 13,64\%$).

Jerônimo (2013) secou rodela de cenouras aplicando uma etapa que o autor define como “pré-secagem instantânea”. As amostras são expostas a temperaturas altas de 120 e 150 °C por tempos curtos e posteriormente são submetidas a temperaturas de secagem mais amenas, 70, 80 e 90 °C. Os resultados mostram uma redução de 15 a 20% do tempo de secagem nos processos utilizando o tratamento de “pré-secagem instantânea”. Dois estudos realizados em maçãs aplicando altas temperaturas no início da secagem também apresentaram redução no tempo total da operação. Schultz et al. (2006) alcançaram redução de 56% ao secarem as amostras à 80 °C com pré-tratamento à 140 °C por 15 minutos e Filippin et al. (2018) atingiram redução máxima de cerca de 35% no tempo de secagem quando as fatias de maçã foram submetidas inicialmente a 95 °C por 45 minutos e em seguida, a 60 °C para completar a secagem.

A aplicação da cobertura pareceu influenciar apenas no início do processo, apresentando taxas mais elevadas devido à maior umidade conferida às amostras pela adição da cobertura.

5.3.5 Balanço de energia

A potência média e o consumo de energia calculado para as secagens intermitentes e contínuas estão apresentados na Tabela 19.

Para o primeiro estágio das secagens intermitentes, a potência requerida para aquecer o secador, devido às altas temperaturas, é maior em comparação com a potência requerida para as secagens conduzidas a 60 °C. Ainda que haja uma demanda energética maior, as secagens intermitentes cujo primeiro estágio foi a 80 °C (com e sem cobertura) e a 95 °C (sem cobertura) tiveram consumo energético menor e estatisticamente diferente das secagens contínuas, ainda que o consumo desta última tenha sido muito semelhante ao da contínua sem cobertura. Portanto, a secagem intermitente com primeiro estágio a 80 °C foi a que evidenciou redução no consumo energético, em comparação com as contínuas. Os cálculos do balanço de energia mostram que, embora tenha ocorrido um maior consumo energético no primeiro estágio realizado a 80 °C, houve uma redução de aproximadamente 17% na secagem intermitente total com amostras sem cobertura e de 12% na de amostras com cobertura. Além disso, essa condição reduziu expressivamente o tempo de secagem, o que significa uma redução energética importante devido à convecção forçada.

Por outro lado, a aplicação da intermitência térmica não teve resultados tão satisfatórios em termos energéticos quando a temperatura do primeiro estágio foi de 95 °C. A economia de energia foi de apenas 1% para os ensaios sem cobertura e de aproximadamente 8% para os ensaios com cobertura, apesar deste último não ser estatisticamente significativo. Além disso, apesar do primeiro estágio a 95 °C ter representado uma baixa parcela no consumo total devido à sua curta duração, a umidade das amostras não caiu tanto quanto no estágio a 80 °C e, por essa razão, nessa condição de secagem, o segundo estágio (60 °C) se estendeu por um tempo maior, levando a um consumo de energia total similar ao consumo obtido para as secagens contínuas. Além disso, o tempo de secagem total foi reduzido em apenas 45 minutos, o que, evidentemente, é uma vantagem, porém, inferior aos 70 minutos encontrados na intermitência a 80 °C.

Como já discutido nos itens anteriores, a aplicação da cobertura aos pedaços de mamão interfere pouco sobre a eficiência do processo de secagem e, portanto, esperava-se que também não influenciasse no cômputo do consumo energético. Apesar das secagens com adição de cobertura apresentarem um consumo ligeiramente maior, não são estatisticamente diferentes das secagens realizadas nas mesmas condições, porém sem o uso da cobertura.

Tabela 19 – Potência (P) média e consumo (C) das secagens contínuas e intermitentes de pedaços de mamão cobertos e não cobertos

Ensaio*	Estágio	T secador (°C)	UR secadores (%)	Tempo secagem (min)	P média (kW)	C médio (kWh)	C total (kWh)	C médio (kWh)
60 °C – S/C	1.1	60 °C	60,73 ± 0,77	9,02 ± 0,89	330	0,460	-	2,533
	1.2	60 °C	60,72 ± 0,72	9,02 ± 0,89	330	0,459	-	2,525
60 °C – C/C	2.1	60 °C	60,75 ± 0,81	9,02 ± 0,89	330	0,461	-	2,533
	2.2	60 °C	60,79 ± 0,79	9,02 ± 0,89	330	0,461	-	2,540
80/60 °C – S/C	3.1	80 °C/40 min	79,92 ± 2,12	6,17 ± 0,08	260	0,567	0,378	1,991
		60 °C	60,88 ± 0,72	9,02 ± 0,89		0,461	1,613	
	3.2	80 °C/40 min	80,59 ± 1,82	6,17 ± 0,08	260	0,566	0,377	1,980
		60 °C	60,68 ± 0,46	9,02 ± 0,89		0,458	1,603	
80/60 °C – C/C	4.1	80 °C/40 min	79,92 ± 2,12	6,17 ± 0,08	260	0,863	0,575	2,195
		60 °C	60,80 ± 0,71	9,02 ± 0,89		0,463	1,620	
	4.2	80 °C/40 min	81,37 ± 0,86	6,17 ± 0,08	260	0,605	0,404	2,009
		60 °C	60,68 ± 0,93	9,02 ± 0,89		0,459	1,605	
95/60 °C – S/C	5.1	95 °C/15 min	96,73 ± 1,65	5,47 ± 0,39	285	0,597	0,192	2,247
		60 °C	60,68 ± 1,65	9,02 ± 0,89		0,455	2,055	
	5.2	95 °C/15 min	95,94 ± 2,16	5,47 ± 0,39	285	0,578	0,145	2,211
		60 °C	60,71 ± 0,75	9,02 ± 0,89		0,456	2,066	
95/60 °C – C/C	6.1	95 °C/15 min	95,64 ± 1,10	5,47 ± 0,39	285	0,810	0,257	2,328
		60 °C	60,72 ± 0,70	9,02 ± 0,89		0,459	2,071	
	6.2	95 °C/15 min	95,17 ± 1,98	5,47 ± 0,39	285	0,823	0,260	2,339 ± 0,016 ^{a,b}
		60 °C	60,85 ± 0,74	9,02 ± 0,89		0,466	2,092	

Média ± DP. Médias com a mesma letra minúscula na mesma coluna não diferiram significativamente em $p \leq 0,05$ de acordo com o teste de Tukey.

*S/C – tratamento sem adição de cobertura; C/C – tratamento com adição de cobertura; 60 °C – secagem contínua; 80/60 °C – secagem intermitente com primeiro estágio a 80 °C e segundo estágio a 60 °C; 95/60 °C – secagem intermitente com primeiro estágio a 95 °C e segundo estágio a 60 °C.

5.3.6 Conteúdo e retenção de carotenoides

O mamão contém, como principais carotenoides, licopeno, β -criptoxantina e β -caroteno, sendo o primeiro o majoritário. O conteúdo de carotenoides determinado foi expresso em termos de μg de licopeno/g de amostra seca, e seus valores estão apresentados na Tabela 20 juntamente com as retenções obtidas após as secagens contínuas e intermitentes.

Tabela 20 – Conteúdo de licopeno ($\mu\text{g}/\text{g}$ amostra seca) antes e após as secagens contínuas e intermitentes, com e sem cobertura, e retenção durante o processo

Ensaio*	Licopeno ($\mu\text{g}/\text{g}$ de amostra seca)				
	In natura	Seca	Retenção (%)	Média \pm desvio	
60 °C – S/C	1.1	421,36 \pm 1,87	340,71 \pm 9,52	80,9	86,7 \pm 8,20 ^a
	1.2	403,52 \pm 3,93	373,26 \pm 37,88	92,5	
60 °C – C/C	2.1	234,47 \pm 0,44	210,70 \pm 8,16	89,7	92,6 \pm 4,03 ^a
	2.2	283,16 \pm 16,57	270,20 \pm 21,26	95,4	
80/60 °C – S/C	3.1	286,65 \pm 1,88	207,81 \pm 0,90	72,5	79,4 \pm 9,76 ^a
	3.2	285,76 \pm 31,88	229,54 \pm 24,34	86,3	
80/60 °C – C/C	4.1	250,63 \pm 29,56	203,64 \pm 4,36	81,2	83,7 \pm 3,54 ^a
	4.2	268,80 \pm 43,22	231,68 \pm 10,04	86,2	
95/60 °C – S/C	5.1	291,82 \pm 0,31	248,60 \pm 3,57	85,2	83,4 \pm 2,55 ^a
	5.2	276,81 \pm 5,43	225,89 \pm 8,07	81,6	
95/60 °C – C/C	6.1	210,33 \pm 22,79	171,52 \pm 26,82	81,5	85,2 \pm 5,16 ^a
	6.2	284,32 \pm 1,21	252,39 \pm 13,42	88,8	

Média \pm DP. Médias com a mesma letra minúscula na mesma coluna não diferiram significativamente em $p \leq 0,05$ de acordo com o teste de Tukey.

*S/C – tratamento sem adição de cobertura; C/C – tratamento com adição de cobertura; 60 °C – secagem contínua; 80/60 °C – secagem intermitente com primeiro estágio a 80 °C e segundo estágio a 60 °C; 95/60 °C – secagem intermitente com primeiro estágio a 95 °C e segundo estágio a 60 °C.

Para os mamões frescos, a concentração média de carotenoides variou de 421,36 a 210,33 μg de licopeno/g de amostra seca. Essa variação do conteúdo de vitaminas entre os diferentes lotes utilizados nos ensaios é relacionada às influências que a matéria prima sofre, desde as etapas iniciais de plantio e colheita (clima, solo, estação do ano, práticas de colheita, armazenamento e nível de maturação) até a manipulação das amostras antes do processo de secagem. Além disso, numa mesma fruta há uma distribuição heterogênea de pigmentação.

No presente trabalho, os ensaios foram realizados durante o outono com mamões originários do Estado de Minas Gerais. O grau de maturação dos mamões utilizados nas secagens foi semelhante e verificado por meio da medida do teor de sólidos solúveis totais,

com medidas que variaram de 10,50 a 12,08 °Brix, sendo que o teor de sólidos solúveis aumenta com a maturação do fruto (YAMANISHI et al., 2005). Apesar da pequena diferença no teor de sólidos solúveis entre os ensaios, aquele que apresentou maior conteúdo inicial de carotenoides (ensaio 1.1) foi realizado com os mamões mais maduros (12,08 °Brix). Rodriguez-Amaya, Kimura e Amaya-Farfan (2008) explicam que o processo de amadurecimento é um processo fisiológico acompanhado por uma carotenogênese intensificada, ou seja, um aumento na síntese de carotenoides (RODRIGUEZ-AMAYA; KIMURA; AMAYA-FARFAN, 2008), conferindo a coloração amarelo-alaranjada.

O teor de carotenoides das amostras secas se encontra entre 171,52 e 373,26 µg de licopeno/g de amostra seca, respectivamente. Independentemente do método de secagem utilizado e da adição ou não de cobertura às amostras, não houve diferença significativa entre as retenções obtidas. Comparando-se as secagens intermitentes com as contínuas, ainda que as retenções sejam semelhantes estatisticamente, a degradação do licopeno tendeu a ser maior para as secagens com amostras sem revestimento e com aplicação de intermitência térmica. O uso de maior temperatura (95 °C/15 min) no primeiro estágio mostrou maiores retenções quando comparado ao primeiro estágio conduzido a 80 °C.

