



NATHANE SILVA RESENDE

**ELABORAÇÃO DE BIONANOCOMPÓSITO
QUITOSANA/NANOFIBRA DE CELULOSE E
SEU EFEITO SOBRE A QUALIDADE DE
MORANGOS**

**LAVRAS - MG
2015**

NATHANE SILVA RESENDE

**ELABORAÇÃO DE BIONANOCOMPÓSITO
QUITOSANA/NANOFIBRA DE CELULOSE E SEU EFEITO SOBRE A
QUALIDADE DE MORANGOS**

Dissertação apresentada à Universidade
Federal de Lavras, como parte das
exigências do Programa de Pós-Graduação
em Ciência dos Alimentos para obtenção do
título de Mestre.

Orientador

Dr. Eduardo Valério de Barros Vilas Boas

Coorientadora

Dra. Kelen Cristina dos Reis

LAVRAS - MG

2015

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Resende, Nathane Silva.

Elaboração de bionanocompósito quitosana/nanofibra de
celulose e seu efeito sobre a qualidade de morangos / Nathane Silva
Resende. – Lavras: UFLA, 2015.

102 p. : il.

Dissertação (mestrado acadêmico)–Universidade Federal de
Lavras, 2015.

Orientador(a): Eduardo Valério de Barros Vilas Boas.
Bibliografia.

1. Bionanocompósitos. 2. Revestimento. 3. Quitosana. 4.
Nanoestrutura. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

NATHANE SILVA RESENDE

**ELABORAÇÃO DE BIONANOCOMPÓSITO
QUITOSANA/NANOFIBRA DE CELULOSE E SEU EFEITO SOBRE A
QUALIDADE DE MORANGOS**

Dissertação apresentada à Universidade
Federal de Lavras, como parte das
exigências do Programa de Pós-Graduação
em Ciência dos Alimentos para obtenção do
título de Mestre.

APROVADA em 24 de fevereiro de 2015

Dra. Elisângela Elena Nunes Carvalho UFLA
Dra. Kelen Cristina dos Reis Unilavras

Orientador
Dr. Eduardo Valério de Barros Vilas Boas

Coorientadora
Dra. Kelen Cristina dos Reis

**LAVRAS - MG
2015**

A minha mãe, Ananere com amor, admiração e imensa gratidão por sempre manter a fé em mim, até quando eu mesma duvidava. Aos meus irmãos, Rafael, Anninha e Gabriel por todo carinho e compreensão.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

À Deus por ter me dado forças e coragem para seguir adiante mesmo em momentos de dificuldades.

À minha família, que sempre esteve presente mesmo longe. Pelas orações a cada dificuldade e cada conquista.

Mãe, faltam palavras para agradecer todo companheirismo e cumplicidade.

Rafael, Anninha e Gabriel muito obrigada pelo incentivo, pelo carinho e por compreender meus momentos de ausência.

Ao William José, por cuidar dos meus bens mais preciosos. Fico muito mais tranquila porque sei que você sempre estará por perto.

Aos meus tios tão amados por acreditarem no meu potencial. Tia Iza, Tia Meire e Tio Arnon é muito bom poder contar sempre com vocês. Tio William, às vezes acho que você já nasceu na nossa família, agradeço todas as conversas, os conselhos, os palpites.. Você é muito importante na minha vida.

Ao Douglas, por todo carinho e respeito. Pela paciência nos momentos difíceis. Por me mostrar o caminho certo, mesmo quando ele parecia tão distante...Você me faz mais forte e ao mesmo tempo mais leve.

À Universidade Federal de Lavras e ao Departamento de Ciência dos alimentos, pela oportunidade de realização do mestrado e pelas condições de trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo suporte financeiro, em especial pela concessão da bolsa de estudos.

Ao meu orientador, professor Dr. Eduardo Valério de Barros Vilas Boas, que nos inspira a buscar sempre o melhor a cada dia. Agradeço a orientação, a paciência e a confiança.

À coorientadora professora Dr. Kelen Cristina dos Reis por estar sempre disposta a colaborar.

Aos funcionários do Departamento de Ciência dos alimentos, em especial a Lucilene, por toda paciência e dedicação.

Meus sinceros agradecimentos àquelas pessoas que, de alguma forma doaram um pouco de si para que a conclusão desse trabalho fosse possível.

À Gilma, grande companheira, sempre presente em todas as horas. Nunca poderei de agradecer por toda ajuda, conselhos e conversas.

Às amigas do lab (Ariela, Heloísa, Rafa, Paôla, Samantha, Mariana) e de outros lab's (Kamila, Francemir, Ronaldo, Giovana).

À Tinae a Prof. Dra. Elisângela pela disposição em sanar minhas dúvidas.

Aos colegas da pós-graduação pela agradável convivência e amizade.

E aos melhores amigos do mundo, eu nem consigo imaginar minha vida sem vocês (Dani, João, Raquel e Paula).

Enfim, agradeço a todos que, de alguma forma contribuíram direta ou indiretamente para minha formação pessoal e profissional.

RESUMO

Morangos são frutos altamente apreciados pelos consumidores, devido suas características sensoriais e nutricionais. Dentre elas a coloração vermelha intensa e o aroma característico, além da textura e do sabor levemente acidificado. Já no que diz respeito aos atributos nutricionais apresentam baixa quantidade calórica e atividade antioxidante. A implementação de tecnologias que visam aumentar o tempo de vida pós-colheita de morangos é importante, uma vez que pode tornar sua comercialização mais viável, diminuindo perdas e levando ao incremento da renda dos produtores. Assim, a região do sul de Minas Gerais, onde concentram-se os principais produtores desse fruto, pode ser beneficiada. O interesse dos pesquisadores pela quitosana vem crescendo de forma vertiginosa nos últimos anos, isso graças as pesquisas desenvolvidas na área que confirmam as excelentes propriedades dessa substância ao formar filme, conferindo uma barreira muito eficiente na superfície do fruto. Estudos comprovam que trata-se de um composto atóxico, seguro e com propriedades antimicrobianas bem descritas na literatura. As nanofibras de celulose oriundas de fontes renováveis têm sido o foco de pesquisa de vários autores nos últimos anos. O interesse se dá principalmente pelas características mecânicas dessas estruturas. O objetivo desse trabalho foi desenvolver bionanocompósitos quitosana/nanofibra de celulose e estudar seu efeito na qualidade pós-colheita de morangos. O uso do bionanocompósitos quitosana/nanofibra de celulose produzido no presente trabalho constitui uma boa alternativa para o controle dos processos respiratórios, oxidativos e de desidratação, influenciando diretamente nas propriedades como textura, consistência, crescimento microbiano e vida de prateleira.

Palavras chaves: Bionanocompósitos, Revestimento, Quitosana, Nanoestrutura.

ABSTRACT

Strawberries are fruits highly appreciated by consumers due their sensory and nutritional characteristics. Among them, the intense red color and the characteristic aroma, plus the texture and slightly sour flavor. In what concerns the nutritional attributes have low caloric intake and antioxidant activity. The implementation of technologies to increase the time of strawberries postharvest life is important, since it can make your marketing more viable, reducing losses and leading to an increased farmer income. Thus, the southern region of Minas Gerais, where are concentrated the major producers of fruit, can benefit. Research interest by chitosan has grown steeply in recent years, that thanks to the research carried out in the area that confirm the excellent properties of this substance to form films, providing a very effective barrier on the surface of the fruit. Studies show that it is a compound nontoxic, safe and antimicrobial properties well described in the literature. The cellulose nanofibers derived from renewable sources have been focus to several authors of research in recent years. The main interest is the mechanical properties of these structures. The aim of this study was to develop bionanocomposites chitosan / cellulose nanofiber and study its effect on the postharvest quality of strawberries. The use of bionanocomposites chitosan / cellulose nanofiber produced in this work is a good alternative for the control of respiratory processes, oxidation and dehydration, directly influencing the properties such as texture, consistency, microbial growth and shelf life.

Keywords: Bionanocomposites, Coating, Chitosan, Nanostructure

LISTA DE FIGURAS

PRIMEIRA PARTE

Figura 1	Mofa cinzento em morangos causado pelo fungo <i>Botrytis cinérea</i> .	24
Figura 2	Antracnose em morangos provocada por <i>Colletotrichum</i> spp.....	24
Figura 3	Representação esquemática da estrutura primária de quitosana sendo n o grau de polimerização.....	30
Figura 4	Estrutura química da quitina.....	31
Figura 5	Reação química da desacetilação da quitina.....	31
Figura 6	Estrutura interna de uma microfibrila de celulose.....	35
Figura 7	Caminho tortuoso de um gás permeante num nanocompósito....	37

SEGUNDA PARTE

ARTIGO 1

Figura 1	Micrografias obtidas por MEV com aumento de 400x dos filmes de quitosana (1% e 2%) adicionados de nanofibra de celulose (0%,3%,5%). (a: Filme com 1% de quitosana; b: Filme com 2% de quitosana; c: Filme com 1% de quitosana + 3 % de NFC; d: Filme com 2% de quitosana + 3% NFC; e: Filme com 1% de quitosana + 5% de NFC; f: Filme com 2% de quitosana + 5% de NFC).....	63
Figura 2	Gráfico de permeabilidade ao vapor de água dos filmes de quitosana(1% e 2%) com e sem adição de NFC. Q1 – Filme com 1% de quitosana; Q2 – Filme com 2% de quitosana; Q1,3 – Filme com 1% de quitosana + 3% de NFC; Q2,3 - Filme com 2% de quitosana + 3% de NFC; Q1,3– Filme com 1% de quitosana + 5% de NFC; Q2,5 – Filme com 2% de quitosana + 5% de NFC.....	65
Figura 3	Perda de massa em morangos armazenados por 21 dias a 1°C com e sem filme. Letras iguais no mesmo tempo de armazenamento: médias não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância.....	67
Figura 4	Valores de firmeza de morangos armazenados por 21 dias a 1°C com e sem filme. Letras iguais no mesmo tempo de armazenamento: médias não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância.....	68
Figura 5	Valores médios da atividade da PG durante o armazenamento de	

	morangos com e sem filme biodegradável. Letras iguais no mesmo tempo de armazenamento: médias não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância.....	69
Figura 6	Valores médios de L* de morangos com e sem revestimento. Letras iguais no mesmo tempo de armazenamento: médias não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância...	70
Figura 7	Valores médios do ângulo hue (h°) de morangos com e sem revestimento armazenados por 21 dias. Letras iguais no mesmo tempo de armazenamento: médias não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância.....	71
Figura 8	Valores médios Chroma (C*) de morangos com e sem revestimento armazenados por 21 dias. Letras iguais no mesmo tempo de armazenamento: médias não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância.....	72
Figura 9	Valores médios de pH e acidez titulável de morangos ao longo dos 21 dias de armazenamento.....	73
Figura 10	Valores médios de sólidos solúveis em morangos com e sem filme ao longo do armazenamento. Letras iguais no mesmo tempo de armazenamento: médias não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância.....	74
Figura 11	Valores médios da % de contaminação fúngica de morangos com e sem filmes durante 21 dias de armazenamento. Letras iguais no mesmo tempo de armazenamento: médias não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância.....	76
Figura 12	Alterações nos teores de vit C ao longo do armazenamento de morangos com e sem filme de quitosana. Letras iguais no mesmo tempo de armazenamento: médias não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância.....	77
Figura 13	Concentrações de fenólicos totais de morangos com e sem filme biodegradável armazenados por 21 dias. Letras iguais no mesmo tempo de armazenamento: médias não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância.....	78
Figura 14	Concentração de antocianinas ao longo do armazenamento de morangos com e sem filme biodegradável. Letras iguais no mesmo tempo de armazenamento: médias não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância.....	79
Figura 15	Atividade da PAL em morangos com e sem filme armazenados	

	por 21 dias. Letras iguais no mesmo tempo de armazenamento: médias não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância.....	81
Figura 16	Atividade antioxidante do morango determinada pelo método ABTS para frutos com e sem cobertura comestível. Letras iguais no mesmo tempo de armazenamento: médias não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância.....	82
Figura 17	Atividade antioxidante do morango determinada através do DPPH EC 50 para frutos com e sem cobertura comestível. Letras iguais no mesmo tempo de armazenamento: médias não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância.....	84
Figura 18	Atividade antioxidante do morango determinada através a autoxidação do sistema do beta caroteno /ácido linoléico para frutos com e sem cobertura comestível.....	85

LISTA DE TABELAS

PRIMEIRA PARTE

Tabela 1	Produção de Morango em 2014.....	20
Tabela 2	Dimensões médias de nanofibras de celulose de diferentes matérias-primas.....	36

SEGUNDA PARTE

ARTIGO 1

Tabela 2	Valores dos parâmetros L^* , a^* e b^* para diferentes formulações de filmes.....	61
Tabela 2	Espessura (mm) dos filmes de quitosana (1% e 2%) e nanofibra (0%, 3% e 5%).....	64

SUMÁRIO

	PRIMEIRA PARTE - Capítulo 1	
1	INTRODUÇÃO	15
2	REFERENCIAL TEÓRICO	17
2.1	Morangos	17
2.2	Qualidade na pós-colheita	21
2.3	Filmes e coberturas biodegradáveis	24
2.4	Bionanocompósitos	28
2.5	Quitosana	29
2.6	Nanoestruturas à base de celulose	34
	SEGUNDA PARTE – CAPÍTULO 2	
	Artigo - “ELABORAÇÃO DE BIONANOCOMPÓSITO QUITOSANA/NANOFIBRA DE CELULOSE E SEU EFEITO SOBRE A QUALIDADE DE MORANGOS”	50
1	INTRODUÇÃO	54
2	MATERIAL E MÉTODOS	55
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
4	CONCLUSÃO	85
	AGRADECIMENTO	86
	REFERÊNCIAS	86

PRIMEIRA PARTE - CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

Além do constante desafio da oferta e demanda, observa-se um aumento significativo da exigência por parte dos consumidores, que buscam por produtos saudáveis com apelo sensorial. Morangos são produtos que alcançam bons preços no mercado de frutas “*in natura*”. Atendem um público que busca por saudabilidade e satisfação sensorial. São ricos em vitamina B5, fibras, cálcio, ferro e compostos bioativos, com destaque para o ácido ascórbico, compostos fenólicos e as antocianinas.

Morangos são frutos altamente apreciados pelos consumidores, devido às suas características sensoriais e nutricionais. Dentre elas a coloração vermelha intensa e o aroma característico, além da textura e do sabor levemente acidificado. Já no que diz respeito aos atributos nutricionais apresentam baixa quantidade calórica e atividade antioxidante.

Trata-se de um fruto altamente delicado e com curto tempo de vida pós-colheita, em virtude da epiderme delgada, do alto teor de água e elevada taxa respiratória, sendo sua comercialização um desafio.

O uso da refrigeração é uma das principais medidas para aumentar essa vida pós-colheita do morango. Trata-se de um processo bem descrito na literatura e mostra-se eficiente. No entanto, essa prática associada a outros métodos, tais como revestimento de filmes biodegradáveis apresentam resultados mais satisfatórios na manutenção das características desejáveis no produto.

Nesse contexto, se faz necessário estudar novas tecnologias durante o cultivo e a pós-colheita desse fruto, com o intuito de reduzir perdas através de métodos que não afetem o ambiente, nem a saúde do consumidor. Uma das estratégias para se chegar a esse objetivo é a aplicação de filmes biodegradáveis que são capazes de garantir um aumento da vida útil desse produto.

O interesse dos pesquisadores pela quitosana vem crescendo de forma vertiginosa nos últimos anos, isso graças às pesquisas desenvolvidas na área que confirmam as excelentes propriedades dessa substância ao formar filme, conferindo uma barreira muito eficiente na superfície do fruto. Estudos comprovam que se trata de um composto atóxico, seguro e com propriedades antimicrobianas bem descritas na literatura.

O uso de bionanocompósitos constitui uma boa alternativa para o controle dos processos respiratórios, oxidativos e de desidratação, que influenciam diretamente nas propriedades como textura, consistência, volume, crescimento microbiano e vida de prateleira.

A implementação de tecnologias que visam aumentar o tempo de vida pós-colheita de morangos é importante, uma vez que pode tornar sua comercialização mais viável, diminuindo perdas e levando ao incremento da renda dos produtores. Assim, a região do sul de Minas Gerais, onde se concentram os principais produtores desse fruto, pode ser beneficiada.

No presente trabalho tem-se como objetivo desenvolver bionanocompósitos quitosana/nanofibra de celulose, bem como aplicar os bionanocompósitos no revestimento de morango, a fim de preservar a qualidade física, nutricional e microbiológica, aumentando seu período de comercialização.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Morangos

O morangueiro é botanicamente classificado como uma hortaliça pertencente à família Rosaceae, subfamília Rosoidea e gênero *Fragaria* (PERKINS-VEAZIE, 2010). Trata-se de uma planta herbácea, rasteira, com características de cultura perene, porém cultivada como uma cultura anual. Sua reprodução ocorre assexuadamente, através de hastes rastejantes que crescem horizontalmente, e produzem por meio de brotações denominadas estolões, mudas geneticamente idênticas à planta-mãe (RAVEN; EVERT; EICHHORN, 2007).

O morango é resultante do crescimento do receptáculo de um conjunto de flores fertilizadas, sendo o fruto verdadeiro o aquênio, também conhecido popularmente como semente.

O fruto tem como atrativos sua coloração vermelha intensa, além do seu aroma característico, textura, maciez e sabor levemente acidificado. Os ácidos e açúcares presentes em sua constituição são os responsáveis pelo seu sabor (HENRIQUE; CEREDA, 1999). No entanto, são frutos pouco resistentes e delicados, em virtude da sua epiderme delgada, do alto teor de água e alto metabolismo (DIAS, 2007).

O morango é caracterizado com padrão de respiração não climatérico no qual ocorre diminuição gradual na respiração, não havendo produção de etileno endógeno e não ocorrendo amadurecimento nem alterações das características sensoriais após a colheita (CANTILLANO, 2006; CHITARRA; CHITARRA, 2005). No entanto mesmo diminuída a taxa de respiração pós-colheita ainda é alta, o que leva à rápida deterioração do fruto (SANTOS et al., 2007).

É difícil precisar o ano exato da introdução da cultura do morangueiro no Brasil. Segundo dados encontrados na literatura, Wilkinson (2008), relata diferentes indicativos quanto às datas. Porém, tende-se a apontar que a introdução do cultivo de

morangos ocorreu por volta da década de 1950, no sul do estado de Minas Gerais no município de Estiva. A proximidade com grandes centros consumidores como São Paulo e Rio de Janeiro contribuiu para adesão de novos produtores. A cultura se expandiu para a região central do estado no final da década de 70 ganhando expressividade. Atualmente, em menor escala de produção, encontram-se também cultivos de morango nas regiões Norte de Minas, Vale do Jequitinhonha, Triângulo Mineiro, Alto Paranaíba e Zona da Mata (CARVALHO, 2011). A produção atual de morangos é destacada em oito estados brasileiros: Minas Gerais, São Paulo, Rio Grande do Sul, Paraná, Espírito Santo, Santa Catarina, Goiás e Rio de Janeiro mobilizam cerca de 3.500 hectares, sendo esses na maioria fragmentados em pequenas propriedades rurais familiares. Por apresentar essas características, o cultivo do morango se destaca tanto pela sua relevância econômica como social. Sua importância econômico-social no estado é evidenciada pelo fato da maioria dos produtores da cultura ter tal atividade como a principal fonte de emprego e renda, tratando-se geralmente de um sistema de produção familiar.