A similaridade das retenções e o pequeno impacto do uso da intermitência na manutenção da qualidade nutricional da fruta podem estar relacionados ao fato de, no início do processo de secagem, a combinação entre temperaturas e umidades elevadas contribuir para um aumento na degradação de compostos. Os carotenoides, naturalmente protegidos no tecido vegetal íntegro, ficam expostos cada vez mais com o aquecimento, pois as membranas celulares do tecido vegetal começam a desestruturar, liberando enzimas que catalisam a oxidação dos carotenoides (RODRIGUEZ-AMAYA; KIMURA; AMAYA-FARFAN, 2008). As membranas celulares começam a sofrer danos irreversíveis a partir de 55 °C (THEBUD; SANTARIUS, 1982), o que propiciaria a liberação de enzimas.

Durante as secagens contínuas são necessárias mais de 2 horas para a superfície das amostras atingir 60 °C (Figuras 25 e 26). Devido a isso, a degradação do tecido próximo à superfície será suavizada pelas baixas temperaturas e a umidade através da amostra apresentará perfis mais suaves. Isso possibilitaria que o tecido celular perdesse umidade sem sofrer tantas injúrias, em comparação com a aplicação de intermitência.

Além disso, todos os ensaios foram comparados com base no tempo em que as amostras permaneceram a 60 °C, a partir do momento em que elas atingiram essa temperatura. Enquanto na secagem contínua as amostras sem cobertura permaneceram na temperatura de 60 °C por aproximadamente 3 horas e 20 minutos e, com cobertura, por 3

horas, nos ensaios intermitentes o período a 60 °C foi maior, correspondendo a 3 horas e 40 minutos para as secagens com o primeiro estágio conduzido a 80 °C/40 min e 4 horas e 30 minutos quando realizado a 95 °C/15 min. Portanto, esse fato também poderia influenciar a degradação de carotenoides, ainda que em menor grau que a hipótese anterior, uma vez que os tempos de permanência das amostras a 60 °C, nas secagens contínuas e nas secagens intermitentes a 80 °C/40 min, pouco diferiram entre si. Diante disso, talvez seja possível inferir que os carotenoides são mais sensíveis à oxidação do que à temperatura de 60 °C.

Portanto, os ensaios realizados utilizando a técnica de intermitência térmica, podem ter potencializado a perda de nutrientes da fruta pelas altas temperaturas empregadas no início do processo, pois, mesmo que a temperatura das amostras não tenha ultrapassado 60 °C, elas alcançaram temperaturas altas enquanto o tecido ainda continha muita água. De acordo com Kurozawa et al. (2014) e Goula et al. (2006), a maior taxa de perda de nutrientes, como vitamina C e carotenoides, ocorre no início do processo de secagem. Nesse momento a umidade do produto ainda é alta e, portanto, a fase aquosa pouco viscosa, o que facilita a difusão das substâncias no meio e, conseqüentemente, as reações de oxidação, intensificadas pela elevação da temperatura.

O fato da cobertura não ter se mostrado tão eficiente em proteger os compostos bioativos do mamão, pode estar relacionado com as altas temperaturas (60, 80 e 95 °C) utilizadas no processo de secagem. Como observado anteriormente através das curvas exibidas na Figura 28, as taxas de evaporação no início da secagem são altas, principalmente para os ensaios com aplicação de cobertura e intermitência térmica, podendo resultar na má formação da película na superfície da amostra, o que tornaria o revestimento pouco eficaz como barreira ao oxigênio. O calor excessivo ou uma taxa de evaporação muito alta durante o processo de secagem da solução filmogênica para a formação do filme, pode resultar em filmes não-coesos e limitar o seu uso (GUILBERT et al., 1986; WITTAYA, 2012). De acordo com Banker (1965), altas temperaturas podem provocar uma secagem precoce do revestimento, obtendo como resultado películas com estrutura desordenada devido a uma imobilização prematura das moléculas do polímero na estrutura do filme antes da orientação molecular. Esse efeito não é observado em secagens a baixas temperaturas, pois a evaporação lenta do solvente permite uma melhor organização das cadeiras poliméricas, formando filmes com melhores propriedades mecânicas e de barreira (ALCANTRA; RUMSEY; KROCHTA, 1998; GALINDEZ et al., 2019).

De modo geral, as retenções obtidas foram altas para todos os tratamentos avaliados. Outros estudos abordando a qualidade nutricional de mamões secos também reportam altos

conteúdos de vitaminas após o processo de secagem (GARCIA et al., 2014; CANIZARES; MAURO, 2015; REIS et al., 2018). Os teores relativamente altos encontrados no produto desidratado podem estar relacionados com a própria composição da fruta, como, por exemplo, a presença de papaína e tocoferóis. A papaína é uma importante enzima proteolítica presente no mamão e está contida no látex, líquido obtido a partir do corte dos frutos (HEWAJULIGE; DHEKNEY, 2016), o qual se distribui por todo o fruto através dos vasos laticíferos. Quando o fruto é cortado, o látex flui para a superfície dos pedaços de mamão, onde desempenharia o papel de uma barreira protetora natural contra a oxidação, durante a secagem (GARCIA et al., 2014). Goula et al. (2010) atribui a baixa degradação de compostos em cenouras à presença de α -tocoferóis. A polpa de mamão possui cerca de 0,3 mg de α -tocoferol/100 g de fruta (USDA, 2019), que poderia contribuir, durante o processo, como um antioxidante natural, protegendo as membranas celulares e prevenindo danos oxidativos aos tecidos.

5.3.7 Cor

Os parâmetros de cor L^* , a^* , b^* , C^* e h^* para os pedaços de mamão antes e após a secagem, com e sem aplicação da cobertura, bem como seus valores normalizados em relação à coloração inicial da fruta, estão exibidos na Tabela 21. Os resultados mostram que o emprego da intermitência térmica e o uso de cobertura não afetaram de maneira significativa a cor dos pedaços de mamão.

As amostras *in natura* apresentaram pequenas diferenças de cor entre os ensaios, provenientes da própria variabilidade do fruto, mas, de modo geral, a matéria-prima antes do processo apresentou claridade (L^*) moderada (44,2 – 52,7) e valores de a^* e b^* característicos da coloração laranja. Apesar das particularidades da fruta fresca, a adição de cobertura reduziu a claridade e cor vermelha ($+a^*$) e aumentou os valores de b^* (cor amarela) das amostras, sendo que essas mudanças estão associadas à própria cor da cobertura adicionada à superfície do mamão, uma vez que ela é um pouco opaca e amarelada. As amostras secas apresentaram pequeno aumento nos valores de L^* para todos os tratamentos e, ao analisar os dados normalizados, os ensaios realizados com adição de cobertura foram os que proporcionaram amostras secas ligeiramente mais claras, sendo a maior identificada para a secagem intermitente com primeiro estágio a 80 °C. Os valores de a^* sofreram uma pequena redução com o processo, sugerindo a ocorrência da degradação de compostos como o licopeno, responsável pela pigmentação vermelha na fruta. A tendência de b^* ser maior nas amostras secas, pode estar relacionada ao aumento da concentração de β -caroteno e β -criptoxantina devido à desidratação. Dentre os tratamentos, as amostras secas com aplicação

da intermitência e adição de cobertura exibiram os maiores valores para os parâmetros a^* e b^* . A secagem intermitente e a cobertura provocaram um aumento nos valores de C^* , significando que a cor laranja dos pedaços de mamão se tornou levemente mais saturada. Por fim, a tonalidade alaranjada, representada pelo hue, foi ligeiramente acentuada em todas as amostras, com o processo de desidratação.

O processo de secagem modifica a coloração do produto, principalmente devido à degradação de pigmentos e a reações de escurecimento (MASKAN, 2001; GERMER et al., 2014). Entretanto, as alterações observadas no presente estudo não foram significativas, provavelmente porque as perdas, sendo pequenas, foram compensadas pela concentração dos pigmentos devido à desidratação. Apesar de não apresentarem resultados significativos, a intermitência e a cobertura favoreceram a intensidade da cor. As amostras com cobertura, por sua vez, quando desidratadas, mostraram uma ligeira descoloração em comparação com as sem cobertura, provavelmente associada à sua própria pigmentação. No geral, a coloração alaranjada sofreu uma pequena variação positiva em todas as amostras, demonstrando que a desidratação conservou as características da cor dessa fruta.

Tabela 21 – Parâmetros L*, a*, b*, C* e h* das amostras frescas e secas, para secagens contínuas (60 °C) e intermitentes 80 °C/40 min/60 °C e 95 °C/15 min/60 °C sem e com aplicação prévia de cobertura

Ensaio*	L*		L*seca/ L* nat	a*		a*seca/ a* nat	b*		b*seca/ b* nat	Chroma*		C* seca/ C* nat	Hue*		h* seca/ h* nat
	antes	após		antes	após		antes	após		antes	após		antes	após	
1.1	49,1 ± 2,7	54,7 ± 2,1	1,11	31,4 ± 2,2	31,6 ± 3,0	1,01	36,9 ± 2,4	39,2 ± 1,6	1,04	48,5 ± 4,3	50,5 ± 1,9	1,04	50,7 ± 1,7	51,2 ± 3,3	1,01
1.2	49,3 ± 2,8	55,3 ± 2,7	1,12	33,5 ± 2,4	31,9 ± 2,4	0,95	39,0 ± 2,6	40,5 ± 2,1	1,12	51,4 ± 3,3	51,6 ± 2,1	1,00	50,8 ± 1,2	51,8 ± 2,7	1,10
M±DP			1,12±0,01^a			0,98±0,04^a			1,08±0,06^a			1,02±0,03^a			1,01±0,01^a
2.1	48,5 ± 2,6	56,3 ± 2,7	1,16	29,4 ± 1,3	28,3 ± 2,6	0,96	41,9 ± 1,4	46,2 ± 1,8	1,13	51,2 ± 1,3	54,2 ± 2,1	1,05	54,9 ± 1,6	58,5 ± 2,5	1,06
2.2	44,2 ± 3,3	55,7 ± 3,3	1,26	30,7 ± 2,4	28,8 ± 1,7	0,94	38,0 ± 1,6	43,3 ± 2,4	1,06	48,9 ± 1,9	52,0 ± 2,6	1,06	51,1 ± 2,6	56,3 ± 1,5	1,10
M±DP			1,21±0,07^a			0,95±0,02^a			1,1±0,05^a			1,06±0,00^a			1,08±0,03^a
3.1	52,3 ± 4,6	56,8 ± 2,9	1,08	31,2 ± 3,3	28,2 ± 2,5	0,90	37,1 ± 2,4	37,1 ± 3,2	0,90	48,7 ± 3,6	46,7 ± 3,6	0,96	48,4 ± 1,0	52,7 ± 2,2	1,09
3.2	48,8 ± 2,5	53,0 ± 2,8	1,08	30,3 ± 2,3	29,3 ± 2,1	0,96	41,3 ± 2,8	42,5 ± 4,6	1,03	51,3 ± 3,2	51,7 ± 4,4	1,01	53,5 ± 2,0	55,3 ± 2,6	1,03
M±DP			1,08±0,00^a			0,93±0,04^a			0,96±0,1^a			0,98±0,03^a			1,06±0,04^a
4.1	45,6 ± 2,8	57,0 ± 0,0	1,25	27,4 ± 1,7	29,4 ± 2,0	1,25	38,7 ± 2,5	44,7 ± 1,9	1,28	47,4 ± 2,5	53,6 ± 1,7	1,13	54,6 ± 1,2	56,7 ± 2,3	1,04
4.2	46,1 ± 1,1	57,4 ± 2,2	1,20	29,6 ± 1,2	29,5 ± 2,3	1,00	39,1 ± 2,2	43,5 ± 1,0	1,10	49,0 ± 2,4	52,6 ± 1,3	1,07	52,8 ± 0,7	55,9 ± 2,4	1,06
M±DP			1,22±0,03^a			1,12±0,18^a			1,19±0,13^a			1,10±0,04^a			1,05±0,01^a
5.1	48,2 ± 2,2	56,1 ± 2,9	1,16	33,1 ± 2,7	29,3 ± 2,4	0,88	41,2 ± 3,1	42,6 ± 2,8	1,07	52,8 ± 4,0	51,7 ± 3,5	0,98	51,7 ± 1,1	55,5 ± 1,2	1,07
5.2	52,7 ± 2,6	57,6 ± 2,6	1,09	30,8 ± 2,0	29,9 ± 2,9	0,97	36,5 ± 1,5	44,2 ± 1,9	1,15	47,7 ± 2,1	53,4 ± 2,5	1,12	48,6 ± 1,4	56,0 ± 2,6	1,15
M±DP			1,13±0,05^a			0,93±0,06^a			1,11±0,06^a			1,05±0,10^a			1,11±0,05^a
6.1	45,9 ± 2,1	53,3 ± 2,2	1,18	31,2 ± 1,4	29,3 ± 2,1	0,94	35,7 ± 1,5	43,1 ± 2,2	1,21	47,5 ± 1,5	52,1 ± 2,8	1,10	48,8 ± 1,6	52,1 ± 2,8	1,10
6.2	46,1 ± 1,1	55,5 ± 3,9	1,20	29,6 ± 1,2	30,4 ± 2,3	1,03	39,1 ± 2,2	46,4 ± 2,0	1,17	49,0 ± 2,4	55,5 ± 2,6	1,13	52,8 ± 0,7	56,8 ± 1,8	1,07
M±DP			1,19±0,01^a			0,98±0,06^a			1,19±0,03^a			1,11±0,02^a			1,09±0,02^a

Média ± DP. Médias com a mesma letra minúscula na mesma coluna não diferiram significativamente em $p \leq 0.05$ de acordo com o teste de Tukey.

*1.1 e 1.2 = 60 °C – S/C; 2.1 e 2.2 = 60 °C – C/C; 3.1 e 3.2 = 80 °C/40 min – S/C; 4.1 e 4.2 = 80 °C/40 min – C/C; 5.1 e 5.2 = 95 °C/15 min – S/C; 6.1 e 6.2 = 95 °C/15 min – C/C.

S/C – tratamento sem adição de cobertura; C/C – tratamento com adição de cobertura; 60 °C – secagem contínua; 80/60 °C – secagem intermitente com primeiro estágio a 80 °C e segundo estágio a 60 °C; 95/60 °C – secagem intermitente com primeiro estágio a 95 °C e segundo estágio a 60 °C.

6 CONCLUSÕES

Análises de permeabilidade ao vapor de água e propriedades mecânicas dos filmes puros à base de CMC de diferentes origens demonstraram uma leve tendência dos filmes de CMC provenientes de línter de algodão serem mais permeáveis ao vapor de água, porém, mais resistentes do que os obtidos da celulose de madeira, para um mesmo grau de substituição. CMC com menor grau de substituição produziu filmes mais resistentes, porém, mais rígidos, como demonstrado pelos módulos de Young.

Análises de potencial zeta demonstraram que diluição, pH, força iônica e razão proteína/polissacarídeo afetaram as cargas dos biopolímeros nas dispersões de SPI, de CMC e de suas misturas.

A reversão de cargas da SPI se estabeleceu entre os pHs 4 e 5, com cargas positivas abaixo desse valor, e cargas negativas, acima. As cargas da CMC permaneceram negativas em praticamente toda a faixa de pH estudada (2 a 11), apresentando pKa próximo a 2. De uma forma geral, a adição de íons de sal (20 mM) às soluções filmogênicas (puras e misturas) diminuiu a carga líquida negativa presente nas soluções, enquanto o aumento da concentração de polissacarídeo teve o efeito contrário.

O acréscimo de CMC em filmes de SPI aumentou a resistência dos mesmos, de maneira crescente com sua concentração, tanto em pH 11 quanto em pH_c, de coacervação, o que foi atribuído à formação de pontes de hidrogênio intermoleculares entre a proteína e o polissacarídeo. Maior porcentagem de deformação obtida em pH 11 provavelmente se deve à rede contínua formada pela polimerização intermolecular dessa proteína, que é favorecida em meio alcalino.

A opacidade dos filmes compostos por SPI e CMC variou em função do teor de polissacarídeo e, principalmente, em função do pH, com filmes mais opacos na condição de coacervação. Isso sugere mudanças na estrutura morfológica dos filmes, as quais foram confirmadas em micrografias superficiais dos filmes, que revelaram certa heterogeneidade pela aglomeração de partículas nos filmes em pH_c.

A concentração crescente de CMC nos filmes de SPI formados em pH 11 aumentou de forma significativa a solubilidade dos mesmos, enquanto os filmes coacervados apresentaram solubilidade muito próxima à do controle (0% CMC), o que seria esperado devido à menor disponibilidade de grupos hidrofílicos devido à coacervação e à baixa solubilidade da proteína de soja nesse pH.

As isotermas de adsorção foram bem descritas pelo modelo de GAB, cujo comportamento se assemelhou ao de isotermas do Tipo III. Efeitos do pH e da concentração de CMC nos filmes de SPI influenciaram muito pouco a capacidade de sorção dos mesmos.

Os difratogramas de raios-X dos filmes à base de SPI e CMC evidenciam a estrutura amorfa das películas, que apresentaram variações nos perfis em função do pH e da concentração de polissacarídeo. Em pH 11, as concentrações mais baixas de CMC conferiram alguma cristalinidade aos filmes, o que não ocorreu em pH de coacervação.

Em condições de coacervação (pHc) a formação de filmes em dimensões em torno de 20 cm × 20 cm mostrou-se inviável por não formar uma estrutura contínua e flexível, que apresentou rachaduras durante a secagem do solvente.

A presença de CMC na composição dos filmes de SPI formados em pH 11 diminuiu de maneira significativa a PO_2 dos mesmos, o que foi atribuído ao preenchimento, pelo polissacarídeo, dos espaços nos interstícios da rede contínua formada pela polimerização da proteína em pH alcalino, conferindo densidade e estruturação ao filme.

Os filmes em pH 11, com presença de CMC, apresentaram maior afinidade com a água e menor afinidade com o oxigênio do que o filme só de proteína, confirmando os efeitos do comportamento característico de polissacarídeos nesses filmes. A formulação contendo 0,375% de CMC, por apresentar máxima redução na PO_2 , de aproximadamente 54%, foi selecionada para aplicação como cobertura comestível, previamente à secagem de mamão em pedaços, com o intuito de minimizar reações oxidativas durante o processo.

A aplicação da cobertura como pré-tratamento à secagem, não comprometeu eficiência do processo de desidratação da fruta, devido a sua natureza altamente hidrofílica;

Maiores coeficientes de difusão efetivos e elevadas taxas de evaporação no início da secagem com aplicação de intermitência contribuíram para diminuir o tempo de operação e o consumo de energia. A secagem intermitente com primeiro estágio realizado a 80 °C reduziu o tempo total em 70 minutos e o consumo energético em 17%, em relação às secagens contínuas.

Em termos nutricionais e físicos, devido à concentração de pigmentos durante o processo, a cor do mamão foi levemente alterada e intensificada pela aplicação da intermitência e da cobertura. Por outro lado, a degradação do licopeno tendeu a ser maior para as secagens de amostras sem revestimento e com aplicação de intermitência térmica, podendo estar relacionados ao fato de, no início do processo de secagem, a combinação entre temperaturas e umidades elevadas contribuir para um aumento na degradação do composto.

De maneira geral, o emprego de coberturas comestíveis, mesmo que de forma pouco significativa, contribuiu para a manutenção da qualidade do produto. Apesar de mostrar resultados promissores em termos energéticos, as duas configurações de intermitência térmica causaram maior degradação de licopeno do que as secagens contínuas. Diante da complexidade de fatores envolvidos na degradação de substâncias, que possivelmente se deve à combinação da temperatura, tempo, teor de água do alimento e desestruturação do tecido celular, é recomendável estudar de forma mais detalhada a aplicação da intermitência térmica em alimentos, principalmente através da coleta desses dados ao longo das diferentes etapas da secagem.

REFERÊNCIAS

- ABUGOCH, L. E.; TAPIA, C.; VILLAMÁN, M. C.; PEDRAM-YASDANI, M.; DÍAS-DOSQUE, M. Characterization of quinoa protein-chitosan blend edible films. **Food Hydrocolloids**, v. 25, p. 879-886, 2011.
- AFTHAN, E.; RUVO, A; BROWN, W. Glass transition temperatures of oligosaccharides. **Polymer**, v. 4, p. 329-330, 1973.
- AKHTAR, H. M. S.; HAMED, Y. S.; ABDIN, M.; CHEN, G.; WAN, P.; ZENG, X. Production and characterization of CMC-based antioxidant and antimicrobial films enriched with chickpea hull polysaccharides. **International Journal of Biological Macromolecules**, 2018. doi:10.1016/j.ijbiomac.2018.06.090
- ALCANTRA, C. R.; RUMSEY, T. R. KROCHTA, J. M. Drying rate on the properties of whey protein films. **Journal of Food Process**, v. 21, p. 387-405, 1998.
- ALFTHAN, E.; RUVO, A.; BROWN, W. Glass transition temperature of oligosaccharides. **Polymer**, v. 14, p 329-330, 1973.
- AL-HASSAN, A. A.; NORZIAH, M. H. Starch-gelatin edible films: Water vapor permeability and mechanical properties as affected by plasticizers. **Food Hydrocolloids**, v. 26, p. 108-117, 2012.
- ALI, H. E. ATTA, A. SENNA, M. M. Physico-chemical properties of carboxymethyl cellulose (CMC)/nanosized titanium oxide (TiO₂) gamma irradiated composite. **Arab Journal of Nuclear Science and Applications**, v. 48, n. 4, p. 44-52, 2015.
- ALIBAS, I. Determination of drying parameters, ascorbic acid contents and color characteristics of nettle leaves during microwave, air and combined microwave-airdrying. **Journal of Food Process Engineering**, v. 33, p. 213–233, 2010.
- ALLEONI, L. R. F.; CAMARGO, O. A. Modelos de dupla camada difusa de Gouy-Chapman e Stern aplicados a latossolos ácidos paulistas. **Scientia Agricola**, v. 51, n. 2, 315-320, 1994.
- AMADO, L. R. **Estudo do efeito de cobertura comestível e secagem intermitente sobre a qualidade de manga desidratada**. 172 p. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) – UNESP, São José do Rio Preto, 2017.
- ANTONOVA, I.; MALLIKARJUNAN, P.; CHINNAN, M. S. Protein-based edible coatings for fried food. *In*: GENNADIOS, A (Ed.). **Protein-based films and coatings**. Boca Raton: CRC Press, 2002. p. 517-525.
- AOAC. Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists. *In*: W. Horwitz (Ed.), Method 926.12 (Chapter 33, pp. 5). Arlington: A.O.A.C, 1995.
- ASTM INTERNATIONAL. ASTM D882-12, **Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheet**, West Conshohocken, PA, 2012.
- ASTM INTERNATIONAL. ASTM E96-95: **Standard test methods of water vapor transmission of materials**. *In*: Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1995.
- ASTM INTERNATIONAL. ASTM F 1927-14: **Standard test method for determination of oxygen gas transmission rate, permeability and permeance at controlled relative humidity through barrier materials using a coulometric detector**. Philadelphia, 2014.