A colheita de morangos em Minas Gerais chegou a 89,4 mil toneladas em 2012. A região sul responde por 90% do total do Estado, com 27 municípios produtores. Minas Gerais é o principal produtor, com 63% do mercado nacional. Cerca de metade desse total vai para São Paulo, outros 30% abastecem o Rio de Janeiro e o restante, apenas 20%, é distribuído entre Minas e alguns Estados do Nordeste.

No Brasil a produção comercial do morango é realizada em diferentes estados, devido à grande adaptação em clima tropical e subtropical das diferentes cultivares. Mesmo sendo uma cultura carente de informações estatísticas, tem-se observado um aumento da produção devido às oportunidades no mercado interno. Contudo, o crescimento interno contrasta com a pouca expressividade dos números para o mercado externo.

As principais cultivares utilizadas no Brasil provêm dos Estados Unidos, podendo-se destacar as seguintes variedades: Aromas, Camarosa, Capitola, Diamante, Dover, Oso Grande e Sweet Charlie. Além desses, também cabe destacar da Espanha a importação da variedade Milsei-Tudla. Em percentuais, Antunes e Reisser Junior (2007) destacam que as principais variedades cultivadas no Brasil são: Oso Grande, com 54% do volume total de produção, seguida pela Camarosa que atinge 20% do total. Com percentuais menos expressivos temos a Dover com 6% e a Aromas com 4%, outras variedades juntas alcançam 16% da produção de morangos no país.

A importância do consumo de morangos está correlacionada com resultados positivos obtidos de estudos “*in vitro*” e “*in vivo*” que demonstram a ação dos compostos antioxidantes no combate à proliferação de células cancerígenas, colesterol, glicemia e obesidade (SEERAM et al., 2006; ZUNINO et al., 2012). Dentre os compostos relacionados com essas propriedades, destacam-se o ácido ascórbico e os compostos fenólicos, especialmente os ácidos fenólicos e as antocianinas (TULIPANI et al., 2011).

Segundo Hannum (2004), o consumo de morango exerce efeito antioxidante, anti-inflamatório, anticarcinogênico e antineurodegenerativo. É considerado um fruto de baixo conteúdo calórico, por possuir baixos teores de lipídeos ($0,6 \text{ g}/100\text{g}^{-1}$), carboidratos ($7,4 \text{ g}/100\text{g}$) e proteínas ($1,0 \text{ g}/100\text{g}$) (FRANCO, 2002), podendo ser consumido por indivíduos que necessitem de dietas com restrições calóricas. É também fonte de vitamina C, riboflavina, piridoxina, niacina e apresenta quantidades significativas de magnésio, manganês, cálcio, ferro, fósforo e potássio (TABELA BRASILEIRA DE COMPOSIÇÃO DOS ALIMENTOS - TACO, 2006).

É um fruto rico em compostos fenólicos, contém bioflavonoides, como as antocianinas que são pigmentos naturais responsáveis pela cor atrativa dos frutos. A presença desse pigmento se o torna indicador da maturação dos frutos (CANTILLANO, 2003). Além de antocianinas são também encontrados no fruto, ácido elágico, catequina, quercetina e kaempferol (HANNUM, 2004). De acordo com

De Angelis (2001) os compostos fenólicos agem como antioxidantes naturais, possuem atividade anticarcinogênica, diminuem incidência de doenças coronarianas e têm ação bactericida e fungicida.

Os açúcares estão entre os principais componentes solúveis dos morangos e atuam como fontes de energia para transformações metabólicas (CHITARRA; CHITARRA, 2005) sendo que glicose, frutose e sacarose representam 99% do conteúdo total de açúcar, havendo predominância dos primeiros sobre a sacarose (CORDENUNSI et al., 2002).

Estima-se que em 2013, a produção de morangos ficará abaixo da obtida no ano anterior, trata-se de um reflexo da redução da área plantada. Em 2012, 1.926 hectares foram ocupados com o plantio de morangueiros, já em 2013 houve uma redução de 10% desse valor, ou seja, a área plantada corresponde a 1720 hectares. Pesquisadores da Embrapa (2014) destacam que em 2015 a safra não obteve retorno satisfatório para os produtores, em termos de preço e produtividade, devido principalmente ao longo período de estiagem. A Tabela 1 demonstra dados relevantes do plantio de morango no ano de 2014 nos principais municípios produtores do estado de Minas Gerais.

Tabela 3 Produção de Morango em 2014

Morango – Municípios Maiores Produtores de Minas Gerais na Safra de 2014				
Município	Região	Área (ha)	Produção (ton)	Produtividade (kg/ha)
Pouso Alegre	Sul de Minas	400	16.000	40.000
Bom Repouso	Sul de Minas	300	15.700	52.000
Estiva	Sul de Minas	300	14.000	46.000
Senador Amaral	Sul de Minas	230	10.000	43.000
Cambuí	Sul de Minas	125	5.150	41.000

Fonte: IBGE/LSPA Complementar – Safra 2014

Embora no Brasil a produção de frutos seja promissora, as perdas pós-colheita ainda atingem valores de 30 a 40% do total produzido no país (SENHOR et al., 2008). Nesse contexto, o morango é um dos frutos que apresenta os mais altos percentuais de perdas, devido ao elevado metabolismo e ao transporte e armazenamento inadequados, que favorecem o surgimento de podridões. Estima-se que 40% do total da produção de morangos são perdidas após a colheita (VANDENDRIESSCHE et al., 2012). Parisi e Sinigaglia (2012) em 35 levantamentos realizados em morangos, em dois mercados atacadistas do estado de São Paulo (CEASA-Campinas e CEAGESP de São Paulo), constataram incidência média de 85% de doenças e 40% de danos mecânicos.

2.2 Qualidade na pós-colheita

A definição de qualidade não é uma tarefa fácil, visto que não é um atributo único e bem definido, mas sim o somatório de várias características e propriedades que são inerentes a cada produto. Assim, os atributos da qualidade são expressos pela integridade do produto, frescor, “flavor” e textura, combinadas a outras propriedades físicas, químicas ou estéticas, além do valor nutritivo e multifuncional decorrente de presença de compostos químicos (CHITARRA; CHITARRA, 2005).

Por ser considerado fruto altamente perecível, o morango necessita de manuseio cuidadoso durante as etapas de colheita e pós-colheita, sendo a colheita realizada de forma manual. De acordo com Balbino (2004), a colheita geralmente inicia-se aos 60 dias após o plantio, o qual depende das condições climáticas, solo, método de produção e cultivar, prolongando-se por no máximo seis meses, até que a temperatura se eleve e o fotoperíodo se alongue, determinando o fim do período produtivo. Ela deve ser realizada nas horas mais frescas do dia com os frutos livres de umidade, orvalho, chuva ou irrigação.

O ponto de colheita dos frutos é baseado na sua coloração. Para consumo *in natura* o fruto deve ter no mínimo de 50 a 75% de sua coloração vermelha intensa (CANTILLANO, 2006). Coletar os frutos antes do grau de amadurecimento ideal pode diminuir sua aceitabilidade no mercado por diferenças nas propriedades organolépticas relacionadas à alta acidez, adstringência e ausência de aroma. Da mesma forma, frutos coletados muito maduros têm menor tempo de prateleira por se deteriorarem mais rapidamente (CANTILLANO, 2003).

Morangos possuem alta taxa respiratória (aproximadamente 15 mg de CO₂ kg⁻¹ h⁻¹, a 0 °C) e curta vida pós-colheita (SANTOS et al., 2007). As transformações bioquímicas pelas quais o fruto passa ao longo de seu desenvolvimento e na fase pós-colheita são os principais eventos responsáveis pelas modificações nos atributos sensoriais e nutricionais dos mesmos (CHITARRA; CHITARRA, 2005). O manuseio da fruta, nas fases desde a colheita à comercialização, gera injúrias físicas e mecânicas em virtude da fragilidade da sua epiderme, o que propicia a deterioração dos mesmos por microrganismos, levando a perdas nutricionais, qualitativas e econômicas (KADER, 1992).

Ao longo do amadurecimento, o fruto passa por transformações em suas características físico-químicas ocorrendo mudanças na cor e aparência. Em geral, a textura dos frutos é alterada devido à redução da firmeza da polpa e a perda de peso. Além disso, ocorre diminuição nos teores de sólidos solúveis e acidez titulável, sendo estes indicadores de qualidade dos frutos (FERREIRA et al., 2004).

Um dos parâmetros que pode ser controlado e influencia de forma direta na conservação de frutas e hortaliças é a temperatura (CHITARRA; CHITARRA, 2005). Baixas temperaturas durante o armazenamento contribuem para o decréscimo da deterioração e a associação, com o resfriamento rápido

promove redução da taxa metabólica, da perda de matéria fresca, do murchamento dos frutos e da desidratação do cálice. O armazenamento do fruto em temperaturas entre 0 e 1 °C tem se mostrado eficiente na conservação dos frutos (CHITARRA; CHITARRA, 2005). Segundo Cordenunsi, Nascimento e Lajolo (2003) à temperatura de 0 °C é considerada a melhor para o armazenamento dos morangos, porque reduz as mudanças na qualidade. No entanto, para prolongar a vida útil dos frutos, a otimização da temperatura deve ser associada a outras técnicas.

A cultura do morango é extremamente suscetível a várias doenças, sendo a maioria delas causada por fungos, que podem alterar tanto produtividade do morangueiro quanto levar à depreciação do fruto, interferindo na qualidade pós-colheita dos mesmos (TANAKA; BETTI; KIMATI, 2005).

Existem mais de dez doenças de pós-colheita em frutos de morango registradas na literatura mundial. As principais doenças que se desenvolvem no morango são podridão (mofo cinzento), podridão-de-*Rhizopus* e antracnose, causadas respectivamente por *Botrytis cinerea*, *Rhizopus nigricans* e *Colletotrichum spp* (ULLIO; MACARTHUR, 2004).

A podridão, ilustrada na FIGURA 1 apresenta-se, sobretudo, na extremidade do cálice ou em regiões em contato com outros frutos contaminados (ULLIO; MACARTHUR, 2004). Essa doença se manifesta sobre os frutos na forma de uma massa de micélios de cor cinza, sendo disseminada com maior intensidade após períodos de chuvas que antecedem a colheita (BALBINO, 2004). Já a antracnose (FIGURA 2) caracteriza-se pelo desenvolvimento de manchas escuras em toda a planta levando a perdas severas na produção e qualidade dos morangos (ULLIO; MACARTHUR, 2004).



Figura 1 Mofo cinzento em morangos causado pelo fungo *Botrytis cinérea*
Fonte: REIS e COSTA (2011)



Figura 2 Antracnose em morangos provocada por *Colletotrichum* spp
Fonte: REIS e COSTA (2011)

2.3 Filmes e coberturas biodegradáveis

O interesse por biofilmes na área de alimentos vem crescendo consideravelmente nas últimas décadas. O uso de biomateriais pode ser explicado tanto por aspectos ambientais e exigências dos consumidores ou pela necessidade de se criar fontes alternativas que forneçam valor agregado à matéria-prima final. Os biopolímeros, como alternativa, vêm trazendo não só bons resultados do ponto de vista científico, como vêm atendendo a diversas demandas do mercado atual.

A utilização de filmes e revestimentos comestíveis sobre a superfície do fruto visa reduzir a perda de massa e evitar contaminações por agentes externos, trocas gasosas com o meio ambiente e o amadurecimento precoce. Os filmes são preparados a partir de materiais biodegradáveis (AZEREDO, 2003) cujo uso vem sendo cada vez mais crescente, assim como investimentos em pesquisa na área, graças a mudanças de comportamento do consumidor, o qual busca hoje produtos mais seguros do ponto de vista de toxicidade, além da preocupação com os danos ambientais promovidos com a utilização de outras fontes.

Embora os termos sejam usados muitas vezes para discriminar a mesma coisa, conceitualmente pode-se distinguir filmes e coberturas comestíveis da seguinte forma: filmes são preparados separadamente e aplicados na superfície do fruto, enquanto as coberturas são formadas diretamente na superfície do alimento pela aplicação de uma solução filmogênica (AZEREDO, 2003) e posterior evaporação do solvente.

As técnicas de aplicação das coberturas comestíveis sob o fruto geralmente são feitas por imersão, aspersão, fluidização ou por aplicação por pincelamento. Como as soluções filmogênicas são aplicadas diretamente no alimento, tornando-se parte integrante do mesmo, elas não devem interferir em suas características sensoriais (RIBEIRO, 2005).

Por promoverem mudanças na atmosfera do fruto esses filmes ou revestimentos são considerados embalagens ativas, promovendo barreiras semipermeáveis que controlam mudanças fisiológicas, físico-químicas e microbiológicas. Revestimentos comestíveis podem também ser utilizados como carreadores de outras substâncias, tais como antioxidantes, agentes antimicrobianos, nutracêuticos, compostos coloridos e flavor (KESTER; FENNEMA, 1986).

A função a ser desempenhada pelo revestimento comestível depende basicamente de dois fatores: do tipo de substrato que ele está recobrando e do tipo de deterioração a qual o produto está submetido. Esses revestimentos de

acordo com sua natureza têm a capacidade de inibir perda de água, compostos aromáticos, lipídios e outros solutos; alteram a permeabilidade a gases (oxigênio e gás carbônico); são carreadores de aditivos alimentares e agentes antimicrobianos, além de melhorarem a integridade mecânica e de manuseio do alimento revestido (BAUTISTA-BAÑOS et al., 2006).

Os filmes e revestimentos comestíveis quanto à sua constituição química podem ser de natureza hidrocoloidal (obtidos a partir de polissacarídeos e proteínas) ou de natureza lipídica. Os elaborados a partir de polissacarídeos e proteínas são caracterizados pelas excelentes propriedades mecânicas, ópticas e sensoriais, no entanto são de natureza hidrofílica apresentando alto coeficiente de permeabilidade ao vapor-d'água. Já os filmes de natureza lipídica são caracterizados pela sua hidrofobicidade, conferindo excelente barreira ao vapor-d'água, mas geralmente são opacos e pouco flexíveis, o que pode influenciar as características sensoriais do alimento (GALLO et al., 2000). A natureza química dos filmes e revestimentos pode ainda ser heterogênea, consistindo de misturas de polissacarídeos, lipídeos e proteínas, otimizando as propriedades funcionais do filme de acordo com as propriedades individuais dos elementos que o compõem (KESTER; FENNEMA, 1986).

A mistura física de dois ou mais polímeros sem que haja reação química entre os componentes é chamada de blenda polimérica (CANEVAROLO JÚNIOR, 2002). Vários estudos com blendas são realizados com o objetivo de melhorar as propriedades físicas dos materiais poliméricos. A síntese ou a modificação da estrutura química de um polímero já existente, também são alternativas para a obtenção de novos materiais. Entretanto, a mistura de dois ou mais polímeros representa uma forma mais econômica e rápida de se obter um novo material com propriedades diferentes daquelas apresentadas pelos polímeros puros.

É desejável que os filmes e coberturas comestíveis apresentem propriedades sensoriais neutras, ou seja, não modifiquem o odor e sabor do alimento que revestem e sejam transparentes, promovendo melhorias na aparência da superfície conferindo-lhe mais brilho e redução da viscosidade sem, no entanto modificar suas propriedades (GARCIA; MARTINO; ZARITZKY, 1998a).

A utilização de revestimentos comestíveis em morangos já é bem descrita na literatura. Garcia Martino e Zaritzky (1998b) obtiveram melhorias significativas ao utilizarem revestimentos à base de amido associado ao sorbato de potássio (que tem efeito antimicrobiano), sendo verificada a extensão da vida útil do fruto. Ainda utilizando o amido (fécula de mandioca) Henrique e Cereda (1999) também constataram o aumento da vida útil dos frutos. Tanada-Palmu e Grosso (2005), recobrando morangos com revestimentos à base de glúten de trigo também obtiveram efeitos positivos sobre a qualidade dos frutos, reportando melhorias quanto à firmeza dos pseudofrutos, estendendo a vida útil e retardando a senescência.

Esses filmes podem ser considerados de acordo com as diretrizes da Portaria nº 540 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA (1997) como aditivos alimentares, já que de acordo com essa portaria aditivos são definidos como qualquer ingrediente adicionado intencionalmente aos alimentos, sem propósito de nutrir, porém, com o objetivo de modificar as características físicas, químicas, biológicas ou sensoriais, durante a fabricação, processamento, preparação, tratamento, embalagem, acondicionamento, armazenagem, transporte ou manipulação de um alimento. Os revestimentos podem ainda ser enquadrados nessa mesma portaria como agentes conservantes, por serem substâncias que têm a finalidade de atrasar a deterioração microbiana ou enzimática dos alimentos. Desse modo, filmes e revestimentos comestíveis devem ser seguros, inócuos e não devem apresentar riscos à saúde humana.

2.4 Bionanocompósitos

Todos os sistemas biológicos têm seu primeiro nível de organização na nanoescala. O conceito de nanotecnologia foi introduzido por Richard Feynman em 1959, em um encontro promovido pela American Physical Society (KHADEMHOSEINI; LANGER, 2006), sendo considerado um campo multidisciplinar da ciência, com grande potencial de aplicação tecnológica.

A nanotecnologia pode ser definida como a aplicação do conhecimento científico em trabalhos associados à nanoescala (1 nm a 100 nm), para se entender, criar, caracterizar e manipular estruturas e sistemas que apresentem novas propriedades derivadas de suas nanoestruturas (ROCO, 2003).

Na área de embalagens de alimentos, existe uma gama de aplicações da nanotecnologia. Entre essas aplicações, muitas favorecem, diretamente, a estabilidade dos alimentos acondicionados, como as que envolvem sistemas de embalagens ativas. Outras aplicações têm efeitos indiretos, uma vez que melhoram o desempenho dos materiais (especialmente as propriedades mecânicas e de barreira), aumentando o grau de proteção conferido pelo sistema de embalagem. É o caso das aplicações que envolvem materiais de reforço nanométricos, especialmente indicados para melhorar o desempenho físico-mecânico de filmes biodegradáveis e/ou comestíveis, contribuindo para a utilização de materiais de embalagem ambientalmente corretos (AZEREDO et al., 2012).