- AYDE, T. P.; WELLER, C.; TESTIN, R. F. Mechanical and barrier properties of edible corn and wheat protein films. **Biological Systems Engineering**, v. 34, n. 1, p. 207-211, 1991.
- AYRANCI, 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 foods. **Food Chemistry**, v. 80, p. 423-431, 2003.
- AZEREDO, H. M. C.; ROSA, M. F.; FILHO, M. S. M.; WALDRON, K. W. The use of biomass for packaging films and coatings. In: WALDRON, K. (ed). **Advances in Biorefineries**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2014. p. 819-874.
- AZEREDO, H. M. C.; WALDRON, K. W. Crosslinking in polysaccharide and protein films and coatings for food contact - A review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 52, p. 109-122, 2016.
- BAKER, R. A.; BALDWIN, E. A.; NISPEROS-CARRIEDO, M. O. Edible coatings and films for processed foods. In **Edible Coatings and Films to Improve Food Quality**, Edited by Krochta, J.M.; Baldwin, E.A., Nisperos-Carriedo, M. Chapter 4, pp 89-120. Lancaster: Technomic Publishing Co, 1994.
- BALLESTEROS, L. F.; CERQUEIRA, M. A.; TEIXEIRA, J. A.; MUSSATTO, S. I. Production and physicochemical properties of carboxymethyl cellulose films enriched with spent coffee grounds polysaccharides. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 106, p. 647-655, 2018.
- BANKER, G. S. Film Coating Theory and Practice. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 55, n. 1, 1965.
- BARAYA, N. S.; GOL, N. B.; RAO, T. V. G. Influence of polysaccharide-based edible coatings on the shelf life and nutritional quality of tomato fruit. **Food – Global Science Book**, v. 6, p. 22-27, 2012.
- BARBOSA-CANOVAS, G. V.; VEGA-MERCADO, H. **Dehydration of Foods**. Washington: Chapman & Hall, 1996.
- BARRAGÁN-IGLESIAS, J.; MÉNDEZ-LAGUNAS, L. L.; RODRÍGUEZ-RAMÍREZ, J. Ripeness indexes and physicochemical changes of papaya (*Carica papaya* L. cv. Maradol) during ripening on-tree. **Scientia Horticulturae**, v. 136, p. 272-278, 2018.
- BASIAK, E.; LENART, A.; DEBEAUFORT, F. Effect of starch type on the physicochemical properties of edible films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 98, p. 348-353, 2017.
- BISWAL, D. R.; SINGH, R. P. Characterisation of carboxymethyl cellulose and polyacrylamide graft copolymer. **Carbohydrate Polymers**, v. 57, p. 379-381, 2004.
- BHATTACHARJEE, S. DLS and zeta potential – What they are and what they are not?. **Journal of Controlled Release**, v. 235, p. 337-351, 2016.
- BHATTACHARYA, D.; KANDEEPAN, G. Selection of biopolymers to develop a biodegradable and edible film for packaging of luncheon chicken meat slices. **Agricultural Research Communication Centre**, v. 36, n. 1, p. 67-71, 2017.
- BRAGA, A. H. F. **Elaboração e caracterização de filmes coacervados à base de gelatina/quitosana, gelatina/pectina e gelatina/goma arábica**. 244 p. 2013. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – UNICAMP, Campinas, 2013.
- BRANDELERO, R. P. H.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. E. The effect of surfactant Tween 80 on the hydrophilicity, water vapor permeation, and the mechanical

properties of cassava starch and poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) blend films. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, p. 1102–1109, 2010.

BRANDENBURG, A. H.; WELLER, C. L.; TESTIN, R. F. Edible Films and Coatings from Soy Protein. **Journal of Food Science**, v. 58, n. 5, p. 1085-1089, 1993.

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

BRUNAUER, S., DEMING, L.S., DEMING, W.E., TELLER, E. On theory of the van der Waals adsorption of glass. **Journal of the American Chemistry Society**, v. 62, p. 1723–1732, 1940.

CALVACHE, J. N.; CUETO, M.; FARRONI, A.; PLA, M. DE E.; GERSCHENSON, L. N. Antioxidant characterization of new dietary fiber concentrates from papaya pulp and peel (*Carica papaya* L.). **Journal of Functional Foods**, v. 27, p. 319–328, 2016.

CANIZARES, D.; MAURO, M. A. Enhancement of Quality and Stability of Dried Papaya by Pectin-Based Coatings as Air-Drying Pretreatment. **Food Bioprocess Technology**, p. 1187–1197, 2015.

CAO, N.; FU, Y.; HE, J. Preparation and physical properties of soy protein isolate and gelatin composite films. **Food Hydrocolloids**, v. 21, p.1153-62, 2007.

CARASCHI, J. C.; CAMPANA FILHO, S. P. Influência do grau de substituição e da distribuição de substituintes sobre as propriedades de equilíbrio de carboximetilcelulose em solução aquosa. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 70-77, p. 1999.

CARPINETI, L.; MARTINEZ, M. J.; PILOSOF, A. M.; PÉREZ, O. E. β -lactoglobulin-carboxymethylcellulose core-shell microparticles: construction, characterization and isolation. **Journal of Food Engineering**, v. 131, p. 65-74, 2014.

CERRUTTI, B. M.; FROLLINI, E. Carboximetilcelulose como agente de estabilização de suspensões cerâmicas. *In*: Congresso Brasileiro de Polímeros, 10, 2009, Foz do Iguaçu. **Anais do Congresso Brasileiro de Polímeros**, Foz do Iguaçu: Abpol, 2009.

CERRUTTI, B.M.; ZAMBON, M.; MEGIATTO Jr, J.D.; FROLLINI, E. Synthesis of carboxymethylcelluloses with different degrees of substitution and their performance as renewable stabilizing agents for aqueous ceramic suspensions. **Industrial Crops & Products**, v. 107, p. 54-62, 2017.

CHEN, J.; CHEN, X.; ZHU, Q.; CHEN, F.; ZHAO, X.; AO, Q. Determination of the domain structure of the 7S and 11S globulins from soy proteins by XRD and FTIR. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 93, p. 1687-1691, 2012.

CHEN, P.; ZHANG, L. New evidences of glass transitions and microstructures of soy protein plasticized with glycerol. **Macromolecular Bioscience**, v. 5, p. 237-245, 2005.

CHEN, W.; YU, H.; LIU, Y.; HAI, Y.; ZHANG, M.; CHEN, P. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from four plant cellulose fibers using a chemical-ultrasonic process. **Celulose**, v. 18, p. 433-442, 2011.

CHIELLE, D. P.; BERTUOL, D. A.; MEILLI, L.; TANABE, E. H.; DOTTO, G. L. Convective drying of papaya seeds (*Carica papaya* L.) and optimization of oil extration. **Industrial Crops and Products**, v. 85, p. 221-228, 2016.

- CHO, S. Y.; LEE, S. Y.; RHEE, C. Edible oxygen barrier bilayer film pouches from corn zein and soy protein isolate for olive oil packaging. **LWT – Food Science and Technology**, v. 43, p. 1234-1239, 2010.
- CIANNAMEA, E. M.; STEFANI, P. M.; ROXANA, P. M.; RUSECKAITE, R. A. Physical and mechanical properties of compression molded and solution casting soybean protein concentrate based films. **Food Hydrocolloids**, v. 38, p. 193-204, 2014.
- COFFEY, D. G.; BELL, A.; HENDERSON, A. Cellulose and cellulose derivatives. *In*: STEPHEN, A. M (Ed). **Food polysaccharides and their applications**. Nova York: Mercel Dekker, 1995. p. 123-153.
- COLES, R.; McDOWELL, D.; KIRWAN, M. J. **Food packaging technology**. Oxford: CRC Press, 2003, p. 349.
- COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB). **Acompanhamento da safra brasileira de grãos (Agosto 2018)**. Brasília: CONAB, n. 11, v. 5., 2018.
- CUQ, B.; GONTARD, N.; CUQ, J. L.; GUILBERT, S. Rheological Model for the Mechanical Properties of Myofibrillar Protein-Based Films. **Journal Agriculture Food Chemical**, v. 44, p. 1116-1122, 1996.
- DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L. **Química de alimentos de Fennema**. 5 ed. Porto Alegre: Artmed Editora LTDA, 2019.
- DAVIES, R. O.; JONES, G. O. Thermodynamic and kinetic properties of glasses. **Advances in Physics**, v. 2, n. 7, p. 370–410, 1953.
- De KRUIF, C.G.; TUINIER, R. Polysaccharide protein interactions. **Food Hydrocolloids**, 15, 555-563, 2001.
- DELGADO, A. V.; GONZÁLEZ-CABALLERO, F.; HUNTER, R. J.; KOOPAL, L. K.; LYKLEMA, J. Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 309, p. 194-224, 2007.
- DENAVI, G.; TAPIA-BLÁCIDO, D. R.; AÑON, M. C.; SOBRAL, P. J. A.; MAURI, A. N.; MENEGALLI, F. C. Effects of drying conditions on some physical properties of soy protein films. **Journal of Food Engineering**, v. 90, p. 341-349, 2009.
- DHALL, R. K. Advances in edible coatings for fresh fruits and vegetables: a review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 53, p. 435-450, 2013.
- DUAN, J.; WU, R.; STRIK, B. C.; ZHAO, Y. Effect of edible coatings on the quality of fresh blueberries (Duke and Elliott) under commercial storage conditions. **Postharvest Biology and Technology**, v. 59, p. 71–79, 2011.
- DUHORANIMANA, E.; KARANGWA, E.; LAI, L.; XU, X.; YU, J.; XIA, S.; ZHANG, X.; MUHOZA, B.; HABINSHUTI, I. Effect of sodium carboxymethyl cellulose on complex coacervates formation with gelatin: Coacervates characterization, stabilization and formation mechanism. **Food Hydrocolloids**, v. 69, 2017, p. 111-120.
- EBRAHIMI, B.; MOHAMMADI, R.; ROUHI, M.; MORTAZAVIAN, A. M.; SHOJAEI-ALIABADI, S.; KOUSHKI, R. M. Survival of probiotic bacteria in carboxymethyl cellulose-based edible film and assessment of quality parameters. **LWT – Food Science and Technology**, v. 87, p. 54-60, 2018.
- EGHBAL, N.; YARMAND, M. S.; MOUSAVI, M.; DEGRAEVE, P.; OULAHAL, N.; GHARSALLAOUI, A. Complex coacervation for the development of composite edible films

based on LM pectin and sodium caseinate. **Carbohydrate Polymers**, v. 151, p. 947-956, 2016.

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA). **A cultura do mamão**. 3ª ed. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, v. 65, p. 11-119, 2009.

ESPITIA, P. J. P.; DU, Wen-Xian.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; SOARES, N. F. F. S.; McHUG, T. H. Edible films from pectin: Physical-mechanical and antimicrobial properties - A review. **Food Hydrocolloids**, v. 35, p. 287-296.