Um compósito é um material derivado da combinação de dois ou mais componentes, havendo sempre um componente matricial (contínuo) e uma carga (descontínua), que pode ter função estrutural, para se obter propriedades específicas desejadas, geralmente distintas das propriedades de cada um dos componentes individuais. Muitos compósitos apresentam baixa interação/adesão na interface entre seus componentes, o que compromete seu desempenho. No entanto, esses problemas de interação são reduzidos com o aumento da afinidade

matriz/reforço e/ou com o aumento da relação área superficial/volume do material de reforço (AZEREDO et al., 2012).

O uso de materiais de reforço – com pelo menos uma dimensão na escala nanométrica (nanopartículas) – produz os nanocompósitos (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000). Como as nanopartículas dispõem de alta área superficial específica, a dispersão uniforme em uma matriz resulta em grande área interfacial entre ambos os componentes, alterando a mobilidade molecular e as propriedades térmicas e mecânicas do material. As nanopartículas apresentam-se sob várias formas (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000):

- Esféricas: com três dimensões na escala nanométrica.
- Bastões (nanotubos e nanofibras): estruturas alongadas, com duas dimensões na nanoescala e uma terceira, que pode ter mais de 100 nm.
- Lamelas (placas) – é o caso das nanoargilas, que têm apenas a espessura na dimensão nanométrica.

Materiais de reforço com alta razão de aspecto, ou seja, alta relação entre a maior e a menor dimensão, são especialmente eficientes, por causa de sua alta área superficial específica (DALMAS et al., 2007).

Além dos efeitos das nanopartículas por si só, a interface que circunda cada nanopartícula afeta também as propriedades do material, já que é uma região de possibilidade de contato e adesão com a matriz (QIAO; BRINSON, 2009). Para um mesmo teor de nanopartículas, uma redução nas dimensões de cada partícula aumenta seu número e sua área superficial específica, favorecendo assim o efeito de reforço (JORDAN et al., 2005).

2.5 Quitosana

A quitosana é um polissacarídeo de cadeia linear obtido pela desacetilação da quitina. É formado por unidades de 2-amino-2-desoxi-D-

glicose unidas por ligação α -1,4 (DEVLIEGHERE; VERMEULEN; DEBEVERE, 2004) como demonstra a Figura 4. Nos últimos anos, vem sendo utilizada de forma segura como revestimentos em alimentos devido à sua biocompatibilidade, não toxicidade e ação antimicrobiana (CAMPANIELLO et al., 2008), sendo considerada mais segura que a glicose (COSTA SILVA; SANTOS; FERREIRA, 2006). Possui semelhança na sua estrutura química com a celulose, porém exibe propriedades diferenciadas devido à presença dos grupos amínicos (BELITZ; GROSCH, 1992).

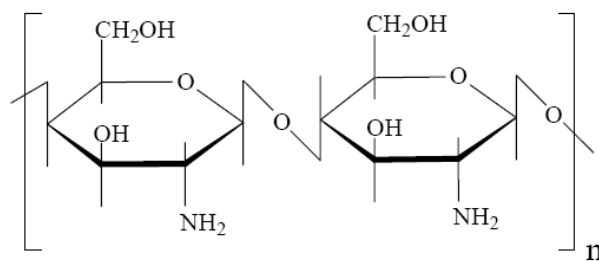


Figura 3 Representação esquemática da estrutura primária de quitosana sendo n o grau de polimerização

Fonte: Santos (2004)

A quitosana pode ser encontrada naturalmente na parede celular de fungos, mas sua maior fonte disponível é obtida através do processo de desacetilação da quitina, polissacarídeo encontrado abundantemente na natureza e que constitui o exoesqueleto de insetos e crustáceos (SOLOMONS, 1996). Estruturalmente, a quitina (Fig. 5) é semelhante à celulose substituindo-se os grupos OH do carbono-2 de cada unidade glicosídica da celulose por grupos aminoacetilados (-NHCOCH_3). Logo a quitina é um polissacarídeo linear contendo cadeias de resíduos β -(1-4)-2-acetamida-2-dexosi-D-glicose.

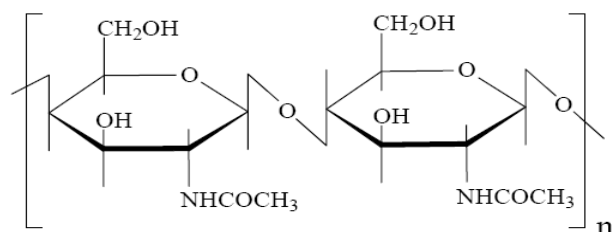


Figura 4 Estrutura química da quitina

Fonte: Santos (2004)

A desacetilação da quitina pode ser realizada por processos químicos ou enzimáticos, porém esses últimos não são empregados em escala industrial, devido aos custos elevados de extração das desacetilases, bem como, sua baixa produtividade. Os processos químicos da desacetilação de quitina podem ser realizados pela via homogênea, a qual se realiza com álcali-quitina, ou heterogênea, sendo esta a mais extensivamente usada e estudada. Geralmente a quitina é suspensa em soluções aquosas concentradas de NaOH ou KOH (40 - 60%) por tempos variáveis (0,5 - 24 h) e a temperaturas relativamente elevada (50 - 130 °C). As características da quitosana obtida são determinadas pela concentração da solução alcalina e razão quitina/solução alcalina, tamanho das partículas de quitina, temperatura, tempo e atmosfera de reação. As condições mais severas são geralmente empregadas no sentido de favorecer a eficiência da desacetilação, porém disso resulta em acentuada despolimerização via hidrólise alcalina (CAMPANA FILHO, 2007). Na FIGURA 6, tem-se um esquema da reação química de desacetilação da quitosana em presença de NaOH.

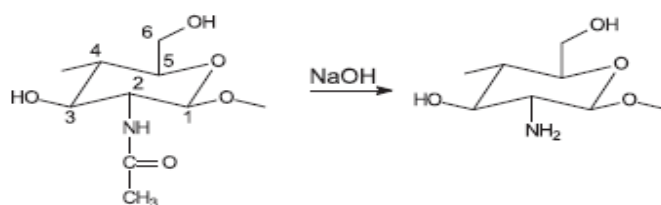


Figura 5 Reação química da desacetilação da quitina

Fonte: Airolodi (2008)

A quitosana é solúvel na maioria das soluções de ácidos orgânicos com pH inferior a 6,0. O ácido acético e o fórmico são os mais usados para sua solubilização. A viscosidade da quitosana em dispersão é influenciada por muitos fatores, tais como: o grau de desacetilação do polímero, a massa molar, a concentração, a força iônica, o pH e a temperatura. Geralmente, com o aumento da temperatura, a viscosidade diminui. Contudo, a mudança do pH da dispersão polimérica pode levar a diferentes resultados, dependendo do tipo de ácido empregado. Com ácido acético, a viscosidade da quitosana tende a aumentar, enquanto com o ácido clorídrico a viscosidade diminui (LI et al., 1997).

As possibilidades de utilização de quitosana na indústria de alimentos não inúmeras, não se limitando à formação de filmes biodegradáveis. Há relatos na literatura de sua utilização como agente emulsificante de aromas, antioxidante e estabilizante. É também utilizada em processos de clarificação de suco, recuperação de resíduos e purificação de água, destacando-se ainda seu uso na preservação microbológica do alimento (DEVLIEGHERE; VERMEULEN; DEBEVERE, 2004).

A aplicação de revestimentos sobre a superfície de frutas e hortaliças promove modificação da atmosfera do fruto reduzindo perda de água e diminuindo atividade respiratória (CHITARRA; CHITARRA, 2005), acarretando no aumento do tempo de comercialização desse fruto. De acordo com Apail et al. (2009) quitosana forma uma fina camada sobre a superfície dos frutos mostrando-se eficiente como barreira a gases, à perda de água e controlando o escurecimento enzimático, por promover atraso na atividade de polifenoloxidasas durante o armazenamento. Além disso, possui atividade antimicrobiana. Como morangos são frutos altamente perecíveis e suscetíveis à deterioração por microrganismos, a aplicação de substâncias bioativas torna-se alternativa segura e reflete uma

tecnologia limpa que pode melhorar suas características pós-colheita (CAMPOS; KWIATKOWSKI; CLEMENTE, 2011).

O uso da quitosana já foi relatado para manter a qualidade pós-colheita de frutos e hortaliças em diversos trabalhos encontrados na literatura, tais como uva Itália (CAMILI et al., 2007), pêssegos e kiwis (DU; GEMMA; IWAHORI, 1997), morangos (HAN et al., 2004; RIBEIRO, 2005), tomates (LIU et al., 2007), maçãs (ASSIS; ALVES, 2002), lichias (DONG et al., 2004) cenouras (DURANGO; SOARES; ANDRADE, 2006), mamão papaya (BAUTISTA-BANOS et al., 2003), mangas (CHIEN; SHEU; YANG, 2007), caquis (CIA et al., 2010), goiabas (CERQUEIRA et al., 2011) entre outros frutos.

Chien, Sheu e Yang (2007), trataram fatias de manga com soluções de quitosana, a diferentes concentrações, armazenadas a 6 °C. Não afetaram o gosto natural da manga em fatias e a característica de cor não diferiram das amostras *in natura*. Além disso, inibiram crescimento de microrganismos e prolongaram a qualidade e a vida de prateleira da manga.

As diferentes características do produto comercial tornam-se um dos aspectos que têm dificultado seu pleno uso na indústria alimentícia. As quitosanas disponíveis, principalmente no Brasil, são de procedências diversas e apresentam diferentes graus de pureza e densidade molar, além de não seguirem industrialmente um procedimento comum de desacetilação, o que torna os materiais comerciais consideravelmente diferentes entre si (ASSIS; ALVES, 2002). Outro aspecto importante é que a quitosana, por ser solúvel apenas em pH ácido, pode gerar reações com a superfície a ser revestida, alterando o aspecto e o sabor do fruto ou vegetal. De um modo geral, contudo, a quitosana tem sido internacionalmente aceita como material promissor para o revestimento de frutas, hortaliças e alimentos diversos.

2.6 Nanoestruturas à base de celulose

A celulose é o polímero natural mais abundante e o principal constituinte estruturante das fibras vegetais, conferindo-lhes estabilidade e resistência. As nanoestruturas de celulose têm baixo custo, são ambientalmente corretas e exibem características mecânicas excepcionais, o que as torna uma das mais atraentes classes de materiais para elaboração de nanocompósitos (HELBERT et al., 1996; PODSIADLO et al., 2005).

As cadeias de celulose são sintetizadas nos organismos, formando microfibrilas (ou nanofibras), que são feixes de moléculas alongadas e estabilizadas por meio de ligações de hidrogênio (AZIZI SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005; MATTOSO et al., 2009; WANG; SAIN , 2007). As microfibrilas (FIGURA 7) têm diâmetros de 2 nm a 20 nm (dependendo da origem), e comprimentos geralmente micrométricos (AZIZI SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005; OKSMAN et al., 2006).

As nanofibras de celulose oriundas de fontes renováveis têm sido o foco de pesquisa de vários autores nos últimos anos. O interesse se dá principalmente pelas características mecânicas dessas estruturas.

Cada microfibrila, formada por agregação de fibrilas elementares, é constituída de partes cristalinas e amorfas. As partes cristalinas – que podem ser isoladas por vários tratamentos – são os nanocristais (*whiskers*), com até 20 nm de diâmetro e centenas a milhares de nanômetros de comprimento (AZIZI SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005; BORSALI, 2004; DUJARDIN; BLASEBY; MANN, 2003).

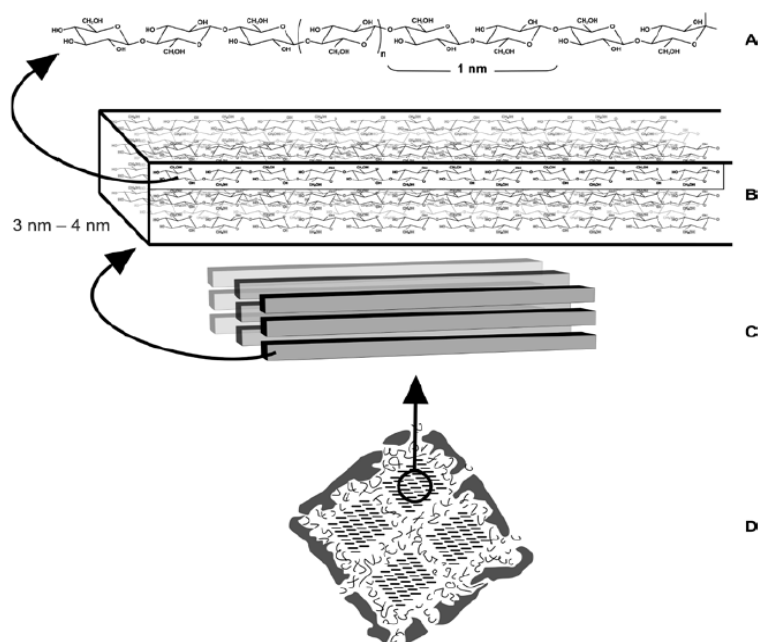


Figura 6 Estrutura interna de uma microfibrila de celulose

A - Cadeia de celulose

B - Fibrila elementar contendo feixes de cadeias de celulose;

C - Fibrilas elementares paralelas;

D - Quatro microfibrilas unidas por hemicelulose e lignina.

Fonte: Azeredo (2012)

O método mais comum para se obter nanocristais é a hidrólise ácida, que remove as regiões amorfas e conserva as porções cristalinas. Após hidrólise, as dimensões dos nanocristais dependem das condições de processo e da fonte de fibra celulósica da qual os nanocristais foram extraídos (GARDNER et al., 2008). A celulose microcristalina (CMC), semelhante aos nanocristais, é formada por partículas de celulose hidrolisada, consistindo de nanocristais juntamente a algumas áreas amorfas (PETERSSON; OKSMAN, 2006a).

Algumas espécies de bactérias produzem celulose com diâmetros já na faixa nanométrica, mesmo sem qualquer processamento (SUN et al., 2007), o que tem feito

com que a celulose bacteriana seja o material de escolha para elaboração de nanocompósitos, por várias equipes de pesquisa (BROWN; LABORIE, 2007; DAMMSTRÖM; SALMÉN; GATENHOLM, 2005; YANO et al., 2008).

Nanofibras de celulose são isolados a partir de diferentes fontes de fibras celulósicas (Tabela 2), de fonte vegetal, tais como algodão, eucalipto, sisal, coco, bananeira entre outras e de fonte animal, tal como os tunicados. As dimensões das nanofibras variam de acordo com a fonte e o processo pelo qual são obtidas.

Tabela 4 Dimensões médias de nanofibras de celulose de diferentes matérias primas

Matéria-prima	Comprimento (nm)	Diâmetro (nm)
Algodão	105-141	21-27
Celulose microcristalina	105	12
Tunicados	1000 – 2000	15
Casca de coco	201±57	5,6±0,98
Sisal	500	15
Eucalipto	200	15

Fonte: Adaptado de Borges (2012)

Materiais à base de amido têm sido estudados para agregar biodegradabilidade a sistemas compostos por polímeros derivados de petróleo, ou para serem aplicados na elaboração de materiais totalmente biodegradáveis. Entretanto, o aproveitamento do amido é limitado por sua característica quebradiça, a qual requer o uso de plastificantes que melhoram sua flexibilidade, mas comprometem as demais propriedades mecânicas e de barreira. A adição de nanocristais de celulose a materiais à base de amido melhora suas propriedades termomecânicas e reduz a sensibilidade do material à umidade, que é outra limitação do amido, mantendo sua biodegradabilidade (LIMA; BORSALI, 2004). A absorção de água varia inversamente com a concentração de nanocristais de celulose (DUFRESNE; DUPEYRE; VIGNON, 2000).

A redução da característica quebradiça do amido, pela adição de nanocristais, observada por Dufresne e Vignon (1998), parece ter relação com o efeito de transcristalização, descrito por Hulleman, Helbert e Chanzy (1996) como a orientação dos cristais de uma matriz semicristalina perpendicularmente às nanofibras de celulose.

Alguns estudos indicam que a barreira de filmes poliméricos à umidade também é melhorada com a nanofibra de celulose (SANCHEZ-GARCIA; GIMENEZ; LAGARON, 2008; SVAGAN; HEDENQVIST; BERGLUND, 2009). Segundo Sanchez-Garcia, Gimenez e Lagaron (2008), acredita-se que esse efeito decorra do aumento da tortuosidade do caminho a ser percorrido pelos permeantes. A figura 7 ilustra um esquema de como ocorre esse efeito no filme. Assim, quanto mais impermeável for a nanoestrutura, melhor será a barreira, que também é favorecida por boa dispersão na matriz (LAGARON; CATALÁ; GAVARA, 2004).

Azeredo et al. (2008) constataram que a celulose microcristalina foi efetiva em melhorar a barreira e as propriedades mecânicas, exceto a propriedade de alongação em filmes de quitosana. E mesmo variando a concentração de celulose microcristalina nos filmes a alongação ainda manteve-se baixa.

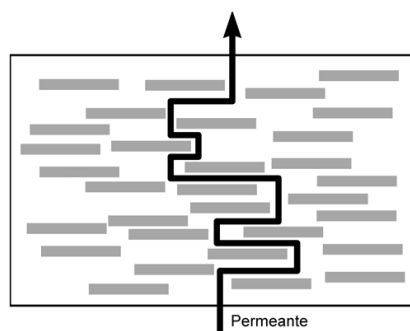


Figura 7 Caminho tortuoso de um gás permeante num nanocompósito
Fonte: Adaptado de Adame e Beall (2009)

Também não há consenso a respeito do efeito de NFC sobre a elongação dos compósitos. Alguns estudos indicam que as nanofibras comprometem a elongação de biopolímeros (KIM et al., 2009; TANG; LIU, 2008), enquanto outros sugerem que a elongação de alguns materiais não é afetada (IWATAKE; NOGI; YANO, 2008) ou até mesmo melhorada pela adição de NFC (PETERSSON; OKSMAN, 2006b; ZIMMERMANN; PÖHLER; GEIGER, 2004).

REFERÊNCIAS

ADAME, D.; BEALL, G. W. Direct measurement of the constrained polymer region in polyamide/clay nanocomposites and the implications for gas diffusion. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 42, p. 545-552, 2009.

AIROLDI, C. A relevante potencialidade dos centros básicos nitrogenados disponíveis em polímeros inorgânicos e biopolímeros na remoção catiônica. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 1, p.144-153, 2008.

ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**, Lausanne, v. 28, p. 1-63, 2000.

ANTUNES, L. C.; REISSER JUNIOR, C. Produção Integrada de Morango: oportunidade de mercado. In: SIMPÓSIO NACIONAL DO MORANGO, 4., E ENCONTRO DE PEQUENAS FRUTAS E FRUTAS NATIVAS DO MERCOSUL, 3., 2007, Pelotas. **Anais...** Pelotas: Embrapa Clima Temperado, 2007.