FAINBERG, E. Z.; MIKHAILOV, N. V. Temperature dependence of the specific heat of cellulose fibres. **Polymer Science U.S.S.R.**, v. 9, p. 1030-1038, 1967.

FAKHOURI, F. M.; MARTELLI, S. M.; CAON, T.; VELASCO, J. I.; MEL, L. H. I. Edible films and coatings based on starch/gelatin: Film properties and effect of coatings on quality of refrigerated Red Crimson grapes. **Postharvest Biology and Technology**, v.109, p. 57-64, 2015.

FALGUERA, V.; PABLO, J. Q.; JIMENEZ, A.; MIÑOS, J. A.; ILBARZ, A. Edible films and coating: Structures, active functions and trends in their use. **Trends in Food Science & Technology**, v. 22, p. 292-303, 2011.

FAOSTAT. Production quantities of Cotton lint by country. Disponível em: <<http://faostat.fao.org/>>. Acesso em: 01 agosto. 2018.

FERRARI, C. C.; SARANTÓPOULOS, C. I. G.; CARMELLO-GUERREIRO, S. M.; HUBINGER, M. D. Effect of Osmotic Dehydration and Pectin Edible Coatings on Quality and Shelf Life of Fresh-Cut Melon. **Food Bioprocess Technology**, p. 80-91, 2013.

FAKHOURI, F. M.; MARTELLI, S. M.; CAON, T.; VELASCO, J. I.; MEI, L. H. I. Edible films and coatings based on starch/gelatin: Film properties and effect of coatings on quality of refrigerated Red Crimson grapes. **Postharvest Biology and Technology**, v. 109, p. 57-64, 2015.

FIJAN, R.; BASILE, M.; SOSTAR-TURK, S.; ZAGAR, E.; ZIGON, M.; LAPASIN, R. A study of rheological and molecular weight properties of recycled polysaccharides used as thickeners in textile printing. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, p. 8-16, 2008.

FILIPPIN, A. P.; FILHO, L. M.; FADEL, V.; MAURO, M. A. Thermal intermittent drying of apples and its effects on energy consumption. **Drying Technology**, 2018. doi: 10.1080/07373937.2017.1421549

FLORES, S.; FAMÁ, L.; ROJAS, A. M.; GOYANES, S.; GERSCHENSON, L. Physical properties of tapioca-starch edible films: Influence of filmmaking and potassium sorbate. **Food Research International**, v. 40, p. 257-265, 2007.

FOUST, A. S. et al. **Princípios das Operações Unitárias**. 2. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

GALINDEZ, A.; DAZA, L. D.; HOMEZ-JARA, A.; EIM, V. S.; VÁQUIO, H. A. Characterization of ulluco starch and its potential for use in edible films prepared at low drying temperature. **Carbohydrate Polymers**, v. 215, p. 143-150, 2019.

GALUS, S.; LENART, A. Development and characterization of composite edible films based on sodium alginate and pectin. **Journal of Food Engineering**, v. 115, p. 459-465, 2013.

GALUS, S.; MATHIEU, H.; LENART, A.; DEBEAUFORT, F. Effect of modified starch or maltodextrin incorporation on the barrier and mechanical properties, moisture sensitivity and

appearance of soy protein isolate-based edible films. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 16, p. 148-154, 2012.

GARCIA, C. C.; CAETANO, L. C.; SILVA, K. S.; MAURO, M. A. Influence of edible coating on the drying and quality of papaya (*Carica papaya*). **Food and Bioprocess Technology**, v.7, p. 2828–2839, 2014.

GEANKOPLIS, C. J. **Procesos de transporte y operaciones unitarias**. 3^a ed. México: Compañía Editorial Continental, S. A. de C. V. México, 1998.

GENNADIOS, A.; BRANDENBURG, A. H.; WELLER, C. L.; TESTIN, R. Effect of pH on properties of wheat gluten and soy protein isolate films. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 41, p. 1835-1839, 1993.

GERMER, S. P. M.; FERRARI, C. C.; LANCHA, J. P.; BERBARI, S. A. G.; CARMELLO-GUERREIRO, S. M.; RUFFO, C. R. G. Influence of processing additives on the quality and stability of dried papaya obtained by osmotic dehydration and conventional air drying. **Drying Technology**, v. 32, p. 1956-1969, 2014.

GOL, N. B.; PATEL, P. R.; RAO, T. V. R. Improvement of quality and shelf-life of strawberries with edible coatings enriched with chitosan. **Postharvest Biology and Technology**, v. 85, p. 185-195, 2013.

GONG, J.; LI, J.; XU, J.; XIANG, Z.; MO, L. Research on cellulose nanocrystals produced from cellulose sources with various polymorphs. **The Royal Society of Chemistry**, v. 7, p. 33486-33493, 2017.

GONTARD, N.; THIBAUT, R.; CUQ, B.; GUILBERT, S. Influence of relative humidity and film composition on oxygen. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, v. 44, 1064-1069, 1996.

GOULA, A. M.; ADAMOPOULOS, K. G. Kinetic models of β -carotene degradation during air drying of carrots. **Drying Technology**, v. 28, p. 752-761, 2010.

GOULA, A. M.; ADAMOPOULOS, K. G.; CHATZITAKIS, P. C.; NIKAS, V. A. Prediction of lycopene degradation during a drying process of tomato pulp. **Journal of Food Engineering**, v. 74, p. 37-46, 2006.

GOUNGA, M. E.; XU, Shi-Ying.; WANG, Z. Whey protein isolate-based edible films as affected by protein concentration, glycerol ratio and pullulan addition in film formation. **Journal of Food Engineering**, v. 83, p. 521-530, 2007.

GUERRERO, P.; GARRIDO, T.; LECETA, I.; De La CABA, K. Films based on proteins and polysaccharides: Preparation and physical–chemical characterization. **European Polymer Journal**, 2013. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2013.08.014

GUILBERT, S. Technology and application of edible protective films. *In*: MATHOLOUTHI, M. (Ed.). **Food packaging and preservation, Theory and Practice**. London: Elsevier Applied Science Publishing, 1986. p. 371-394.

GUILBERT, S.; GONTARD, N.; CUQ, B. Technology and applications of edible protective films. **Packaging Technology and Science**, v. 8, p. 339-346, 1995.

HAN, J.; SHIN, So-Hyang.; PARK, Ki-Moon.; KIM, K. M. Characterization of physical, mechanical, and antioxidant properties of soy protein-based bioplastic films containing carboxymethylcellulose and catechin. **Food Science and Biotechnology**, v. 24, n. 3, p. 939-945, 2015.

- HAN, J.H.; GENNADIOS, A. Edible films and coatings: A review. *In: HAN, J.H (Ed). Innovations in Food Packaging*. Elsevier: San Diego, 2005. p. 239–262.
- HARNKARNSUJARIT, N. Glass-transition and non-equilibrium states of edible films and barriers. *In: BHANDARI, B.; ROOS, Y. (Ed.). Non-Equilibrium States and Glass Transitions in Foods: Processing Effects and Product-Specific Implications*. Amsterdam: Woodhead Publishing/Elsevier, 2017. p. 349-377.
- HEINZE, T. Carboxymethyl ethers of cellulose and starch – A review. **Химия растительного сырья (Chemistry of plant raw materials)**, n. 3, p. 13-29, 2005.
- HERNANDEZ-IZQUIERDO, V.M.; KROCHTA, J.M. Thermoplastic Processing of Proteins for Film Formation—A Review. **Journal of Food Science**, v. 73, n. 2, R30-R39, 2008.
- HERNÁNDEZ, Y.; LOBO, M. G.; GONZÁLEZ, M. Determination of vitamin C in tropical fruits: A comparative evaluation of methods. **Food Chemistry**, v. 96, p. 654-664, 2006.
- HEWAJULIGE, I. G. N.; DHEKNEY, S. A. Papayas. *In: CABALLERO, B.; FINGLAS, P. M.; TOLDRÁ, F. (Eds). Encyclopedia of Food and Health*. Oxford: Academic Press, 2016. p. 209-212.
- HO, F. F. L.; KLOSIEWL CZ, D. W. Proton nuclear magnetic resonance spectrometry for determination of substituents and their distribution in carboxymethylcellulose. **Analytical Chemistry**, v. 52, n. 6, 1980.
- HUNTER, R. J. **Zeta potential in colloid science: principles and applications**. Londres: Academic Press Limited, 1981.
- HUO, P.; NI, S.; HOU, P.; XUN, Z.; LIU, Y.; GU, J. A crosslinked soybean protein isolate gel polymer electrolyte based on neutral aqueous electrolyte for a high-energy-density supercapacitor. **Polymers**, v. 11, p. 1-13, 2019.
- IKRAM, E. H. K.; STANLEY, R.; NETZEL, M.; FANNING, K. Phytochemicals of papaya and its traditional health and culinary uses – A review. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 14, p. 201-211, 2015.
- IOELOVICH, M. **Cellulose nanostructured natural polymer**. 2014. 74 p. Monography – Lambert Academic Publishing, Saarbrücken, Germany, 2014.
- IOELOVICH, M. Y. Models of supramolecular structure and properties of cellulose. **Journal of Polymer Science Part A**, v. 58, p. 925-943, 2016.
- IOELOVICH, M.; KAIMIN, I. Study of transition temperatures of cellulose in liquid systems. **Journal High-Molecular Compounds**, v. 21, n. 8, p. 621-625, 1979.
- JANGAM, S. V.; MUJUMDAR, A. S.; ADHIKARI, B. Drying: Physical and structural changes. *In: CABALLERO, B.; FINGLAS, P. M.; TOLDRÁ, F. (Eds). Encyclopedia of Food and Health*. Oxford: Academic Press, p. 446-455, 2016.
- JARAMILLO, D. P.; ROBERTS, R. F.; COUPLAND, J. N. Effect of pH on the properties of soy protein-pectin complexes. **Food Research International**, v. 44, p. 911-916, 2011.
- JENSEN, A.; LIM, L. T.; BARBUT, S.; MARCONE, M. Development and characterization of soy protein films incorporated with cellulose fibers using a hot surface casting technique. **LWT – Food Science and Technology**, v. 60, p. 162-170, 2015.
- JERÔNIMO, C. E. M. Desidratação de rodela s de cenouras: avaliação dos pré-tratamentos na cinética de secagem e na qualidade do material produzido. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v. 8, n. 5, p. 9–17, 2013.