APAIL, W. et al. Effects of chitosan and citric acid on pericarp browning and polyphenol oxidase activity of longan fruit. **Journal of Science and Technology**, Kumasi, v. 31, n. 6, p. 621-628, 2009.

ASSIS, O. B. G.; ALVES, H.C. **Metodologia mínima para produção de filmes comestíveis de quitosanas e avaliação preliminar de seu uso como revestimento protetor em maçãs cortadas**. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2002. 5 p.

AZEREDO, H. M. C. et al. Propriedades mecânicas e de barreira de filmes nanocompósitos de quitosana e celulose microcristalina. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS, 18., 2008, Porto de Galinhas. **Anais...** Porto de Galinhas: [s. n.], 2008. 1 CD ROM.

AZEREDO, H. M. C. **Fundamentos da estabilidade de alimentos**. 2. ed. ver. e ampl. Brasília: Embrapa, 2012.

AZEREDO, H. M. C. Películas comestíveis em frutas conservadas por métodos combinados: potencial da aplicação. **Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos**, Curitiba, v. 21, n. 2, p. 267-278, 2003.

AZIZI SAMIR, M. A. S.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. **Biomacromolecules**, Washington, v. 6, p. 612-626, 2005.

BALBINO, J. M. de S. **Tecnologias para produção, colheita e pós-colheita de morangueiros**. Vitória: Incaper, 2004. 76 p.

BAUTISTA-BAÑOS, S. et al. Chitosan as potential natural compound to control pre and postharvest diseases of horticultural commodities. **Crop Protection**, Guildford, v. 25, p. 108-118, 2006.

BAUTISTA-BAÑOS, S. et al. Effects of chitosan and plant extracts on growth of *Colletotrichum gloeosporioides*, anthracnose levels and quality of papaya fruit. **Crop Protection**, Oxford, v. 22, n. 9, p. 1087-1092, 2003.

BELITZ, H. D.; GROSCH, W. **Química de los alimentos**. 2. ed. Zaragoza: Acríbia, 1992.

BORGES, J. G. **Obtenção de nanofibras via hidrólise enzimática de polpa de eucalipto por celulasas de *Aspergillus niger* e produção de biomassa extracelular por fungo isolado de cacau**. 2012. 157 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2012.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Portaria, nº. 540, de 27 de outubro de 1997. Regulamento técnico de aditivos alimentares: definições, classificação e emprego. **Diário Oficial [da] União**, Brasília, DF, v. 35, n. 6, p. 1251– 1259, 1997.

BROWN, E. E.; LABORIE, M. P. G. Bioengineering bacterial cellulose/poly(ethylene oxide) nanocomposites. **Biomacromolecules**, Washington, v. 8, n. 10, p. 3074-3081, 2007.

CAMILI, E. C. et al. Avaliação de quitosana, aplicada em pós-colheita, na proteção de uva 'Itália' contra *Botrytis cinerea*. **Summa Phytopathologica**, Botucatu, v. 33, n. 3, p. 215-221, 2007.

CAMPANA FILHO, S. P. et al. Extração, estruturas e propriedades de α - e β -quitina. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 644-650, 2007.

CAMPANIELLO, D. et al. Chitosan: antimicrobial activity and potential applications for preserving minimally processed strawberries. **Food Microbiology**, London, v. 25, p. 992-1000, 2008.

CAMPOS, R. P.; KWIATKOWSKI, A.; CLEMENTE, E. Post-harvest conservation of organic strawberries coated with cassava starch and chitosan. **Revista Ceres**, Viçosa, v. 58, n. 5, p. 554-560, Sept./Oct. 2011.

CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. **Ciência dos polímeros**. São Carlos; Artliber, 2002. 182 p.

CANTILLANO, R. F. F. (Ed.). **Morango**: pós-colheita. Pelotas: Embrapa Clima Temperado; Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2003. 28 p. (Frutas do Brasil, 42).

CANTILLANO, R. F. F. Fisiologia e manejo na colheita e pós-colheita de morangos. In. CARVALHO, S. P. (Coord.). **Boletim do morango**: cultivo convencional, segurança alimentar, cultivo orgânico. Belo Horizonte: Faemg, 2006. p. 97-105.

CARVALHO, S. P. Evolução da cultura do morangueiro nos últimos 50 anos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE OLERICULTURA, 51., Viçosa, MG, 2011. **Anais...** Viçosa, MG: UFV, 2011. 1 CD ROM.

CIA, P. et al. Quitosana no controle pós-colheita da podridão mole em caqui "Rama Forte". *Bragantia*, Campinas, v.69, n.3, p.745-752, 2010.

CHIEN, P. J.; SHEU, F.; LIN, H. R. Coating citrus (Murcott tangor) fruit with low molecular weight chitosan increases postharvest quality and shelf life. **Food Chemistry**, Barking, v.100, p.1160–1164, 2007.

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

CORDENUNSI, B. R. et al. Influence of cultivar on quality parameters and chemical composition of strawberry fruits grown in Brazil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 50, p. 2581–2586, 2002.

CORDENUNSI, B. R.; NASCIMENTO, J. R. O.; LAJOLO, F. M. Physicochemical changes related to quality of five strawberry fruit cultivars during coolstorage. **Food Chemistry**, Barking, v. 83, p. 167-173, 2003.

COSTA SILVA, H. S. R.; SANTOS, K. S. C. R.; FERREIRA, E. I. Quitosana: derivados hidrossolúveis, aplicações farmacêuticas e avanços. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, p. 776-785, 2006.

DALMAS, F. et al. Viscoelastic behavior and electrical properties of flexible nanofiber filled polymer nanocomposites. Influence of processing conditions. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 67, p. 829-839, 2007.

DAMMSTRÖM, S.; SALMÉN, L.; GATENHOLM, P. The effect of moisture on the dynamical mechanical properties of bacterial cellulose/glucuronoxylan nanocomposites. **Polymer**, Amsterdam, v. 46, n. 23, p. 10364-10371, 2005.

DE ANGELIS, R. C. **Importância de alimentos vegetais na proteção da saúde: fisiologia da nutrição protetora e preventiva de enfermidades degenerativas**. São Paulo: Atheneu, 2001. 295 p.

DEVLEIGHERE, F.; VERMEULEN, A.; DEBEVERE, J. Chitosan: antimicrobial activity, interaction with food components and applicability as a coating on fruit and vegetables. **Food Microbiology**, London, v. 21, p. 703-704, 2004.

DIAS, M. S. C. Morango. In. VENZON M.; PAULA JUNIOR, T. J. (Coord.). **101 Culturas**: manual de tecnologias agrícolas. Belo Horizonte: Epamig, 2007. 800 p.

DONG, H. et al. Effects of chitosan coating on quality and shelf life of peeled litchi fruit. **Journal of Food Engineering**, Califórnia, v. 64, n. 3, p. 355–358, 2004.

DUFRESNE, A.; DUPEYRE, D.; VIGNON, M. R. Cellulose microfibrils from potato tuber cells: processing and characterization of starch-cellulose microfibril composites. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 76, n. 14, p. 2080-2092, 2000.

DUFRESNE, A.; VIGNON, M. R. Improvement of starch film performances using cellulose microfibrils. **Macromolecules**, Easton, v. 31, p. 2693-2696, 1998.

DUJARDIN, E.; BLASEBY, M.; MANN, S. Synthesis of mesoporous silica by sol-gel mineralisation of cellulose nanorod nematic suspensions. **Journal of Materials Chemistry**, Cambridge, v. 13, n. 4, p. 696-699, 2003.

DU, J. M.; GEMMA, H.; IWAHORI, S. Effects of chitosan coating on the storage of peach, Japanese pear, and kiwifruit. **Journal of the Japanese Society for Horticultural Science**, Tokyo, v. 66, p. 15–22, 1997.

DURANGO, A. M.; SOARES, N. F. F.; ANDRADE, N. J. Microbiological evaluation of an edible antimicrobial coating on minimally processed carrots. **Food Control**, Guildford, v. 17, n. 5, p. 336–341, 2006.

FRANCO, G. **Tabelas de composição química dos alimentos**. São Paulo: Atheneu, 2002. 303 p.

FERREIRA, M. D. et al. Avaliação da etapa da colheita em tomates de mesa cv. Débora. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 7, n. 2, p. 173-178, 2004.

GALLO, J. A. Q. et al. Lipidic hydrophobic, physical state and distribution effects on the properties of emulsion-based films. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, v. 180, n. 1, p. 37- 46, 2000.

GARCIA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Plasticized starch-based coatings to improve strawberry (Fragaria X ananassi) quality and stability. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 46, n. 9, p. 3758-3767, 1998b.

GARCIA, M. A; MARTINO, M, N.; ZARITZKY, N. E. Starch-based coatings: effect on refrigerated strawberry (Fragaria ananassa) quality. **Journal of Science and Food Agricultural**, New York, v. 76, p. 411-420, 1998a.

GARDNER, D. J. et al. Adhesion and surface issues in cellulose and nanocellulose. **Journal of Adhesion Science and Technology**, Utrecht, v. 22, p. 545-567, 2008.

HAN, C. et al. Edible coatings to improve storability and enhance nutritional value of fresh and frozen strawberries (Fragaria × ananassa) and raspberries (Rubus ideaus). **Postharvest Biology and Technology**, Amsterdam, v. 33, p. 67-78, 2004.

HANNUM, S. M. Potential impact of strawberries on human health: a review of the science. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Boca Raton, v. 44, n. 1, p. 1-17, 2004.

HENRIQUE, C. M.; CEREDA, C. M. Utilização de biofilmes na conservação póscolheita de morango (Fragaria Ananassa Duch) cv IAC Campinas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 19, n. 2, p. 231-233, 1999.

HULLEMAN, S. H. D.; HELBERT, W.; CHANZY, H. Single crystals of V amylose complexed with glycerol. **International Journal of Biological Macromolecules**, Guildford, v. 18, p. 115-122, 1996.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATISTICA.
Levantamento sistematico da produção Agrícola – LSPA. Disponível em:
<<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/>> .
Acesso em: 12 de outubro de 2014. Rio de Janeiro,2014.

IWATAKE, A.; NOGI, M.; YANO, H. Cellulose nanofiber-reinforced polylactic acid. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 68, p. 2103-2106, 2008.

JORDAN, J. et al. Experimental trends in polymer nanocomposites: a review. **Materials Science & Engineering A**, Lausanne, v. 393, n. 1/2, p. 1-11, 2005.

KADER, A. A. Postharvest biology and technology: an overview. In: _____. et al. **Postharvest technology of horticultural crops**. Oakland: University of California, 1992. p. 15-20. (Publication, 3311).

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

KHADEMHOSEINI, A.; LANGER, R. Nanobiotechnology: drug delivery and tissue engineering. **Chemical Engineering Progress**, New York, v. 102, n. 2, p. 38-42, 2006.

KIM, Y. et al. Transparent nanocomposites prepared by incorporating microbial nanofibrils into poly(L-lactic acid). **Current Applied Physics**, Amsterdam, v. 9, n. 1, p. 69-71, 2009. Suppl.

LAGARON, J. M.; CATALÁ, R.; GAVARA, R. Structural characteristics defining high barrier polymeric materials. **Materials Science and Technology**, London, v. 20, p. 1-7, 2004.

LIMA, M. M. D.; BORSALI, R. Rodlike cellulose microcrystals: structure, properties, and applications. **Macromolecular Rapid Communications**, Weinheim, v. 25, n. 7, p. 771-787, 2004.

LI, Q. et al. Applications and properties of chitosan. In: GOOSEN, M. F. A. (Ed.) **Applications of chitin and chitosan**. Basel: Technomic, 1997. p. 3-29.

LIU, J et al. Effects of chitosan on control of postharvest diseases and physiological response of tomato fruit. **Postharvest Biology and Technology**, Amsterdam, v. 44, n. 3, p. 300-306, 2007.

MATTOSO, L. H. C. et al. Electrically conductive nanocomposites made from cellulose nanofibrils and polyaniline. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, Valencia, v. 9, p. 2917-2922, 2009.

OKSMAN, K. et al. Manufacturing process of cellulose whiskers/polylactic acid nanocomposites. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 66, p. 2776-2784, 2006.

PARISI, M. C. M.; SINIGAGLIA, C. Caracterização e quantificação de injúrias pós-colheita em morangos em dois mercados atacadistas de São Paulo. **Pesquisa & Tecnologia**, São Paulo, v. 9, n. 6, mar. 2012.

PERKINS-VEAZIE, P. Growth and ripening of strawberry fruit. **Horticultural Reviews**, New York, v. 17, p. 321-330, 2010.

PETERSSON, L.; OKSMAN, K. Biopolymer based nanocomposites: Comparing layered silicates and microcrystalline cellulose as nanoreinforcement. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 66, p. 2187-2196, 2006a.

PETERSSON, L.; OKSMAN, K. Preparation and properties of biopolymer based nanocomposite films using microcrystalline cellulose. In: OKSMAN, K.; SAIN, M. (Ed.). **Cellulose nanocomposites, processing, characterization and properties**. Oxford: Oxford University, 2006b. p. 132-215.

PODSIADLO, P. et al. Molecularly engineered nanocomposites: layer-by-layer assembly of cellulose nanocrystals. **Biomacromolecules**, Washington, v. 6, p. 2914-2918, 2005.

QIAO, R.; BRINSON, L. C. Simulation of interphase percolation and gradients in polymer nanocomposites. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 69, n. 3-4, p. 491-499, 2009.

RAVEN, P. H; EVERT, R. F; EICHHORN, S. E. **Biologia vegetal**. 7. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2007. p. 830.

REIS, A.; COSTA, H. Principais doenças do morangueiro no Brasil e seu controle. Circular técnica. Embrapa. Brasília. v. 96, p.9. 2011 Disponível em: <http://www.cnpq.embrapa.br/paginas/seriedocumentos/publicacoes2011/ct_96.pdf> . Acessado em 25 de novembro de 2014.

RIBEIRO, C. **Estudo de estratégias para a valorização industrial do morango**. 2005. 65 f. Dissertação (Mestrado em Bioempreendedorismo em Plantas) –Universidade de Minho, Braga, 2005.

ROCO, M. C. Nanotechnology: convergence with modern biology and medicine. **Current Opinion in Biotechnology**, London, GB, v. 14, n. 3, p. 337-346, 2003.

SANCHEZ-GARCIA, M. D.; GIMENEZ, E.; LAGARON, J. M. Morphology and barrier properties of solvent cast composites of thermoplastic biopolymers and purified cellulose fibers. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 71, p. 235-244, 2008.

SANTOS, J. E. **Preparação, caracterização e estudos termoanalíticos de bases de Schiff biopoliméricas e seus complexos de cobre**. 2004. 124 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.

SANTOS, L. O. et al. Técnicas de conservação pós-colheita do morango. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v. 28, n. 236. p. 84-87, 2007.

SEERAM, N. P. et al. Blackberry, black raspberry, blueberry, cranberry, red raspberry, and strawberry extracts inhibit growth and stimulate apoptosis of human cancer cells in vitro. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 54, p. 9329-9339, 2006.

SENHOR, R. F. et al. Eficiência de diferentes fungicidas no controle de *Alternaria alternata*, agente causal da podridão pós-colheita em frutos de meloeiro. **Revista Caatinga**, Mossoró, v. 22, n. 4, p. 14-19, 2008.

SOLOMONS, T. W. G. "Carbohydrates". In: _____. **Organic chemistry**. New York: J. Wiley & Sons, 1996. Cap. 22.

SUN, D. P. et al. Preliminary research on structure and properties of nano-cellulose. **Journal of Wuhan University of Technology -Materials Science Edition**, Wuhan, v. 22, n. 4, p. 677-680, 2007.

SVAGAN, A. J.; HEDENQVIST, M. S.; BERGLUND, L. Reduced water vapour sorption in cellulose nanocomposites with starch matrix. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 69, n. 3/4, p. 500-506, 2009.

TABELA BRASILEIRA DE COMPOSIÇÃO DOS ALIMENTOS. 2006.
Disponível em: <http://www.unicamp.br/nepa//taco/contar/taco_versao2.pdf>.
Acesso em: 15 jan. 2015.

TANADA-PALMU, P. S.; GROSSO, C. R. F. Effect of edible wheat gluten-based films and coatings on refrigerated strawberry (*Fragaria ananassa*) quality. **Postharvest Biology and Technology**, Amsterdam, v. 36, p. 199-208, 2005.

TANAKA, M. A. S.; BETTI, J. A.; KIMATI, H. Doenças do morangueiro. In: KIMATI, H. et al. (Ed.). **Manual de fitopatologia**. São Paulo: Agronômica Ceres, 2005. p. 489-499.

TANG, C.; LIU, H. Cellulose nanofiber reinforced poly (vinyl alcohol) composite film with high visible light transmittance. **Composites Part A**, Amsterdam, v. 39, n. 10, p. 1638-1643, 2008.

TULIPANI, S. et al. Influence of environmental and genetic factors on health-related compounds in strawberry. **Food Chemistry**, Barking, v. 124, p. 906-913, 2011.

ULLIO, L.; MACARTHUR, E. **Strawberry disease control guide**. 2004. Disponível em: <http://www.dpi.nsw.gov.au/__data/assets/pdf_file/0011/119558/strawberry-disease-control.pdf>. Acesso em: 15 jan. 2015.

VANDENDRIESSCHE, T. et al. Evaluation of fast volatile analysis for detection of *Botrytis cinerea* infection strawberry. **Food Microbiology**, London, v. 32, p. 406-414, 2012.

WANG, B.; SAIN, M. Isolation of nanofibers from soybean source and their reinforcing capability on synthetic polymers. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 67, n. 11-12, p. 2521-2527, 2007.

WILKINSON, J. **Mercado redes e valores: o novo mundo da agricultura familiar**. Porto Alegre: UFRGS, 2008.

YANO, S. et al. Preparation and mechanical properties of bacterial cellulose nanocomposites loaded with silica nanoparticles. **Cellulose**, New York, v. 15, n. 1, p. 111-120, 2008.

ZIMMERMANN, T.; PÖHLER, E.; GEIGER, T. Cellulose fibrils for polymer reinforcement. **Advanced Engineering Materials**, Weinheim, v. 6, n. 9, p. 754-761, 2004.

ZUNINO, S. J. et al. Effect of dietary strawberry powder on blood lipids and inflammatory markers in obese human subjects. **British Journal of Nutrition**, London, v. 108, p. 900-909, 2012.