- JIMENEZ, A. FABRA, M. J. TALENS, P. CHIRALT, A. Edible and Biodegradable Starch Films: A Review. **Food Bioprocess Technology**, v. 5, p. 2058-2076, 2012.
- JINDAL, N.; KHATTAR, J. S. Microbial Polysaccharides in Food Industry. *In*: GRUMEZESCU, A. M.; HOLBAN, A. M. (Eds.). **Biopolymers for Food Design**. Londres: Academic Press, 2018. p. 95-123.
- JOHN, A.; YANG, J.; LIU, J.; JIANG, Y.; YANG, B.; The structure changes of water-soluble polysaccharides in papaya during ripening. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 115, p. 152-156, 2018.
- JUNCU, G.; STOICA-GUZUN, A.; STROESCU, M.; ISOPENCU, G.; JUNGA, S. I. Drug release kinetics from carboxymethylcellulose-bacterial cellulose composite films. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 510, p. 485-492, 2016.
- KAIMIN, L. K.; IOELOVICH, M. Ya. Effect of moisture content on transition temperature of cellulose. **High-Molecular Compounds**, v. 15, p. 764-766, 1973.
- KHALESI, H.; EMADZADEH, B.; KADKHODAEI, R.; FANG, Y. Whey protein isolate-Persian gum interaction at neutral pH. **Food Hydrocolloids**, v. 59, p. 45-49, 2016.
- KANMANI, P. K.; LIM, S. T. Development and characterization of novel probiotic-residing pullulan/starch edible films. **Food Chemistry**, v. 141, p. 1041-1049, 2013.
- KARUNASENA, H. C. P.; HESAMI, P.; SENADEERA, W.; GU, Y. T.; BROWN, R. J.; OLOYEDE, A. Electron microscopic study of microstructure of gala apples during hot air drying. **Drying Technology: An International Journal**, v. 32, n.4, p. 455-468, 2014.
- KÄSTNER, U.; HOFFMANN, H.; DÖNGES, R.; HILBIG, J. Structure and solution properties of sodium carboxymethyl cellulose. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 123, p. 307-328, 1997.
- KEERATI-U-RAI, M.; CARREDIG, M.; Effect of dynamic high-pressure homogenization on the aggregation state of soy protein. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 2009.
- KHANZADI, M.; JAFARI, S. M.; MIRZAEI, H.; CHEGINI, F. K.; MAGHSOUDLOU, Y.; DEHNAD, D. Physical and mechanical properties in biodegradable films of whey protein concentrate-pullulan by application of beeswax. **Carbohydrate Polymers**, v. 119, 24-49, 2015.
- KITABATAKE, N.; TAHARA, M.; DOI, E. Denaturation temperature of soy protein under low moisture conditions. **Agricultural and Biological Chemistry**, v. 53, p. 1201-1202, 1989.
- KOKOSZKA, S.; DEBEAUFORT, F.; HAMBLETON, A.; LENART, A.; VOILLEY, A. Protein and glycerol contents affect physico-chemical properties of soy protein isolate-based edible films. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 11, p. 503-510, 2010.
- KOKOSZKA, S.; DEBEAUFORT, F.; LENART, A.; VOILLEY, A. Water vapour permeability, thermal and wetting properties of whey protein isolate based edible films. **International Dairy Journal**, v. 20, p. 53-60, 2010.
- KOUPANTSIS, T.; PAVILIDOU, E.; PARASKEVOPOULOU, A. Flavour encapsulation in milk proteins – CMC coacervate-type complexes. **Food Hydrocolloids**, v. 37, p. 134-142, 2014.

KOWALSKI, S. J.; SZADZINSKA, J. Convective-intermittent drying of cherries preceded by ultrasonic assisted osmotic dehydration. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 82, p. 65-70, 2014.

KOWALSKI, S. J.; SZADZINSKA, J.; LECHTANSKA. Non-stationary drying of carrot: Effect on product quality. **Journal of Food Engineering**, v. 118, p. 393-399, 2013.

KROCHTA, J.M. Protein as raw materials for films and coatings: Definitions, current status, and opportunities. *In*: GENNADIOS, A. (Ed). **Protein based Films and Coatings**. Boca Raton: CRC Press, 2002. p. 1-32.

KROCHTA, J. M. & JOHNSTON, C. M. Edible and biodegradable polymer films: challenges and opportunities. **Food Technology**, v. 51, n. 2, 1997.

KUMAR, C.; KARIM, M. A.; JOARDDER, M. U. H. Intermittent drying of food products: A critical review. **Journal of Food Engineering**, v. 121, p. 48–57, 2014.

KUROZAWA, L. E.; TERNG, I.; HUBINGER, M. D.; PARK, K. J. Ascorbic acid degradation of papaya during drying: Effect of process conditions and glass transition phenomenon. **Journal of Food Engineering**, v. 123, p. 157-164, 2004.

LABUZA, T. P.; ALTUNAKAR, L. Water activity prediction and moisture sorption isotherms. *In*: BARBOSA-CÁNOVAS, G. V.; FONTANA, A. J.; SCHMIDT, S. J.; LABUZA, T. P. **Water Activity in Foods**. Danvers: Blackwell Publishing, 2008. p. 109-154.

LABUZA, T.P. Oxidative changes in foods at low and intermediate moisture levels. *In*: DUCKWORTH, R.B. (Ed.). **Water Relations of Foods**. New York: Academic Press, 1975. p. 455–474.

LAGO-VANZELA, E. S.; NASCIMENTO, P.; FONTES, E. A. F.; MAURO, M. A.; KIMURA, M. Edible coatings from native and modified starches retain carotenoids in pumpkin during drying. **LWT - Food Science and Technology**, v. 50, p. 420–425, 2013.

LAM, M.; PAULSEN, P.; CORREDIG, M. Interactions of soy protein fractions with high-methoxyl pectin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, p. 4726-4735, 2008.

LAKSHMI, D. S.; TRIVEDI, N.; REDDY, C. R. K. Synthesis and characterization of seaweed cellulose derived carboxymethyl cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 1604-1610, 2017.

LENGOWSKI, E. C.; MUNIZ, G. I. B.; NISGOSKI, S.; MAGALHÃES, W. L. E. Avaliação de métodos de obtenção de celulose com diferentes graus de cristalinidade. **Scientia Forestalis**, v. 41, n. 98, p. 185-194, 2013.

LI, W.; SUN, B.; WU, P. Study on hydrogen bonds of carboxymethyl cellulose sodium film with two-dimensional correlation infrared spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, v. 78, n. 3, p. 454–461, 2009.

LI, X.; ZHU, X.; MAO, J. Isolation and characterization of ethylene response factor family genes during development, ethylene regulation and stress treatments in papaya fruit. **Plant Physiology and Biochemistry**, v. 70, p. 81–92, 2013.

LI, Y.; YOKOYAMA, W.; WU, J.; MA, J.; ZHONG, F. Properties of edible films based on pullulan–chitosan blended film-forming solutions at different pH. **Royal Society of Chemistry**, v. 5, p. 105844-105850, 2015.

- LI, Z.; WANG, Y.; PEI, Y.; XIONG, W.; XU, W.; LI, B.; LI, J. Effect of substitution degree on carboxymethylcellulose interaction with lysozyme. **Food Hydrocolloids**, v. 62, p. 222-229, 2017.
- ŁOJEWSKA, J.; MIŚKOWIEC, P.; ŁOJEWSKI, T.; PRONIEWICZ, L. M. Cellulose oxidative and hydrolytic degradation: In situ FTIR approach. **Polymer Degradation and Stability**, v. 88, n. 3, p. 512–520, 2005.
- LOMAURO, C. J., BAKSHI, A. S., LABUZA, T. P. Evaluation of food moisture sorption isotherm equations. Part I: fruit, vegetables and meat products. **Lebensmittel- Wissenschaft und Technologie**, v. 18, n. 2, p. 111-117, 1985.
- LU, Y.; WENG, L.; CAO, X. Biocomposites of plasticized starch reinforced with cellulose crystallites from cottonseed linter. **Macromolecular Bioscience**, v. 5, p. 1101-1107, 2005.
- MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. **Journal of Food Engineering**, v. 75, p. 453-460, 2006.
- MALI, S. GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 1, p. 137-156, 2010.
- MALMIRI, J. H.; OSMAN, A.; TAN, C. P.; RAHMAN, A. R. Evaluation of effectiveness of three cellulose derivative-based edible coatings on changes of physico-chemical characteristics of 'Berangan' banana (*Musa sapientum* cv. Berangan) during storage at ambient conditions. **International Food Research Journal**, v. 18, n. 4, p. 1381-1386, 2011.
- MALVERN INSTRUMENTS WORLDWIDE. **Concentration limits for zeta potential measurements in the Zetasizer Nano**. Worcestershire: Malvern Instruments Limited, 2017.
- MANABE, Sei-ichi.; IWATA, M.; KAMIDE, K. Dynamic mechanical absorptions observed for regenerated cellulose solids in the temperature range from 280 to 600 K. **Polymer Journal**, v. 18, p. 1-14, 1986.
- MARTELLI, S. M.; MOTTA, C.; CAON, T.; ALBERTON, J.; BELLETTINI, I. C.; PRADO, A. C. P.; BARRETO, P. L. M.; SOLDI, V. Edible carboxymethyl cellulose films containing natural antioxidant and surfactants: a-tocopherol stability, in vitro release and film properties. **LWT – Food Science and Technology**, v. 77, p. 21-29, 2017.
- MASKAN, M. Drying, shrinkage and rehydration characteristics of kiwifruits during hot air and microwave drying. **Journal of Food Engineering**, v. 48, p. 177–182, 2001.
- MATALANIS, A.; JONES, O. G.; McCLEMENTS, D. J. Structured biopolymer-based delivery systems for encapsulation, protection, and release of lipophilic compounds. **Food Hydrocolloids**, v. 25, p. 1865-1880, 2011.
- MAURI, A. N.; AÑON, M. C. Effect of solution pH on solubility and some structural properties of soybean protein isolate films. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 86, p. 1064-1072, 2006.
- MCHUGH, T. H. Protein-lipid interactions in edible films and coatings. **Nahrung**, v. 44, p. 148-151, 2000.
- MILLER, K. S.; KROCHTA, J. M. Oxygen and aroma barrier properties of edible films: a review. **Trends in Food Science and Technology**, v. 8, 1997.
- MO, X.; SUN, X. Plasticization of soy protein polymer by polyol-based plasticizers. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 79, p. 197-202, 2002.

- MOHAMMADI, H.; KAMKAR, A.; MISAGHI, A. Nanocomposite films based on CMC, okra mucilage and ZnO nanoparticles: Physico mechanical and antibacterial properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 181, p. 351-357, 2018.
- MOLINA FILHO, L. **Influência de variáveis de processo sobre a cinética de secagem de abóbora (*Cucurbita moschata*)**. 2011. 137 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2011.
- MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. F.; FILHO, M. M. S.; NASCIMENTO, L. D.; NASCIMENTO, D. M.; CASSALES, A. R. Extraction and characterization of nanocellulose structures from raw cotton linter. **Carbohydrate Polymers**, v. 91, p. 229-235, 2013.
- MORALES, A.; KOKINI, J. L. Glass transition of soy globulins using differential scanning calorimetry and mechanical spectrometry. **Biotechnology Progress**, v. 13, p. 624-629, 1997.
- MUJUMDAR, A. S. Research and Development in Drying: Recent Trends and Future Prospects. **Drying Technology**, v.22, p. 1-26, 2004.
- MUJUMDAR, A. S.; LAW, C. L. Drying technology: Trends and applications in postharvest processing. **Food and Bioprocess Technology**, v.3, p. 843-852, 2010.
- NIETO, M. B. Structure and function of polysaccharide gum-based edible films and coatings. *In*: EMBUSCADO, M. E.; HUBER, C. K. (Eds). **Edible films and coatings for food applications**. Nova York: Springer, 2009. p. 77.
- NISHINARI, K.; FANG, Y.; GUO, S.; PHILLIPS, G. O. Soy proteins: A review on composition, aggregation and emulsification. **Food Hydrocolloids**, v. 39, p. 301-318, 2014.
- OLIVAS, G. I.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. Edible coatings for fresh-cut fruits critical reviews. **Food Science and Nutrition**, v. 45, p. 657, 2005.
- OLIVEIRA, J. G.; VITÓRIA, A. P. Papaya: Nutritional and pharmacological characterization, and quality loss due to physiological disorders. An overview. **Food Research International**, v. 44, p. 1306-1313, 2011.
- OLIVEIRA, M. M. G.; SILVA, K. S. Effect of protein and polysaccharide-based edible coatings on quality of kiwifruit (*Actinidia deliciosa*) during drying. **International Journal of Food Engineering**, v. 13, 2017.
- OLIVEIRA, S.; BRANDÃO, T. R. S.; SILVA, C. L. M. Influence of drying processes and pretreatments on nutritional and bioactive characteristics of dried vegetables: A Review. **Food Engineering Reviews**, 2015.
- ORIKASA, T.; KOIDE, S.; OKAMOTO, S.; IMAIZUMI, T.; MURAMATSU, Y.; TAKEDA, J.; SHIINA, T.; TAGAWA, A. Impacts of hot air and vacuum drying on the quality attributes of kiwifruit slices. **Journal of Food Engineering**, v. 125, p. 51-58, 2014.
- OUN, A. A.; RHIM, Jong-Whan. Preparation and characterization of sodium carboxymethyl cellulose/cotton linter cellulose nanofibril composite films. **Carbohydrate Polymers**, v. 127, p. 107-109, 2015.
- OTONI, C. G.; AVENA-BUSTILLOS, J. R.; OLSEN, C. W.; BILBAO-SÁINZ, T. H. M. Mechanical and water barrier properties of isolated soy protein composite edible films as affected by carvacrol and cinnamaldehyde micro and nanoemulsions **Food Hydrocolloids**, v. 57, p. 72-79, 2016.
- PAN, H.; JIANG, B.; CHEN, J.; JIN, Z. Blend-modification of soy protein/lauric acid edible films using polysaccharides. **Food Chemistry**, v. 151, p. 1-6, 2014.