CAPÍTULO 2 - Artigo

“ELABORAÇÃO DE BIONANOCOMPÓSITO QUITOSANA/NANOFIBRA DE CELULOSE E SEU EFEITO SOBRE A QUALIDADE DE MORANGOS”

“Versão preliminar – Rev. Carbohydrate Polymers”

Resumo

O objetivo desse trabalho foi desenvolver bionanocompósitos quitosana/nanofibra de celulose e estudar seu efeito na qualidade pós-colheita de morangos. Para elaboração foram testadas 6 formulações distintas: 1% de quitosana, 1% de quitosana acrescida de 3% e 5% de nanofibra de celulose (NFC), 2% de quitosana e 2% de quitosana com 3% e 5% de nanofibra de celulose (NFC), usando o método “casting”. Foram realizadas análises de coloração, espessura, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e permeabilidade a vapor de água. A partir dos resultados determinou-se a melhor formulação de filme para o recobrimento de morangos. O revestimento foi elaborado a partir de 3 formulações: 1% de quitosana, 1% de quitosana + 3% de NFC e 1% de quitosana + 5% de NFC. Os morangos foram imersos nas soluções e acondicionados em câmara fria ($1^{\circ}\text{C}\pm 1$). Foram realizadas análises de perda de massa, textura, atividade da poligacturonase (PG), coloração, pH, acidez titulável, sólidos solúveis, deterioração fúngica por avaliação visual, vitamina C, fenólicos totais, antocianinas, atividade da fenilalanina amônia liase (PAL) e atividade antioxidante por três metodologias (ABTS, DPPH em EC 50 e auto oxidação do sistema beta-caroteno/ácidos linoleico). A coloração (L^* , a^* , b^*) do

filme não foi afetada com o aumento da concentração de nanofibra de celulose, já espessura e a permeabilidade a vapor de água foram afetadas pela adição de NFC. O revestimento com maior concentração de NFC obteve melhor desempenho quanto à redução de perda de massa e de firmeza do fruto. A coloração (L^* , a^* , b^*) foi influenciada positivamente pela adição do revestimento, independente da formulação, assim como o teor de sólidos solúveis, a atividade enzimática da PG e a aparência do fruto. Quanto ao pH e acidez titulável não apresentaram diferença significativa entre os tratamentos. Observou-se que o teor de vitamina C, fenólicos totais, antocianinas bem como a atividade da PAL e a atividade antioxidante foram influenciadas pelo revestimento de quitosana, porém não pela adição de NFC.

Termos para indexação: nanocompósitos, biodegradáveis, compósitos verde, renovável

ABSTRACT

The aim of this study was to develop bionanocomposites chitosan / cellulose nanofiber and study its effect on the postharvest quality of strawberries. To prepare the films 6 different formulations were tested: 1% chitosan, chitosan plus 1% 3% and 5% cellulose nanofiber (NFC), 2% chitosan and 2% chitosan with 3% and 5% of nanofiber cellulose (NFC) using the "casting" method. Analyses of colouring, thickness, scanning electron microscopy (SEM) and permeability to water vapour were performed. in order to determine the best film formulation for coating strawberries. The coating was prepared from 3 formulations: 1% chitosan, chitosan 1% + 3% NFC and 1% chitosan + 5% NFC. Strawberries was immersed in the solutions and put in cold storage ($1^{\circ}\text{C} \pm 1$). Also, the following analyses was performed in the samples: loss of mass, texture, activity poligatacturonase (PG), color, pH, titratable acidity, soluble solids, fungal decay by visual assessment, vitamin C, total phenolics, anthocyanins, phenylalanine ammonia lyase activity (PAL) and antioxidant activity of three methods (ABTS, DPPH in EC50 and self-carotene beta-oxidation system / linoleic acids). The color (L^* , a^* , b^*) of the film was not affected by increasing the concentration of cellulose nanofiber, since the thickness and permeability to water vapor were affected by the addition of NFC. The coating with the highest concentration of NFC performed better in reducing mass loss and firmness of the fruit. The color (L^* , $^{\circ}\text{h}$, C) was positively influenced by the addition of the coating, independent of the formulation, and the soluble solids content, the enzymatic activity of PG and the appearance of the fruit. Related to pH and titratable acidity were not significantly different between treatments. It was observed that the content of vitamin C, total phenolics, anthocyanins and the activity of PAL and the antioxidant activity were influenced by chitosan coating, but not by the addition of NFC.

Index terms: nanocomposites, biodegradable composites green, renewable

Chemical Compounds:

Ascorbic Acid (PubChem CID 54670067); ABTS (PubChem CID 54670067); Beta-carotene (PubChem CID 5280489); DPPH (PubChem CID 74368); Acetic Acid (PubChem CID 176).

1 INTRODUÇÃO

Os esforços para reduzir o fluxo do volume de embalagens e resíduos gerados atualmente estão intimamente ligados com a maior conscientização da população, que valoriza produtos que apresentem em sua composição matérias primas de fontes renováveis ou que eliminem mesmo que parcialmente materiais poluentes (ENDRES e SIEBERT-RATHS, 2012).

Uma alternativa viável para aumentar a conservação pós-colheita de frutas e hortaliças é a aplicação de filmes comestíveis (MORAES e SARANTÓPOULOS, 2009). Em frutos consumidos preferencialmente in natura, como é o caso do morango, a aplicação de filmes de materiais biodegradáveis e comestíveis é muito promissora (PRATES e ASCHERI, 2011).

Um destaque especial tem sido dado a quitosana graças as suas propriedades filmogênicas, vem sendo utilizada de forma segura no revestimento de frutas. É o segundo polissacarídeo mais abundante na natureza, não é tóxica, é biodegradável e apresenta capacidade de formar filmes com propriedades antimicrobianas comprovadas (LECETA, GUERRERO e de LA CABA, 2013).

A grande disponibilidade, baixos peso e custo fazem das fibras naturais um material de considerável aplicabilidade para a utilização em compósitos (MIRANDA et al., 2012; PATRA et al., 2013). O fracionamento das fibras e a utilização dos seus constituintes tem se mostrado um importante campo para pesquisa. Dentro desse campo, a nanocelulose possui considerável potencial de utilização como reforço em polímeros, devido à obtenção de razões de aspecto comparáveis àquelas conseguidas com materiais sintéticos (GARCIA et al., 2010; BRAUN et al., 2013).

O consumo de alimentos saudáveis acompanha o aumento da expectativa de vida, assim hábitos saudáveis estão cada vez mais presentes no dia a dia. O alimento não deve suprir apenas a necessidade nutricional básica,

pois, hoje a demanda é por alimentos que atuem de alguma forma na prevenção de possíveis patologias (KAUR; DAS, 2011). Nesse cenário, se destacam os frutos vermelhos, como o morango, que além da grande aceitação sensorial, apresentam concentrações significativas de compostos fenólicos, muito associados à prevenção de doenças crônicas (AABY et al., 2012).

A vida útil do morango é muito reduzida devido a uma série de fatores intrínsecos: elevada taxa de respiração, epiderme muito fina, suscetibilidade a contaminação por microrganismos, entre outros, que aliados a fatores extrínsecos como falhas no transporte, no manuseio e falta de refrigeração fazem com que a perda desse fruto chegue a 40% do total plantado. Produto de alto valor comercial, principalmente no mercado in natura, o morango requer tecnologias adequadas para aprimorar a conservação (CALEGARO et al., 2002) e prolongar a disponibilidade de sua oferta.

O objetivo nesse trabalho foi elaborar bionanocompósitos de quitosana/nanofibra de celulose, caracteriza-los quanto as propriedades físicas, microestruturais e de permeabilidade e estudar seu efeito na pós-colheita do morango.

2 MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido em duas etapas. A primeira traz a elaboração dos bionanocompósitos quitosana/nanofibra de celulose e a segunda sua aplicação em morangos.

1.2.1 Elaboração dos bionanocompósitos quitosana/nanofibra de celulose.

Para elaboração dos filmes de quitosana foi utilizada a matéria prima da empresa Polymar Ind. Com. Importação e Exportação LTDA. O preparo dos filmes foi realizado pela dispersão de 1g e 2g de quitosana em 100 ml de ácido

acético glacial (Cromato Produtos Químicos Ltda, nº ref: 1010352) 1% (v/v). A solução foi mantida em agitação constante por 24 horas. Os filmes foram obtidos pelo método de casting. As diferentes concentrações (1% e 2% de quitosana) foram colocadas uniformemente em placas de Petri, para secagem em temperatura ambiente por 16 horas.

Para a obtenção dos filmes com NFC, adicionou-se as nanofibras de celulose de eucalipto com aspecto gelatinoso, obtidas por um desfibrilador mecânico (Grinder supermasscoloider MKCA6-3, MASUKO SANGYOU Co., Ltda.) com velocidade de trabalho de 1700 rpm e corrente elétrica de 5A, de acordo com a metodologia descrita por TONOLI et al.,(2012). A suspensão de nanofibra obtida no desfibrilador foi adicionada às soluções com diferentes concentrações de quitosana após 24 horas de agitação e com a ajuda de um ultrasson foram incorporadas em diferentes concentrações (3% e 5%) de nanofibra de celulose (NFC) às soluções de quitosana (1% e 2%) e mantidas em agitação por 1 hora. Os filmes foram obtidos de forma idêntica a anterior.

Os filmes biodegradáveis foram submetidos à análise de cor, por meio do padrão CIE Lab: $L^*a^*b^*$ (L^* = luminosidade, faixa de 0 (preto) a 100 (branco); parâmetro a^* = variação no eixo verde/vermelho ($-a^*/a^*$) e o parâmetro b^* = variação no eixo azul/amarelo ($-b^*/b^*$), determinadas no Konica Minolta, CM-5, com ângulo de observação 10° e iluminante D65. A variação de cor (ΔE) foi calculada de acordo com a equação abaixo:

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

Onde: $\Delta L^* = L^* - L_0^*$

$$\Delta a^* = a^* - a_0^*$$

$$\Delta b^* = b^* - b_0^*$$

Micrografias dos filmes foram geradas em um microscópio eletrônico de varredura LEO EVO 40XVP (Carl Zeiss, Oberkochen, Germany). As imagens

foram geradas por elétrons secundários, acelerados a uma tensão de 20kV e a uma distância de trabalho de 8 mm.

A espessura das amostras foi medida com o auxílio de um micrômetro de mão (MITUTOYO 102-217) com divisões de 0,01 mm. A medida de espessura utilizada foi uma média de 6 medidas tomadas aleatoriamente em vários pontos do filmes.

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes elaborados foi determinada com base na norma E 96-80 da ASTM adaptado por Carvalho (1997).

Os resultados foram submetidos à análise de variância, e as médias, quando pertinentes, submetidas ao teste de Tukey, a 5% de probabilidade, utilizando o pacote computacional SISVAR.

2.1 Revestimento dos morangos com os bionanocompósitos

Os morangos cv. Camarosa foram adquiridos no município de Barbacena-MG e encaminhados ao laboratório de pós-colheita de frutas e hortaliças do Departamento de Ciência dos Alimentos da Universidade Federal de Lavras. Em seguida foram selecionados de acordo com a ausência de danos mecânicos e contaminação microbiológica, uniformidade de tamanho e coloração (3/4 de coloração vermelha). Os morangos foram sanificados em solução de hipoclorito de sódio 50mg L⁻¹.

Os morangos foram distribuídos aleatoriamente em 4 grupos. Três grupos foram revestidos com formulações distintas de revestimento (2 deles foram tratados com 1% de quitosana acrescida de 3% e 5% de NFC e o outro somente com 1% de quitosana). Os morangos foram imersos por 30 segundos nas soluções filmogênicas e armazenados na câmara fria até secagem completa dos revestimento. Em seguida, 150g do fruto foram acondicionados em embalagens

de polipropileno (15x11x6cm) e armazenados a 1°C ±1. O morango foi armazenado por 21 dias e as análises foram realizadas de 3 em 3 dias. O último grupo não passou por nenhum tratamento (controle), sendo armazenado da mesma forma, porém sua análise só foi possível até 15º dia, devido a elevada incidência de contaminação microbiológica.

A perda de peso do fruto ao longo do armazenamento foi determinada com o auxílio de uma balança analítica digital levando-se em consideração o peso inicial da bandeja e o peso final. O resultado foi expresso em porcentagem.

A firmeza foi mensurada com auxílio de um texturômetro modelo TA-XT2i (Stable Micro Systems Ltd.). Foram realizadas 6 medições por parcela, utilizando em todas as leituras a ponteira P/2N, com velocidades de 4 mm.s-1 (pré-teste), 2 mm.s-1 (teste), e 8 mm.s-1 (pós-teste); e profundidade de penetração de 5 mm. Os resultados foram expressos em Newton (N).

A atividade enzimática da PG (poligalacturonase) foi determinada segundo Markovic et al., (1975) e os doseados pela técnica de Somogyi, adaptada por Nelson (1944). A atividade da enzima foi expressa em unidade enzimática min⁻¹.g⁻¹ de fruto.

A coloração foi determinada utilizando-se um colorímetro Minolta CR 400. Os valores a* e b* foram utilizados para calcular o ângulo Hue (h°) [arctan (b*/a*)] e o Croma (C) [(a*² + b*²)^{1/2}].

A determinação de AT (% de ácido cítrico) foi realizada por titulação com solução NaOH 0,1N, utilizando fenolftaleína como indicador. O pH foi determinado utilizando um pHmetro (Tecnal TEC-3MP) segundo AOAC (2005). Os sólidos soluveis foram obtidos por refratometria com o auxílio de refratômetro digital (Reichert AR 200) (AOAC, 2005).

A deterioração fúngica se deu por avaliação visual. Morangos que apresentavam desenvolvimento micelial na superfície eram considerados

contaminados. O resultado foi expresso em porcentagem de morangos impróprios para o consumo/ou contaminados.

A quantificação da concentração de vitamina C (ácido ascórbico) foi realizada por método colorimétrico, empregando-se 2,4 dinitrofenilhidrazina e os resultados expressos em mg de ácido ascórbico por 100g^{-1} de polpa, segundo STROHECKER e HENNING (1967). A determinação do teor de fenólicos totais foi realizada empregando-se o reagente de Folin-Ciocalteu. Os resultados foram expressos em mg de equivalentes de ácido gálico por 100g do fruto (mg EAG. 100g^{-1}) (WATERHOUSE, 2002).

Os teores de antocianinas totais foram quantificados seguindo-se o método do pH diferencial, proposto por GIUSTI e WROLSTAD (2001). O conteúdo de antocianinas monoméricas (AM) foi calculado como cianidina-3-glicosídeo (PM = 449,2) e os resultados expressos em mg 100g^{-1} do fruto, através da fórmula abaixo:

$$\text{AM (mg.}100\text{ mL}^{-1}) = (\text{A} \times \text{PM} \times \text{fator de diluição} \times 100) / \epsilon (26900) \times 1$$

Onde: A= Absorbância e ϵ = Absortividade Molar

A atividade da fenilalanina amônia liase (FAL) foi estimada pelo método com modificações descrito por HYODO, KUROOA, YANG (1978) e expressa em unidades de atividade enzimática por minuto por grama de fruto (UAE. $\text{min}^{-1}.\text{g}^{-1}$ de fruto).

A atividade antioxidante foi calculada por três metodologias ABTS, DPPH expresso em EC 50 e pela auto-oxidação do sistema do beta-caroteno/ácido linoleico. A capacidade antioxidante pela redução do radical livre $\text{ABTS}+\bullet$ foi determinada de acordo com o método modificado por RUFINO et al., 2007a. Sendo os resultados expressos em μM trolox/g do fruto.

Para o método de DPPH foi adotada a metodologia de RUFINO et al., 2007b, os resultados expressos em EC 50, que representa a quantidade de antioxidante para diminuir a concentração inicial de DPPH em 50.

Para quantificação do sistema beta-caroteno/ácido linoleico adotou-se a metodologia modificada por RUFINO et al., 2007c. Os resultados podem ser expressos de acordo com as equações abaixo (3) e (4).

$$\% \text{ Oxidação} = \frac{[(\text{Redução Abs}) \text{ amostra} \times 100]}{(\text{Redução Abs}) \text{ sistema}} \quad (3)$$

$$\% \text{ Proteção} = 100 - (\% \text{ Oxidação}) \quad (4)$$

O experimento foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado (DIC), em esquema fatorial 8×4 , sendo 8 dias de armazenamento (0,3,6,9,12,15,18 e 21) e 4 tratamentos (três formulações de filme e o controle) com três repetições, sendo a parcela experimental constituída de uma bandeja de 150g. Os resultados foram submetidos à análise de variância sendo as médias, quando significativas, comparadas pelo teste de Tukey ou submetidas à regressão polinomial, a 5% de probabilidade, utilizando o pacote computacional SISVAR.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os atributos de cor são variáveis muito importantes na escolha do filme. Sabe-se que aceitabilidade do filme do mercado está intimamente ligada com sua transparência, permitindo assim que o consumidor veja o alimento revestido. A Tabela 1 traz os parâmetros de cor para cada tratamento. É possível observar que a alteração na concentração de quitosana foi a principal responsável pela mudança do parâmetro L^* e b^* .

O aumento da concentração de quitosana ocasionou uma diminuição de L^* (perda de claridade), o que indica uma coloração mais escura para filmes com 2% de quitosana, independente da concentração de NFC. O mesmo aconteceu

para a coordenada b^* , onde o aumento do percentual de quitosana elevou a coloração amarela dos filmes biodegradáveis.

A quitosana apresenta coloração amarela, sendo assim era esperado que o aumento em seu percentual provocasse tal alteração. A variável a^* não sofreu nenhuma alterações significativas nos tratamentos analisados.

CASARIEGO et al., (2009) obtiveram valor da coordenada b^* de 9,66 para filmes com 1% de quitosana e de 12,76 para filmes com 2% de quitosana. Vários são os fatores que interferem nos resultados, o tipo de ácido utilizado na preparação do filme e sua concentração, além das propriedades da quitosana e dos demais componentes do filme são os principais.

Tabela 1 Valores dos parâmetros L^* , a^* e b^* para diferentes formulações de filmes

Concentração de NFC		1% Quitosana	2% Quitosana
0% de NFC	L^*	86,21a	72,12b
	a^*	-0,60a	-0,64 ^a
	b^*	2,98a	5,84b
3% de NFC	L^*	86,30a	71,76b
	a^*	-0,64a	-0,60 ^a
	b^*	3,02a	6,08b
	ΔE	1,24	1,31
5% de NFC	L^*	85,48a	72,32b
	a^*	-0,60a	-0,62 ^a
	b^*	2,93a	5,93b
	ΔE	1,40	1,27

*Médias seguidas de mesma letra na linha não diferem estatisticamente pelo teste de tukey, ao nível de 5% de probabilidade.

Nanocompósitos de celulose são uma das estruturas mais promissoras na área de embalagem. Alguns trabalhos evidenciam que o interesse comercial na obtenção de nanopartículas para serem utilizadas como aditivos e incorporadas em compósitos tem se concentrado principalmente em fontes como argila, sílica

(PAVLIDOU e PAPASPYRIDES, 2012) e outros materiais inorgânicos, como os nanotubos de carbono (LAU, GU e HUI, 2006) e nanofibras de celulose.

A Figura 1 mostra as micrografias dos filmes com 1% e 2% de quitosana e as suas variações de nanofibra (0%,3% e 5%). A Figura 1 (a e b) são dos filmes de quitosana com 1% e 2% respectivamente, sem adição de nanofibra. É possível observar pequenos aglomerados em ambas as formulações, provenientes da extração ineficaz desse polissacarídeo. A obtenção da quitosana no Brasil é um grande empecilho para elaboração de filmes, uma vez que não se segue uma regulamentação quando os mecanismos de obtenção, gerando quitosana propriedades distintas, interferindo diretamente na qualidade do filme biodegradável.

Quando ocorre a adição de 3% de nanofibra de celulose em ambas as concentrações de quitosana (Figura 1- c e d) percebe-se a ocorrência de feixes de nanofibra ao longo na matriz polimérica. O mesmo padrão de dispersão pode ser observado na Figura 1(e - f), com a adição de 5% de nanofibra, juntamente com o aumento significativo de feixes de NFC. Essa presença pode ser um indicativo que a tortuosidade desse filme seja maior, o que interfere nas propriedades dos filmes, como por exemplo, permeabilidade a vapor de água.

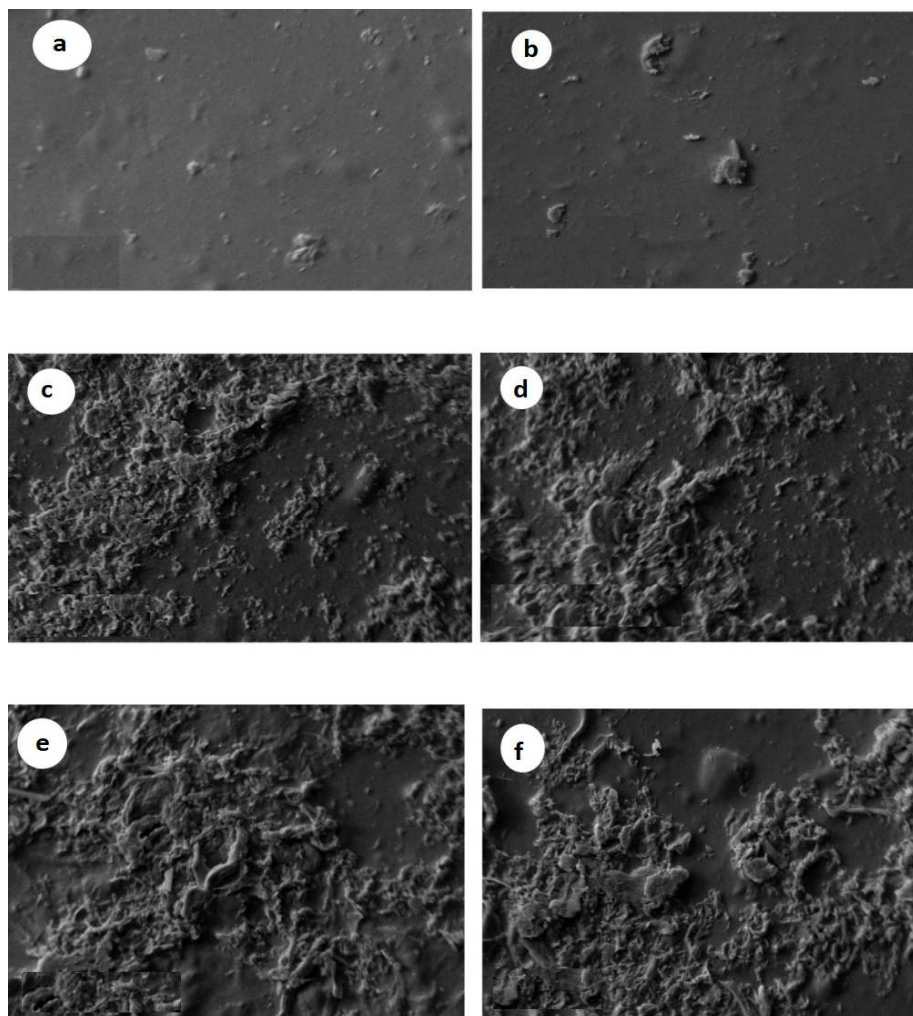


Figura 1 Micrografias obtidas por MEV com aumento de 400x dos filmes de quitosana (1% e 2%) adicionados de nanofibra de celulose (0%,3%,5%). (a: Filme com 1% de quitosana; b: Filme com 2% de quitosana; c: Filme com 1% de quitosana + 3 % de NFC; d: Filme com 2% de quitosana + 3% NFC; e: Filme com 1% de quitosana + 5% de NFC; f: Filme com 2% de quitosana + 5% de NFC)

A espessura dos filmes biodegradáveis é de extrema importância para caracterização do filme, através dela pode-se definir melhor a função e o produto

no qual será aplicado. Quanto a espessura do filme, JIMÉNEZ et al., (2012) afirma que não basta ser adequada, é necessária que as medidas de espessura sejam o mais homogêneas possíveis, prevenindo assim possíveis defeitos na conservação do produto embalado, como por exemplo danos mecânicos. A Tabela 2 traz os valores de espessura encontrados.

Tabela 2 Espessura (mm) dos filmes de quitosana (1% e 2%) e nanofibra (0%, 3% e 5%)

Concentração de Quitosana	0% de nanofibra	3% de nanofibra	5% de nanofibra
1%	0,0433a	0,0633b	0,0874c
2%	0,0462a	0,0653b	0,0866c

*Médias seguidas de mesma letra na linha não diferem estatisticamente pelo teste de tukey, ao nível de 5% de probabilidade.

É possível perceber que a adição de NFC proporcionou um aumento significativo na espessura dos filmes. Aqueles com maior concentração de NFC (5%) foram os que apresentaram maiores valores de espessura. Esse resultado já era esperado, uma vez que a adição de NFC em filmes biodegradáveis tem como principal função melhorar as propriedades de barreira e mecânicas dos filmes.

Os resultados de permeabilidade podem ser observados na Figura 2. A alta permeabilidade dos filmes de quitosana sem a adição de NFC podem ser explicados devido ao caráter hidrofílico da molécula de quitosana, fazendo com que os filmes biodegradáveis não apresentem uma boa barreira à umidade. As moléculas de quitosana contem grupos polares em sua estrutura que são capazes de se ligar a água presente do ambiente por meio de pontes de hidrogênio. Esse aumento da presença de vapor de água provoca uma série de interações na

matriz polimérica que culmina em uma alta permeação de gases e sorção de água (KIM & USTUNOL, 2001).

Nos filmes de quitosana de concentração de 1% estudado por WONG et al. (1992) os valores foram 3,1 g.mm/dia.m².kPa, inferiores aos encontrados aqui, enquanto que SUYATMA et al. (2004) obtiveram valores de 15,6 g.mm/dia.m².kPa, mais próximos aos valores encontrados.

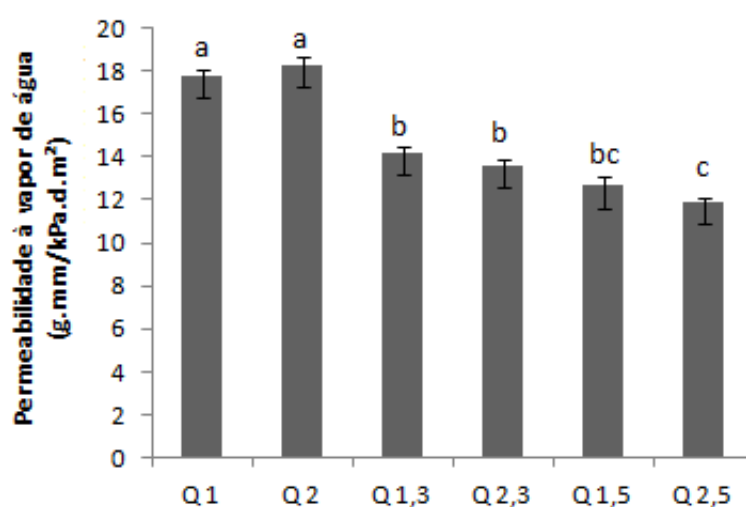


Figura 2 Gráfico de permeabilidade ao vapor de água dos filmes de quitosana(1% e 2%) com e sem adição de NFC.

Q1 – Filme com 1% de quitosana; Q2 – Filme com 2% de quitosana; Q1,3 – Filme com 1% de quitosana + 3% de NFC; Q2,3 - Filme com 2% de quitosana + 3% de NFC; Q1,3– Filme com 1% de quitosana + 5% de NFC; Q2,5 – Filme com 2% de quitosana + 5% de NFC

Entretanto, quando se adiciona a NFC à quitosana observa-se um aumento na permeabilidade ao vapor de água. Assim, os filmes com maior concentração de NFC apresentaram maior permeabilidade a vapor de água. Esse fato pode ser explicado através do conceito do caminho tortuoso, o acúmulo de NFC do filme cria uma barreira a passagem de moléculas de água que demoram um período maior para atravessar o caminho que antes era livre, ou seja, as NFC

de celulose são capazes que criam “zigue-zague” reduzindo a difusão de líquido e gases.

Diante do exposto os tratamentos escolhidos para aplicação no morango, na segunda etapa do experimento foram: 1% de quitosana, 1% de quitosana + 3% de NFC, 1% de quitosana + 5% de NFC, uma vez que a adição de nanofibra mostrou-se eficiente para melhorar as propriedades de barreira e mecânicas do filme e a menor concentração de quitosana apresentou um filme menos amarelado.

Diferenças significativas na perda de massa dos morangos ocorreram em função da interação entre revestimentos e tempo de armazenamento (Figura 3). Observou-se aumento linear da perda de massa em todos os frutos, mais acentuado nos frutos controle. A perda de massa dos frutos revestidos com filme foi significativamente menor que a dos frutos controle, ao longo de todo armazenamento, sendo que o tratamento com maior concentração de NFC foi o que apresentou menor perda, seguido pela formulação com 3% de NFC e sem adição NFC. Isso mostra a eficiência da quitosana, incrementada pela NFC, tanto maior quanto maior sua concentração, na redução do percentual de perda de massa durante o armazenamento.

A principal forma de perda de massa em frutos e hortaliças se dá pela respiração e transpiração, ambos os mecanismos são minimizados pelo revestimento de quitosana, que modifica a atmosfera interna do fruto e impede a troca de gases com a atmosfera externa. Com o metabolismo menos acelerado frutos com filme de quitosana, tendem a perder menos peso que frutos não revestidos. Sabe-se que as NFC são responsáveis por criar um zigue-zague na estrutura do filme, o que dificultaria a passagem de permeantes, como O₂, CO₂ e vapor d'água (SANCHEZ-GARCIA et al., 2008; SVAGAN et al., 2009). Nota-se claramente na FIGURA 3, a influência das NFC no aumento da eficiência do filme de quitosana, na redução da perda de massa. Isso se deve

provavelmente à tortuosidade gerada pelas nanopartículas, o que dificultaria a perda d'água (LAGARON et al., 2004).

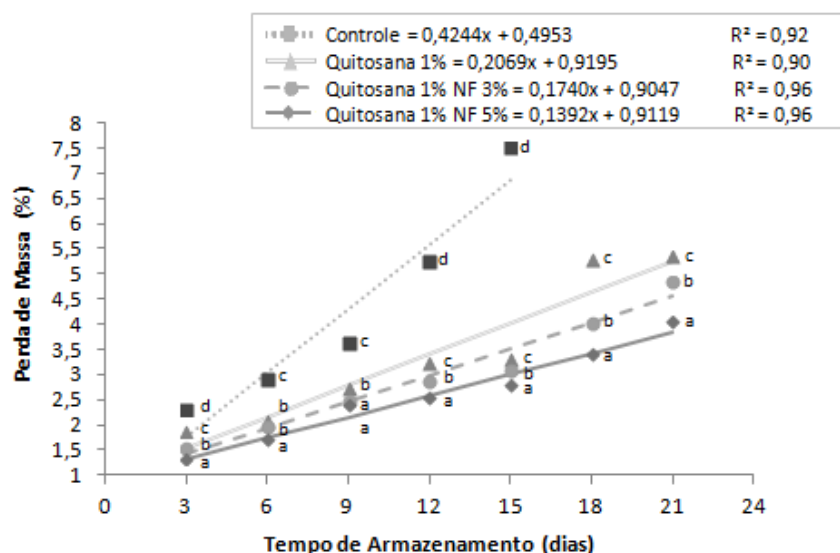


Figura 3 Perda de massa em morangos armazenados por 21 dias a 1°C com e sem filme. Letras iguais no mesmo tempo de armazenamento: médias não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância

Resultados semelhantes foram descritos na literatura. RIBEIRO et al. (2007) aplicaram revestimento de quitosana e carragena em morangos armazenados por 6 dias sob refrigeração (4°C), obtendo perda de massa de aproximadamente 3% no fim do experimento, em comparação a % do controle. Já HERNÁNDEZ-MUÑOZ et al. (2008) observaram entre 14,2 e 19,6% de perda de massa de morangos revestidos com quitosana, armazenados a 10°C por 7 dias.

Interação significativa entre cobertura comestível e tempo de armazenamento também foi observada para a variável firmeza. Observou-se redução da firmeza dos morangos, mais acentuada nos frutos controle (Figura 4). A eficiência da quitosana, com ou sem NFC, na contenção da queda da firmeza, pode ser notada a partir do 6º dia de armazenamento, em comparação ao

controle. A associação de NFC à quitosana mostrou-se efetiva a partir dos 9º dia de armazenamento, embora o efeito, de uma forma geral, não tenha sido dependente das concentrações de NFC estudadas (3 e 5%).

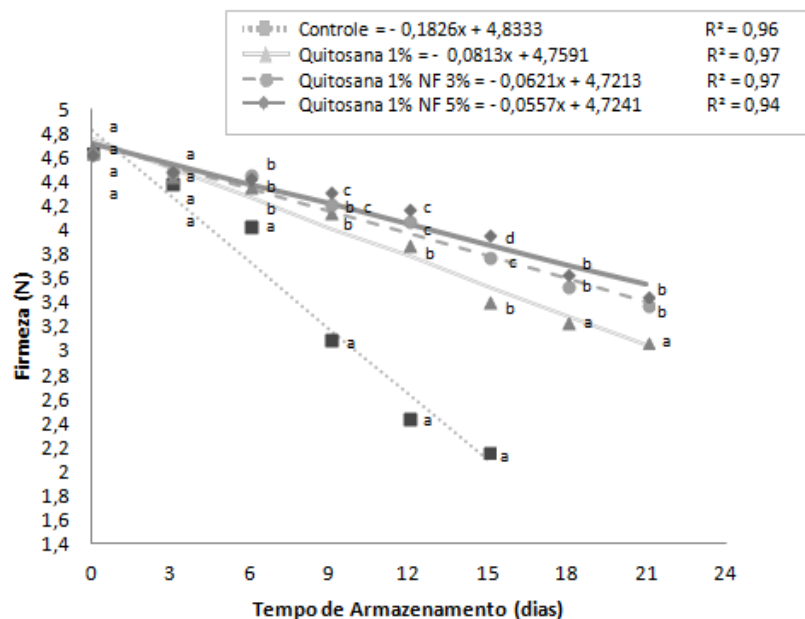


Figura 4 Valores de firmeza de morangos armazenados por 21 dias a 1°C com e sem filme. Letras iguais no mesmo tempo de armazenamento: médias não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância

A firmeza dos morangos tende a cair durante o armazenamento, isso porque ainda está ocorrendo uma série de reações, mesmo após a colheita (GARCIA-GAYOSSO SANCHO et al.,2010). Atribui-se o amolecimento do morango a degradação da lamela média de células do parênquima com ligeiras alterações no peso molecular da pectina e pequenas quedas no teor de hemiceluloses (HERNÁNDEZ-MUNOZ et al., 2008). A textura é um atributo de grande relevância durante a decisão de compra de frutas, assim quanto mais firme estiver o fruto melhor será sua aceitação. O morango é uma fruta delicada e macia, muito suscetível a danos mecânicos e contaminações por

microrganismos. O aprimoramento de técnicas capazes de garantir uma melhor textura por mais tempo se faz necessária para estender a vida útil desse fruto. Assim, o revestimento dos frutos com quitosana e NFC mostrou-se efetivo no retardo do seu amolecimento.

O amolecimento do morango, demonstrado na Figura 4, está intimamente ligado à atuação da poligalacturonase (PG), enzima responsável por despolimerizar as pectinas, compostos da parede celular. De fato, observou-se aumento na atividade da PG em todos os morangos, revestidos ou não, o que pode ser associado à queda na firmeza (Figura 4). Percebe-se que a atividade da PG foi mais intensa no controle, porem os demais tratamentos seguiram a mesma tendência, menor atividade nos dias iniciais e maior atividade no final do experimento. Vale ressaltar que o controle foi o tratamento com maior queda na firmeza dos frutos, o que reforça ainda mais a ligação da PG com a degradação da parede celular. A associação de NFC à quitosana não interferiu na atividade de PG.

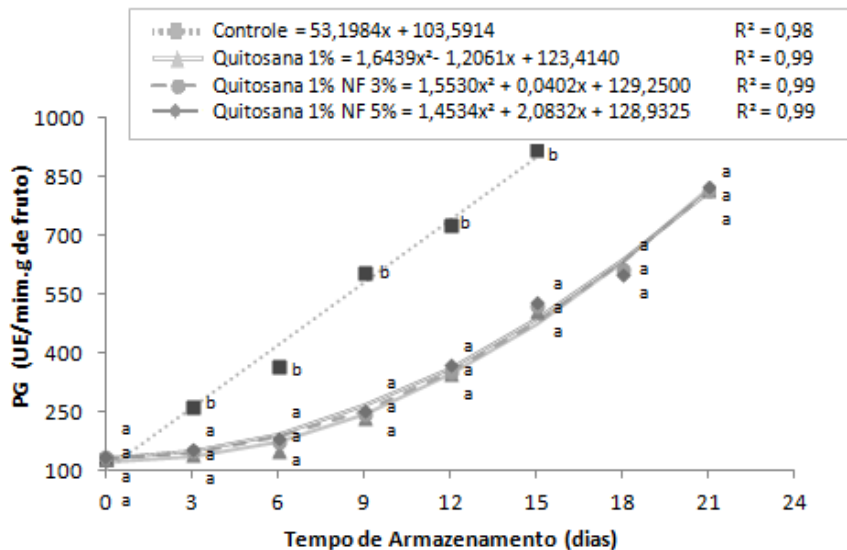


Figura 5 Valores médios da atividade da PG durante o armazenamento de morangos com e sem filme biodegradável. Letras iguais no mesmo tempo de armazenamento: médias não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância.

RUOYI et al.,(2005) estudaram a influência de filmes de quitosana em pêssegos e perceberam inibição da atividade da PG, assim como o observado no presente trabalho com morangos. A quitosana é um polissacarídeo de carga negativa e susceptível a ligações covalentes com a pectina, formando o complexo quitosana-pectina e impedindo o acesso de enzimas pectolíticas. Essa habilidade é muito importante na manutenção da firmeza do fruto (GONZALEZ-AGUILAR et al., 2009).