- PARK, H. J.; CHINNAN, M. S. Gas and water vapor barrier properties of edible films from protein and cellulosic materials. **Journal of Food Engineering**, v. 25, p. 497-507, 1995.
- PARK, S. K.; HETTIARACHCHY, N.S.; JU, Z.Y.; GENNADIOS, A. Formation and Properties of Soy Protein Films and Coatings. *In*: GENNADIOS, A. (Ed). **Protein based Films and Coatings**. Boca Raton: CRC Press, 2002.
- PARK, S. K.; RHEE, C. O.; BAE, D. H.; HETTLARACHCHY, N. S. Mechanical properties and water-vapor permeability of soy-protein films affected by calcium salts and glucono- δ -lactone. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, V. 49, P. 2308-2312, 2001.
- PASCAL, M. A.; HARTE, B. R.; GIACIN, J. R.; GRAY, J. J. Decreasing lipid oxidation in soybean oil by UV absorber in the packaging material. **Journal of Food Science**, v. 60, n. 5, 1995.
- PEREZ-GAGO, M. B.; KROCHTA, J. M. Denaturation time and temperature effects on solubility, tensile properties, and oxygen permeability of whey protein edible films. **Food Engineering and Physical Properties**, v. 66, n. 5, p. 705-709, 2001.
- PEREZ-GAGO, M. B.; SERRA, M.; ALONSO, M.; MATEOS, M.; del RIO, M. A. Effect of whey protein and hydroxypropyl methylcellulose-based edible composite coatings on color change of fresh-cut apples. **Postharvest Biology and Technology**, V. 36, p. 77-85, 2005.
- PEREZ-GAGO, M. B.; SERRA, M.; del RIO, M. A. Color change of fresh-cut apples coated with whey protein concentrate-based edible coatings. **Postharvest Biology and Technology**, v. 39, p. 84-92, 2006.
- PIERRO, P. D.; SORRENTINO, A.; MARINIELLO, L.; GIOSAFATTO, C. V. L. PORTA, R. Chitosan/whey protein film as active coating to extend Ricotta cheese shelf-life. **LWT – Food Science and Technology**, v. 44, p. 2324-2327, 2011.
- RAFI, A. A.; MAHKAM, M. Preparation of magnetic pH-sensitive microcapsules with alginate base as colon specific drug delivery systems through an entirely green route. **Royal Society of Chemistry**, 2014. doi: 10.1039/C4RA15170D
- RAMÍREZ, C.; GALLEGOS, I.; IHL, M.; BIFANI, V. Study of contact angle, wettability and water vapor permeability in carboxymethylcellulose (CMC) based film with murta leaves (*Ugni molinae* Turcz) extract. **Journal of Food Engineering**, v. 109, p. 424-429, 2012.
- REIS, R. C.; VIANA, E. S.; SILVA, S. C. S.; MAMEDE, M. E. O.; ARAÚJO, I. M. S. Stability and sensory quality of dried papaya. **Scientific Research Publishing**, v. 9, p. 489-501, 2018.
- RIZVI, S. S. H. Thermodynamic properties of foods in dehydration. *In*: RAO, M. A.; RIZVI, S. S. H. (Eds.). 2th ed. **Engineering properties of foods**. New York: Marcel Dekker, 1995. p. 223-309.
- ROBERTSON, G. L. **Food packaging: Principles and practice**. Boca Raton, CRC Press, 2012, p. 687.
- ROCCA-SMITH, J. R.; MARCUZZO, E.; KARBOWIAK, T.; CENTA, J.; GIACOMETTI, M.; SCAPIN, F.; VENIR, E.; SENSIDONI, A.; DEBEAUFORT, F. Effect of lipid incorporation on functional properties of wheat gluten based edible films. **Journal of Cereal Science**, v. 69, p. 275-282, 2016.
- RODRIGUEZ-AMAYA, D. B.; KIMURA, M. Screening method for sweetpotato and cassava. *In*: RODRIGUEZ-AMAYA, D. B.; KIMURA, M. **HarvestPlus Handbook for**

Carotenoid Analysis. Washington: International Food Policy Research Institute (IFPRI), 2004. p. 58.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B.; KIMURA, M.; AMAYA-FARFAN, J. **Fontes brasileiras de carotenoides:** Tabela brasileira de composição de carotenoides em alimentos. Brasília: Ministério do Meio Ambiente/Secretaria de Biodiversidade e Florestas, 100 p., 2008.

ROOS, Y. H. Glass Transition Temperature and Its Relevance in Food Processing. **Annual Review of Food Science and Technology**, v. 1, p. 469-496.

RODSAMRAN, P.; SOTHORNVIT, R. Rice stubble as a new biopolymer source to produce carboxymethyl cellulose-blended films. **Carbohydrate Polymers**, v. 171, p. 94-101, 2017.

ROIG, F.; DANTAS, E. Influence of hydrogen bonds on glass transition and dielectric relaxations of cellulose. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 44, p. 1-9, 2011.

ROJAS-GRAÜ, M.A.; TAPIA, M.S.; MARTÍN-BELLOSO, O. Using polysaccharide-based edible coatings to maintain quality of fresh cut Fuji apples. **LWT- Food Science Technology**, v. 41, p. 139-147, 2008.

ROKHADE, A. P.; AGNIHOTRI, S. A.; PATIL, S. A.; MALLIKARJUNA, N. N.; KULKARNI, P. V.; AMIABHAVI, T. M. Semi-interpenetrating polymer network microspheres of gelatin and sodium carboxymethyl cellulose for controlled release of ketorolac tromethamine. **Carbohydrate Polymers**, v. 65, p. 243-252, 2006.

SAHIN S., SUMNU S.G. Water Activity and Sorption Properties of Foods. *In:* SAHIN S., SUMNU S.G. **Physical Properties of Foods**. New York: Springer, 2006. p. 193-228.

SALGIN, S.; SALGIN, U.; BAHADIR, S. Zeta Potentials and Isoelectric Points of Biomolecules: The Effects of Ion Types and Ionic Strengths. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, p. 12404-12414, 2012.

SANANDIYA, N. D.; SIDDHANTA, A. K. Cellulose-based spreadable new thixo gels: synthesis and their characterization. **Royal Society of Chemistry**, v. 6, 2016.

SCHULTZ, E.L.; MAZZUCO, M.M.; MACHADO, R.A.F.; BOLZAN, A.; QUADRI, M.B.; QUADRI, M.G.N. Effect of pre-treatments on drying, density and shrinkage of apple slices. **Journal of Food Engineering**, v. 78, p. 1103-1110, 2007.

SHAHBAZI, M.; AHMADI, S.; SEIF, A.; RAJABZADEH, G. Carboxymethyl cellulose film modification through surface photocrosslinking and chemical crosslinking for food packaging applications. **Food Hydrocolloids**, v. 61, p. 378-389, 2016.

SHANKAR, S.; WANG, Long-Feng.; RHIM, Jong-Whan. Preparations and characterization of alginate/silver composite films: Effect of types of silver particles. **Carbohydrate Polymers**, v. 146, p. 208-216, 2016.

SHON, J.; CHOI, Yong-Hwa. Effect of edible coatings containing soy protein isolate (SPI) on the browning and moisture content of cut fruit and vegetables. **Journal of Applied Biological Chemistry**, v. 53, n. 3, p. 190-196, 2011.

SHON, J.; HAQUE, Z. U. Efficacy of sour whey as a shelf-life enhancer: Use in antioxidative edible coatings of cut vegetables and fruit. **Journal of Food Quality**, v. 30, p. 581-593, 2007.

SILVA, K. S.; FONSECA, T. M. R.; AMADO, L. R.; MAURO, M. A. Physicochemical and microstructural properties of whey protein isolate-based films with addition of pectin. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 16, p. 122-128, 2018.

- SILVA, K. S.; GARCIA, C. C.; AMADO, L. R.; MAURO, M. A. Effects of edible coatings on convective drying and characteristics of the dried pineapple. **Food Bioprocess Technology**, p. 1465–1475, 2015.
- SILVA, K. S.; MAURO, M. A.; GONÇALVES, M. P.; ROCHA, C. M. R. Synergistic interactions of locust bean gum with whey proteins: Effect on physicochemical and microstructural properties of whey protein-based films. **Food Hydrocolloids**, v. 54, p. 179-188, 2016.
- SINGH, P.; KUMAR, R.; SABAPATHY, S. N.; BAWA, A. S. Functional and Edible Uses of Soy Protein Products. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 7, 2008.
- SOLIMAN, E. A.; TAWFIK, M. S.; EL-SAYED, H.; MOHARRAM, Y. G. Preparation and characterization of soy protein based edible/biodegradable films. **American Journal of Food Technology**, v. 2, n. 6, p. 462-476, 2007.
- SONG, F.; TANG, D. L.; WANG, X. L.; WANG, Y. Z. Biodegradable soy protein isolate based materials: a review. **Biomacromolecules**, v. 12, n. 10, p. 3369-3380, 2011.
- SOTHORNVIT, R.; KROCHTA, M. Plasticizers in edible films and coatings. **Innovations in Food Packaging**, p. 0–12, 2005.
- SOUZA, A. C.; BENZE, R.; FERRÃO, E. S.; DITCHFIELD, C.; COELHO, A. C. V.; TADINI, C. C. Cassava starch biodegradable films: Influence of glycerol and clay nanoparticles content on tensile and barrier properties and glass transition temperature. **LWT - Food Science and Technology**, v. 46, p. 110-117, 2012.
- STUCHELL, Y. M.; KROCHTA, J. M. Enzymatic treatments and thermal effects on edible soy protein films. **Journal of Food Science**, v. 59, n. 6, 1994.
- SU, Jun-Feng.; HUANG, Z.; YUAN, Xiao-Yan.; WANG, Xin-Yu.; LI, M. Structure and properties of carboxymethyl cellulose/soy protein isolate blend edible films crosslinked by Maillard reactions. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, p. 145-153, 2010.
- SU, Jun-Feng.; YUAN, Xiao-Yan.; HUANG, Z.; EANG, Xiu-Yu.; LU, Xu-Zhen.; ZHANG, Li-Dan.; WANG, Shen-Bao. Physicochemical properties of soy protein isolate/carboxymethyl cellulose blend films crosslinked by Maillard reactions: Color, transparency and heat-sealing ability. **Materials Science and Engineering C**, v. 32, p. 40-46, 2012.
- SUGUMARAN, K. R.; JOTHI, P.; PONNUSAMI, V. Bioconversion of industrial solid waste-cassava bagasse for pullulan production in solid-state fermentation. **Carbohydrate Polymers**, v. 99, p. 22–30, 2014.
- SUI, C.; ZHANG, W.; YE, F.; LIU, X.; YU, G. Preparation, physical, and mechanical properties of soy protein isolate/guar gum composite films prepared by solution casting. **Journal of Applied Polymer Science**, 2016. doi: 10.1002/APP.43382
- SURH, J.; DECKER, E. A.; MCCLEMENTS, D. J. Properties and stability of oil-in water emulsions stabilized by fish gelatin. **Food Hydrocolloids**, v. 20, n. 5, p. 596-606, 2006.
- SZCZESNIAK, L.; RACHOCKI, A.; TRITT-GOC, J. Glass transition temperature and thermal decomposition of cellulose powder. **Cellulose**, v. 15, p. 445-451, 2008.
- TABARI, M. Investigation of carboxymethyl cellulose (CMC) on mechanical properties of cold water fish gelatin biodegradable edible films. **Foods**, v. 6, n. 41, p. 1-7, 2017.
- Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (TACO) / NEPA – UNICAMP. 4. ed. rev. e ampl. Campinas: NEPA – UNICAMP, 2011.