Quanto ao estudo da coloração, observou-se queda linear nos valores L^* , h° e C^* em todos os frutos, sendo mais acentuada nos frutos controle (FIGURAS 6, 7 e 8). Diferenças significativas entre o controle e os demais tratamentos, podem ser observadas a partir do 6º dia de armazenamento, para o valor L^* e do 3º dia de armazenamento, para h° e C^* , permanecendo assim até o fim do experimento. Os frutos revestidos com quitosana, com ou sem NFC, não diferiram entre si, à exceção de uma diferença pontual observada aos 18 dias de armazenamento para C^* .

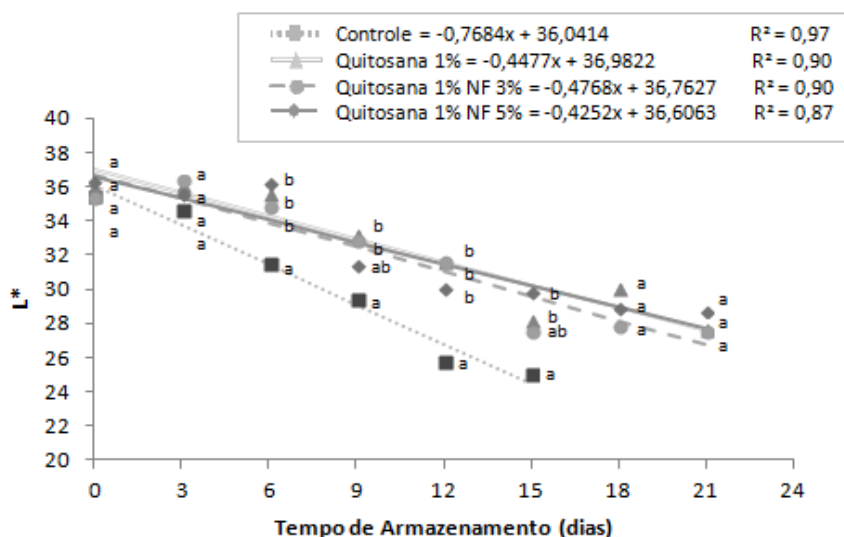


Figura 6 Valores médios de L^* de morangos com e sem revestimento. Letras iguais no mesmo tempo de armazenamento: médias não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância

De acordo com o sistema CIELAB, o valor L^* está associado a quão claro ou escuro é o fruto, tanto mais claro quanto maior seu valor e $^{\circ}h$ e C^* estão ligados à tonalidade e pureza da cor, respectivamente. Logo, a redução dessas variáveis durante o armazenamento sugere o avermelhamento, escurecimento e perda da pureza da cor, o que vai ao encontro do que já foi discutido anteriormente, de que reações continuam acontecendo mesmo após a colheita, por exemplo, a biossíntese de antocianinas, comum em morangos após a colheita, que torna os frutos mais vermelhos e escuros. Os morangos tratados com filme biodegradável tiveram seu metabolismo desacelerado, retardando a biossíntese de antocianinas e alterações na coloração do fruto.

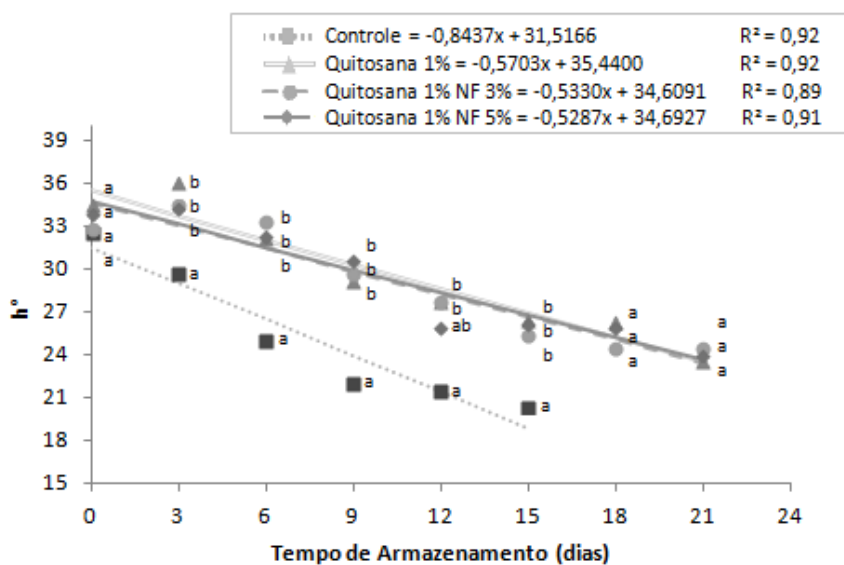


Figura 7 Valores médios do ângulo hue (h°) de morangos com e sem revestimento armazenados por 21 dias. Letras iguais no mesmo tempo de armazenamento: médias não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância

A influência de revestimentos sobre a cor em morangos tem sido relatada na literatura. No estudo realizado por VARGAS et al. (2006) observou-

se redução significativa da L^* de morangos revestidos com quitosana e ácido oleico, embora nenhuma alteração nos valores de C e h° tenha sido observada ao longo dos 10 dias de armazenamento. Já HERNÁNDEZ-MUÑOZ et al. (2008) observaram redução nos valores L^* , h° e C^* durante 6 dias de armazenamento de morangos revestidos com quitosana e gluconato de cálcio, assim como o observado no presente trabalho.

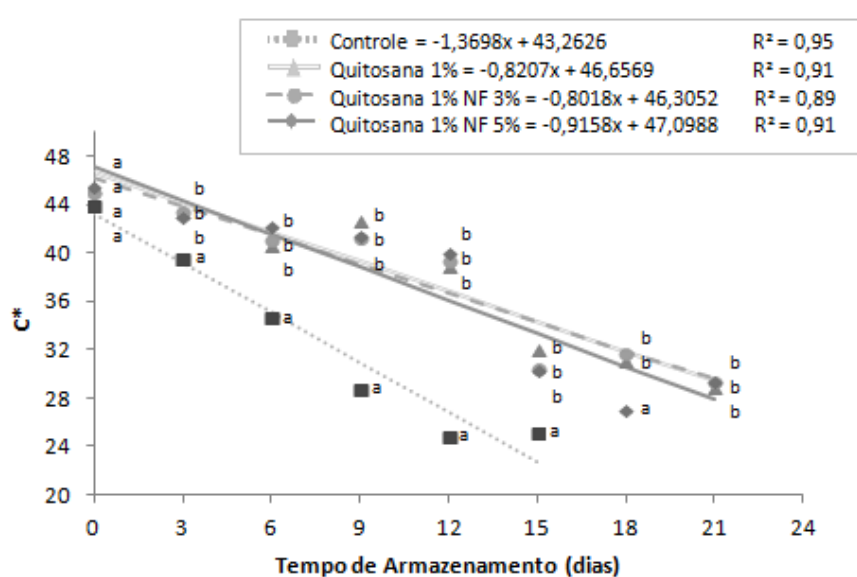


Figura 8 Valores médios Chroma (C^*) de morangos com e sem revestimento armazenados por 21 dias. Letras iguais no mesmo tempo de armazenamento: médias não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância.

Os valores de pH, acidez titulável e sólidos solúveis dos morangos, com e sem revestimento, podem ser observados na FIGURA 9. As variáveis pH e acidez titulável variaram significativamente, ao longo do armazenamento, embora não tenham sido influenciadas pelo revestimento. Queda seguida de elevação do pH foi acompanhada por elevação seguida de queda da acidez titulável, como era de se esperar.

Alguns autores relatam (HERNÁNDEZ-MUNOZ et al.,2008) que morangos não revestidos com filme de quitosana tendem a aumentar ligeiramente o pH ao longo do armazenamento. Elevação do pH foi observada nos morangos do presente estudo, a despeito do uso do revestimento.

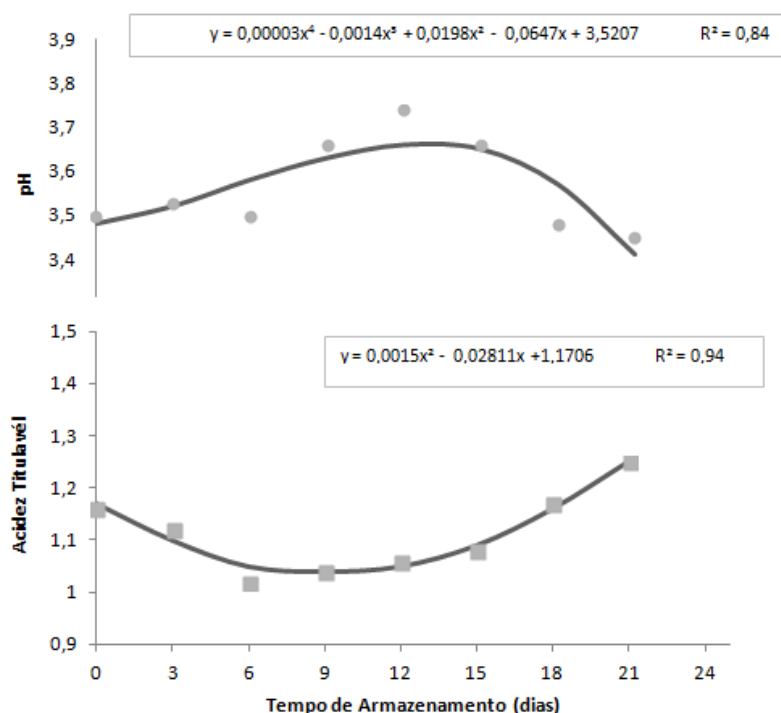


Figura 9 Valores médios de pH e acidez titulável de morangos ao longo dos 21 dias de armazenamento

Diferentemente do pH e acidez titulável, a variável sólidos solúveis foi afetada interativamente pelos fatores revestimento e tempos de armazenamento. Observou-se aumento linear dessa variável ao longo do armazenamento, mais acentuado nos frutos controle. Diferenças significativas entre frutos controle e revestidos podem ser observadas a partir do 6º dia de armazenamento, embora nenhuma diferença tenha sido observada ao se comparar os revestimentos, entre

si. O aumento expressivo no tratamento controle provavelmente ocorreu devido a maior perda de umidade deste tratamento. Sabe-se que a principal causa de perda de massa de frutas é a perda de água, o que pode levar a um acúmulo significativo de sólidos solúveis. De fato, os frutos controle apresentaram maior perda de massa que os revestidos (Figura 3), como discutido anteriormente.

Os resultados relativos a sólidos solúveis aqui encontrados são comparáveis aos relatados por VARGAS et al., (2006), que também estudou morango com e sem revestimento de quitosana. TANADA-PALMU e GROSSO (2005) relataram aumento de sólidos solúveis em morangos sem revestimentos e também atribuíram esse fato a maior perda de umidade durante o armazenamento.

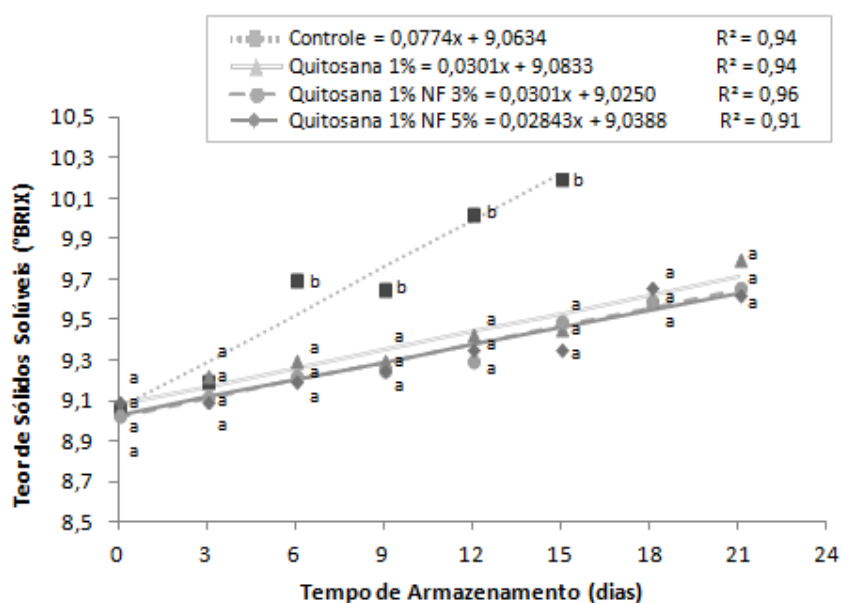


Figura 10 Valores médios de sólidos solúveis em morangos com e sem filme ao longo do armazenamento. Letras iguais no mesmo tempo de armazenamento: médias não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância

A deterioração fúngica é uma das principais causas de perda na pós-colheita de morango, juntamente com o armazenamento inadequado. Os fungos são microrganismos com grande capacidade de colonização e se desenvolvem mesmo em baixas temperaturas (EL-SHIEKH et al., 2012).

Quanto a avaliação visual (FIGURA 11), o tratamento controle apresentou quase 20% de deterioração já no 3º dia de armazenamento e após uma semana, cerca de 40% do volume total da bandeja analisada apresentava sinais de contaminação microbiológica. Já os morangos revestidos com filme de quitosana, com e sem NFC, atingiram percentual semelhante de contaminação aos 15 dias de armazenamento.

A ação da quitosana sobre fungos pode estar associada com a capacidade de mudar as funções da membrana celular desse microrganismo. Há relatos de perda de permeabilidade, distúrbios metabólicos e morte celular (DURANGO, 2004).

Acredita-se em dois mecanismos chave para a atuação da quitosana contra contaminação microbiana. O primeiro diz respeito a interferência direta no desenvolvimento do patógeno e o outro seria a capacidade que a molécula de quitosana tem de ativar mecanismos de defesa no tecido vegetal (AGRAWAL, 2002).

Vários trabalhos na literatura relatam a eficiência da aplicação de quitosana no combate a vários fungos, entre eles o *Botrytis cinerea*, principal contaminante do morango. BRUNEL et al., (2013) relatam a atividade antimicrobiana da quitosana em seu trabalho pelo uso da molécula solúvel, assim como apresentado nesse trabalho.

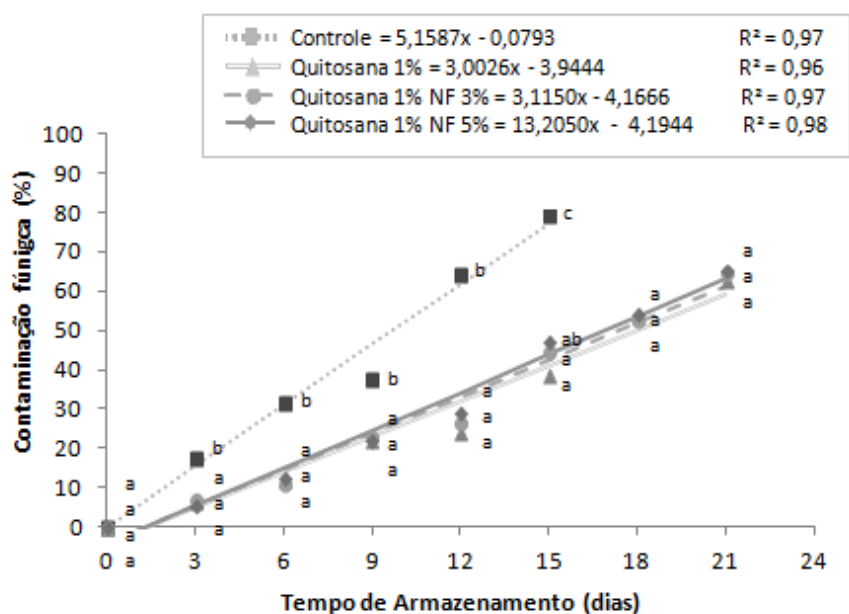


Figura 11 Valores médios da % de contaminação fúngica de morangos com e sem filmes durante 21 dias de armazenamento. Letras iguais no mesmo tempo de armazenamento: médias não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância

A concentração de vitamina C (FIGURA 12) decresceu linearmente nos morangos, ao longo do armazenamento, independente do tratamento. Observa-se que os frutos controle apresentaram uma queda mais acentuada, apresentando no 15º dia menos da metade da concentração inicial. Os frutos revestidos com filme apresentaram o mesmo comportamento do controle, porém com menor variação durante os 21 dias de armazenamento. O revestimento com quitosana determinou maior contenção de vitamina C a partir do 9º dia de armazenamento, sendo que nenhuma diferença foi observada em função da aplicação da nanofibra de celulose. A diminuição de ácido ascórbico é coerente com a queda reportada em morangos tratados com quitosana por ATRESS et al., (2010). Estes autores afirmam que as formulações de quitosana reduzem a difusão do

oxigênio, retardam a respiração e atrasam a reação de oxidação de ácido ascórbico em frutas.

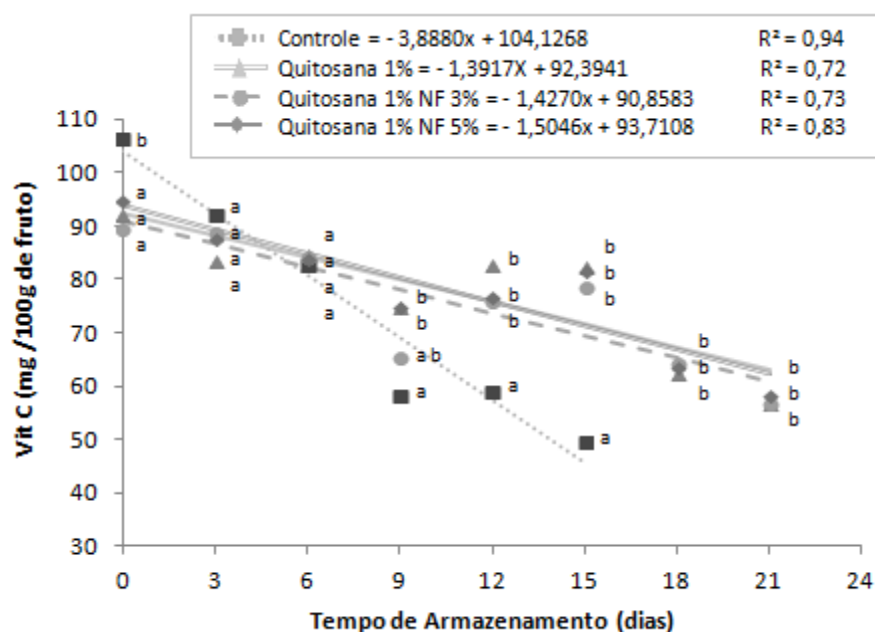


Figura 12 Alterações nos teores de vit C ao longo do armazenamento de morangos com e sem filme de quitosana. Letras iguais no mesmo tempo de armazenamento: médias não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância

Sabe-se que o aumento da perda de água pode provocar aceleração na degradação de ácido ascórbico (NIENES et al., 1998; MAFTOONAZAD e RAMASWANY 2005), o que poderia explicar a maior perda de vitamina C pelo controle. Morangos revestidos com filme tendem a perder menos água do que morangos não revestidos.