- TAKOUGNADI, E.; BOROZE, T. E. T.; AZOUMA, O. Y. Development of an intermittent drying process of onion. **Food & Science Technology**, v. 4, p. 1-15, 2018.
- TANG, Chuan He; CHOI, Siu-Mei; MA, Chung-Yung. Study of thermal properties and heat-induced denaturation and aggregation of soy proteins by modulated differential scanning calorimetry. **Biological Macromolecules**, v. 40, p. 96-104, 2007.
- TESFAY, S. Z.; MAGWAZA, L. S.; MBILI, N.; MDITSHWA, A. Carboxyl methylcellulose (CMC) containing moringa plant extracts as new postharvest organic edible coating for Avocado (*Persea americana* Mill.) fruit. **Scientia Horticulturae**, v. 226, p. 201-207, 2017.
- THEBUD, R.; SANTARIUS, K. A. Effects of high-temperature stress on various biomembranes of leaf cells in situ and in vitro. **Plant Physiology**, v. 70, p. 200-202, 1982.
- THUWAPANICHAYANAN, R.; PRACHAYAWARAKORN, S.; KUNWISAWA, J.; SOPONRONNARIT, S. Determination of effective moisture diffusivity and assessment of quality attributes of banana slices during drying. **LWT - Food Science and Technology**, v. 44, 1502–1510, 2011.
- TOLSTOGUZOV, V. B. Some physic-chemical aspects of protein processing in foods. Multicomponent gels. **Food Hydrocolloids**, v. 9, n. 4, p. 317-332, 1995.
- TREYBAL, R.E. **Mass Transfer Operations**. 3th edition. Singapore: McGraw-Hill Book Co., 1980.
- UDOMKUN, P.; NAGLE, M.; ARGYROPOULOS, D.; et al. Compositional and functional dynamics of dried papaya as affected by storage time and packaging material. **Food Chemistry**, v. 196, p. 712–719, 2016.
- UDOMKUN, P.; NAGLE, M.; MAHAYOTHEE, B.; NOHR, D.; KOZA, A.; MÜLLER, J. Influence of air drying properties on non-enzymatic browning, major bio-active compounds and antioxidant capacity of osmotically pretreated papaya. **LWT – Food Science and Technology**, v. 60, p. 914-922, 2015.
- VARGAS, M.; PASTOR, C.; CHIRALT, A.; MCCLEMENTS, D. J.; GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, C. Recent advances in edible coatings for fresh and minimally processed fruits. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 48, p. 496–511, 2008.
- VEGA, A. M. N.; STURM, B.; HOFACKER, W. Simulation of the convective drying process with automatic control of surface temperature. **Journal of Food Engineering**, v. 170, p. 16-23, 2016.
- WAN, V. Cheuk-Hang.; KIM, M. S.; LEE, Soo-Yeun. Water vapor permeability and mechanical properties of soy protein isolate edible films composed of different plasticizer combinations. **Food Engineering and Physical Properties**, v. 70, n. 6, 2005.
- WANG, H.; HU, D.; MA, Q.; WANG, L. Physical and antioxidant properties of flexible soy protein isolate films by incorporating chestnut (*Castanea mollissima*) bur extracts. **LWT – Food science and Technology**, v. 71, p. 33-39, 2016.
- WANG, L.; XIAO, M.; DAI, S.; SONG, J.; NI, X.; FANG, Y.; CARKE, H.; JIANG, F. Interactions between carboxymethyl konjac glucomannan and soy protein isolate in blended films. **Carbohydrate Polymers**, v. 101, p. 136-145, 2014.
- WANG, S.; LU, A.; ZHANG, L. Recent advances in regenerated cellulose materials. **Progress in Polymer Science**, v. 53, p. 169-206, 2016.

WITTAYA, T. Protein-based edible films: characteristics and improvement of properties. *In*: EISSA, A. A. (Ed.). **Structure and function of food engineering**. Croatia: InTech, 2012. p. 43-70.

XIA, C.; WANG, L.; DONG, Y.; ZHANG, S.; SHI, S. Q.; CAI, L.; LI, J. Soy protein isolate-based films cross-linked by epoxidized soybean oil. **The Royal Society of Chemistry**, v. 5, p. 82765-82771, 2015.

XIONG, W.; REN, C.; TIAN, M.; YANG, X.; LI, J.; LI, B. Complex coacervation of ovalbumin-carboxymethylcellulose assessed by isothermal titration calorimeter and rheology: Effect of ionic strength and charge density of polysaccharide. **Food Hydrocolloids**, v. 73, p. 41-50, 2017.

YAMANISHI, O. S.; FAGUNDES, G. R.; FILHO, J. A. M.; FALCÃO, J. V.; MIRANDA, S. P. Comportamento da maturação de mamão Tainung 1 cultivado em Brasília-DF. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 27, n. 2, p. 314-316, 2005.

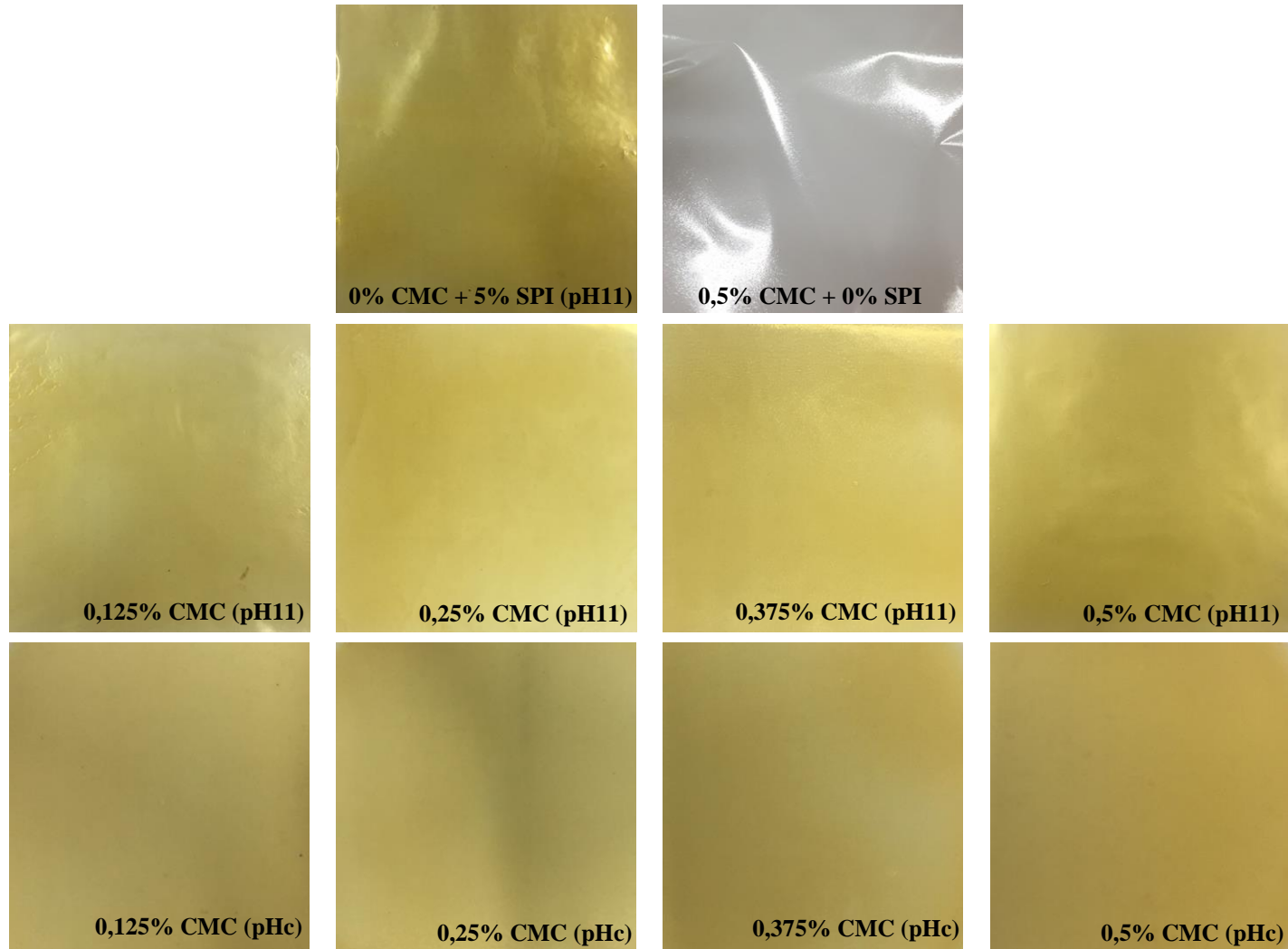
YOO, S.; KROCHTA, J. M. Whey protein-polysaccharide blended edible film formation and barrier, tensile, thermal and transparency properties. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 91, p. 2628-2636, 2011.

ZHENG, X.; DUAN, Y.; ZHE, W.; JIANG, J.; HE, L.; WANG, S.; WANG, M. Edible coating based on soy protein to improve shelf life and overall quality of minimally processed jujubes. **Journal of Food, Agriculture & Environment**, v. 11, p. 263-269, 2013.

ZHANG, L.; CHEN, F.; LAI, S.; WANG, H.; YANG, H. Impact of soybean protein isolate-chitosan edible coating on the softening of apricot fruit during storage. **LWT – Food Science and Technology**, v. 96, p. 604-611, 2018.

ZHENG, T.; YU, X.; PILLA, S. Mechanical and moisture sensitivity of fully bio-based dialdehyde carboxymethyl cellulose cross-linked soy protein isolate films. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 1333-1349, 2017.

APÊNDICE A: Imagens dos filmes biodegradáveis elaborados durante a pesquisa



APÊNDICE B: Rachaduras observadas nos filmes biodegradáveis elaborados em pHc