A concentração de fenólicos totais decresceu linearmente, ao longo do armazenamento (Figura 13). Frutos controle apresentaram menor concentração de fenólicos totais, aos 3, 12 e 15 dias, em comparação aos revestidos com

quitosana + nanofibra de celulose 5% e apenas aos 12 dias, em comparação aos revestidos apenas com quitosana e quitosana + nanofibra de celulose 3%.

Assim, observa-se maior efetividade da maior concentração de nanofibra na contenção da queda de fenólicos totais, em comparação ao controle. Entretanto, ao se comparar as diferentes concentrações de nanofibra entre si, excluindo-se o controle, nenhuma diferença foi observada. A diminuição dos compostos fenólicos já era esperada ao longo do tempo, já que as células da fruta entram em colapso durante o período de senescência. ZHANG e QUATICK (1997) atribuem a menor queda nos morangos tratados com filmes de quitosana graças a barreira semipermeável que é formada. Essa barreira é capaz de reduzir o fornecimento de oxigênio externo que seria usado para a oxidação de compostos fenólicos.

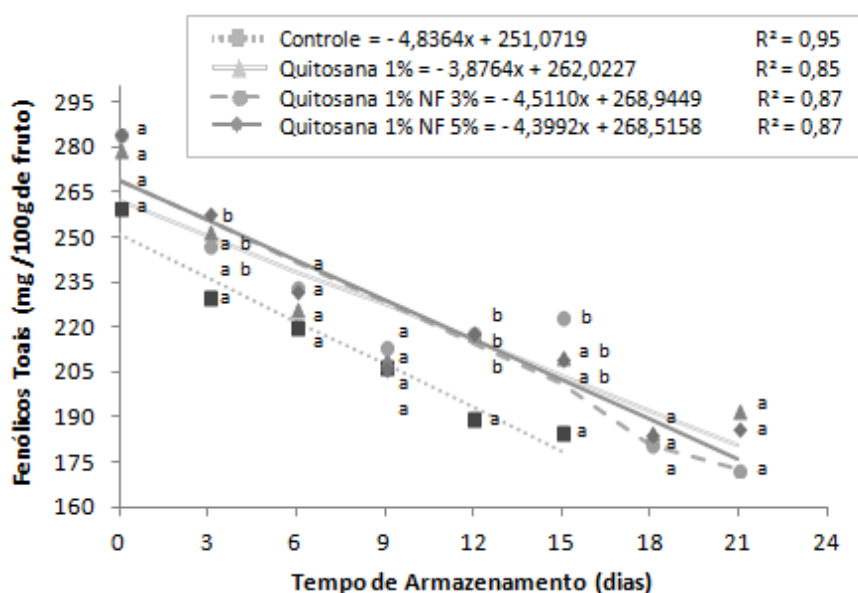


Figura 13 Concentrações de fenólicos totais de morangos com e sem filme biodegradável armazenados por 21 dias. Letras iguais no mesmo tempo de armazenamento: médias não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância

Outros filmes biodegradáveis parecem exercer o mesmo efeito encontrado no comportamento de vitamina C e compostos fenólicos. TOGRUL e ARLAN (2004) relataram menor perda na concentração de ácido ascórbico e fenólicos ao revestir frutas com carboximetilcelulose.

Observou-se comportamento quadrático das antocianinas, ao longo do armazenamento do morango, com elevação seguida de queda (Figura 14). A queda nos frutos controle iniciou-se no 3º dia, enquanto nos frutos revestidos com quitosana, aos 9 dias. A comparação de médias permite constatar maiores concentrações de antocianinas nos frutos revestidos, em comparação ao controle, a partir dos 12 dias de armazenamento. Os resultados sugerem o benéfico efeito do revestimento na manutenção do principal pigmento do morango, durante o armazenamento. As distintas concentrações de nanofibra celulósica não interferiram diferentemente nos teores de antocianinas.

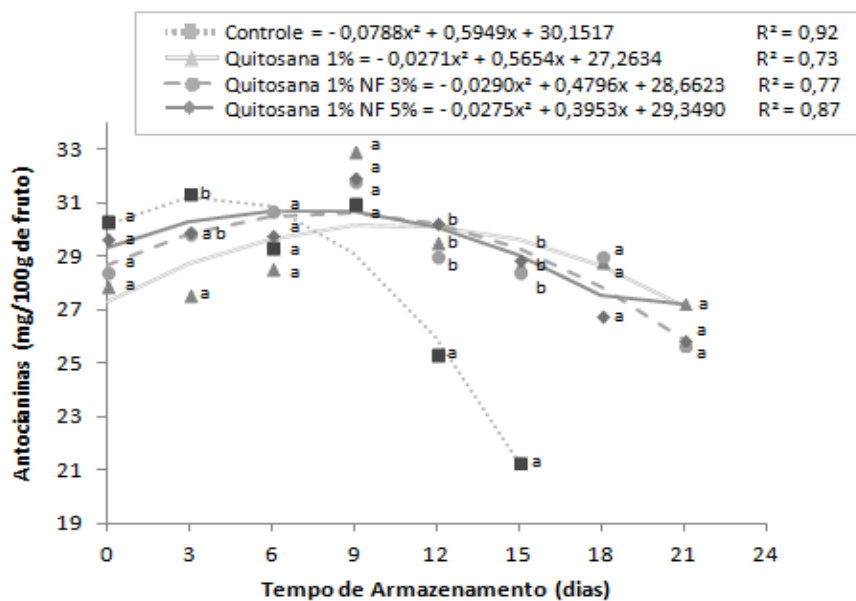


Figura 14 Concentração de antocianinas ao longo do armazenamento de morangos com e sem filme biodegradável. Letras iguais no mesmo tempo de armazenamento: médias não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância

A concentração de antocianinas nos morangos segue uma tendência que depende de vários fatores, entre eles a temperatura. Assim na literatura podem ser observados diferentes relatos quanto à concentração desses compostos. Morangos armazenados a temperaturas maiores que 0°C, tendem a aumentar a concentração de compostos antioxidantes, bem como a concentração de antocianinas totais (KALT et al., 1999; WANG e GAO 2013). Já sua degradação pode ser associada a processos de oxidação catalisados por polifenoloxidase (WRIGHT e KADER, 1997) que podem acontecer devido ao estresse promovido pela perda de água com o passar do tempo. A perda de umidade pode desencadear possíveis danos à membrana plasmática e parede celular do fruto, permitindo o encontro de enzima e substratos fenólicos, como por exemplo, antocianinas.

Em um estudo realizado por WANG e GAO (2013) o morango foi tratado com diferentes concentrações de quitosana, sendo que em todos os tratamentos foi possível observar concentrações mais elevadas de antocianinas quando comparado ao controle. Uma das hipóteses levantadas para explicar tal fenômeno foi descrita por EL GHAOUTH et al., (1991), propondo que o filme de quitosana desempenhe o papel de barreira, reduzindo a perda de água e modificando o CO₂ endógeno, o O₂ e o etileno, atrasando o amadurecimento e a senescência. BAUTISTA-BANOS et al., (2006) propõe que a redução na atividade das polifenoloxidases ocorra devido a redução da taxa de respiração do fruto. Há relatos na literatura que filmes biodegradáveis são capazes de promover mudanças no comportamento respiratório do fruto (HASHEMI, 2014), porém essa questão não foi tratada no presente estudo.

Apesar dos resultados encontrados nesse trabalho que comprovam a interferência dos tratamentos na concentração de antocianina, bem como na atividade da FAL, não foram encontrados na literatura trabalhos que elucidam o mecanismo pelo qual a concentração de antocianinas se mantém estável por mais tempo e nem comprovações quanto a inibição da atividade enzimática das polifenoloxidases em morango por filmes de quitosana com ou sem nanofibra de celulose.

Observou-se comportamento quadrático da atividade da PAL nos morangos analisados, a despeito do tratamento aplicado. A atividade da PAL está diretamente ligada com a produção de compostos fenólicos, uma vez que essa é a enzima chave de uma série de rotas, inclusive a de síntese de antocianinas. Os frutos apresentaram um pico de atividade por volta do 9º dia de armazenamento, quando a atividade da enzima alcançou 1,2 UAE/mim.g de polpa. Os resultados apresentados sugerem que a atividade da PAL está diretamente ligada a síntese de antocianinas, que também apresentou maior concentração no 9º dia de estudo. A queda da atividade enzimática se deu ao longo dos dias e o mesmo aconteceu com a concentração de antocianinas.

Nos frutos controle uma queda brusca já a partir do 9º dia, enquanto nos frutos revestidos com quitosana com ou sem nanofibra de celulose essa queda mais significativa ocorre de forma tardia (a partir dos 15 dias de armazenamento).

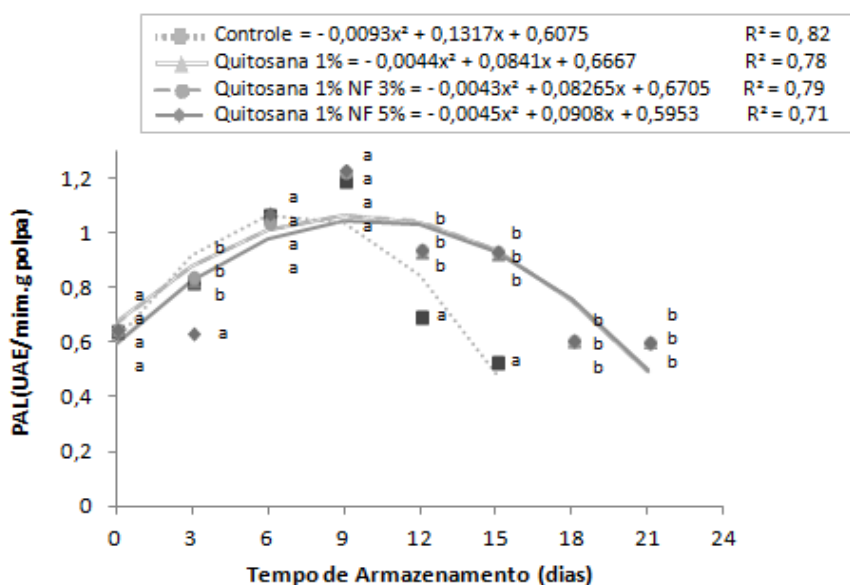


Figura 15 Atividade da PAL em morangos com e sem filme armazenados por 21 dias. Letras iguais no mesmo tempo de armazenamento: médias não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância

Existem relatos na literatura que o uso de revestimentos comestíveis é capaz de retardar a queda da PAL através de mecanismos ainda não elucidados de respostas proveniente a capacidade fungicida da matriz polimérica, que provoca mudanças na atmosfera do produto (JIANG ,2001 e KHAN et al.,2003). Tratamentos com quitosana podem afetar não só a atividade da PAL, mas também outras enzimas de defesa do fruto, que estão relacionadas com a resistência a doenças (ZHANG et al.,2011).

Nesse estudo foram realizadas três metodologias distintas para determinar a atividade antioxidante do fruto. Os resultados da capacidade antioxidante de morangos, pelo método ABTS, no qual ocorre a formação de uma radical estável que se degrada na presença de compostos antioxidantes, são mostrados na Figura 16. A análise estatística aponta diferenças significativas a partir do 12º dia de armazenamento, quando os frutos controle apresentaram menor capacidade antioxidante, em comparação aos revestidos, que não diferiram entre si. A capacidade antioxidante dos morangos não tratados com filme chegou a metade da atividade inicial no 15º dia de estudo.

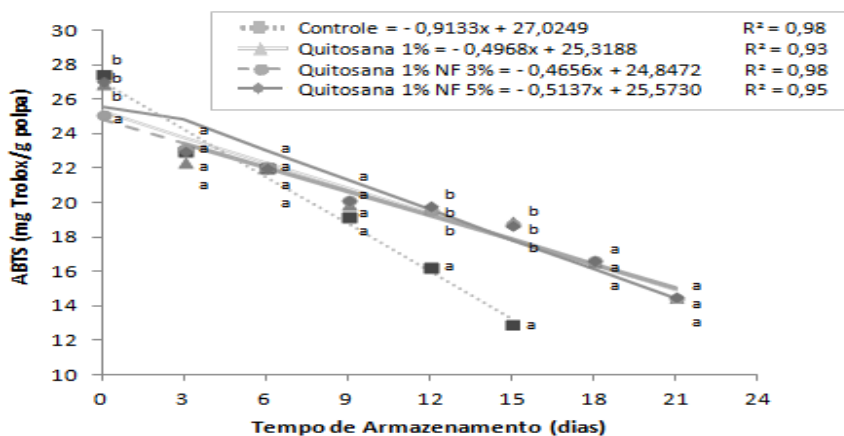


Figura 16 Atividade antioxidante do morango determinada pelo método ABTS para frutos com e sem cobertura comestível. Letras iguais no mesmo tempo de armazenamento: médias não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância

Os resultados do DPPH foram expressos em EC 50, assim quanto mais baixo for o seu valor maior será a capacidade antioxidante do fruto. Observou-se aumento linear do EC 50 em todos os frutos analisados, o que sugere redução da atividade antioxidante, mais acentuada nos frutos controle (Figura 17).

Nota-se, a partir do 6º dia de armazenamento, que uma concentração maior de polpa de fruta não revestida deve ser usada para inibir radicais presentes. A perda de potencial antioxidante também pode ser vista nos morangos com filme, porém em menor escala. As diferentes concentrações de nanofibras de celulose associadas à quitosana não interferiram distintamente na atividade antioxidante dos frutos.

WANG e GAO (2013), em trabalho com revestimento de quitosana, detectaram um efeito positivo sobre o potencial antioxidante dos morangos tratados. HASHEMI et al., (2014), pelo método do DPPH, observaram a redução da atividade antioxidante em morangos não revestidos já no 4º dia de armazenamento. O potencial antioxidante do morango reduziu cerca de 3,5 vezes quando comparado aos morangos tratados. No presente estudo obteve-se uma redução menor em relação os tratamentos, no 12º dia de armazenamento os tratamentos com filme apresentavam atividade antioxidante pelo EC 50, 2 vezes menor que os demais tratamentos.

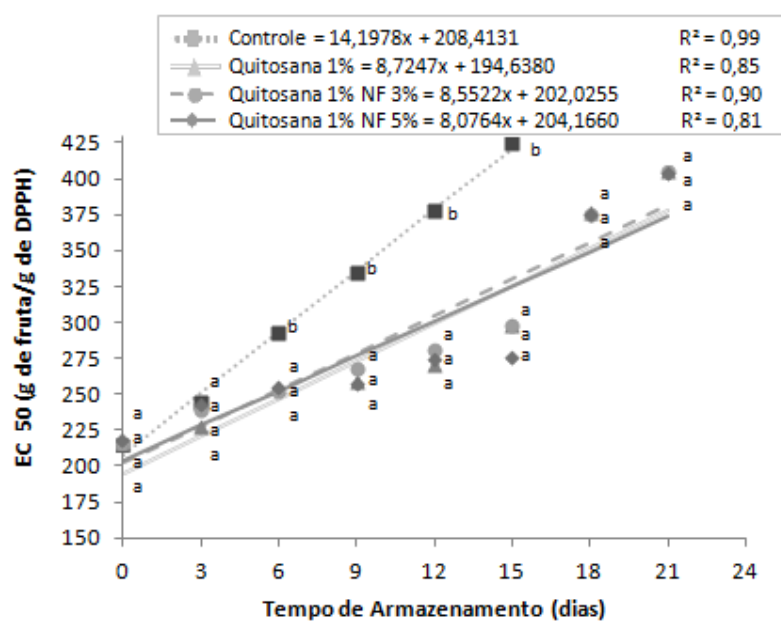


Figura 17 Atividade antioxidante do morango determinada através do DPPH EC 50 para frutos com e sem cobertura comestível. Letras iguais no mesmo tempo de armazenamento: médias não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância

A autoxidação do sistema do beta caroteno/ácido linoleico (FIGURA 18) avaliada neste trabalho não aponta diferenças significativas entre frutos controle e revestidos com quitosana + nanofibra de celulose. Não obstante, queda gradual da porcentagem de proteção durante o armazenamento foi verificada.

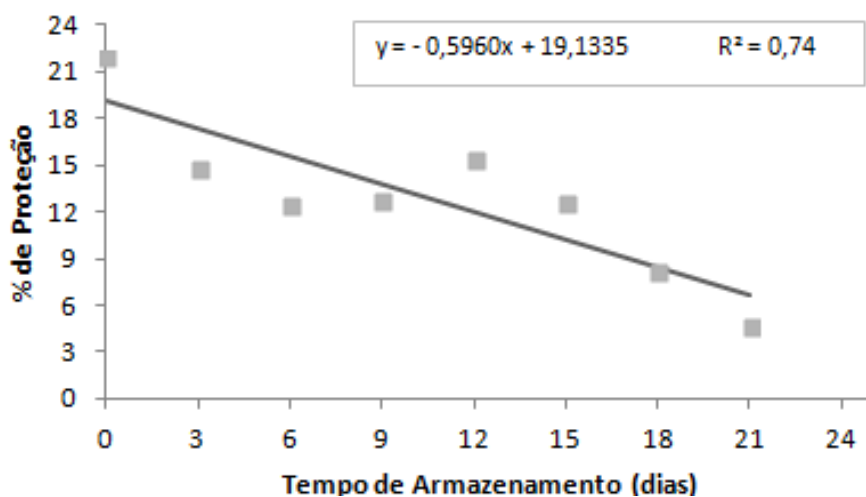


Figura 18 Atividade antioxidante do morango determinada através a autooxidação do sistema do beta caroteno /ácido linoléico para frutos com e sem cobertura comestível

4 CONCLUSÃO

O desenvolvimento e a aplicação de bionanocompósito de quitosana/nanofibra de celulose se mostrou-se eficiente quanto a manutenção da qualidade pós colheita de morangos. A aplicação de NFC exerceu efeito positivo em dois quesitos determinantes na hora da compra: firmeza e perda de massa. O revestimento de morangos 'Camarosa' com quitosana 1% mitiga as alterações relativas à vitamina C, fenólicos totais, antocianinas, PAL e capacidade antioxidante, porém a associação de nanofibras de celulose a 3 e 5% não se mostrou efetiva.

AGRADECIMENTO

Os autores agradecem as agências de fomento à pesquisa CNPq FAPEMIG, e CAPES, pelo apoio financeiro recebido para execução deste trabalho.

REFERÊNCIAS

AABY, K.; MAZUR, S.; NES, A.; SKREDE, G. Phenolic compounds in strawberry (*Fragaria x ananassa* Duch.) fruits: Composition in 27 cultivars and changes during ripening. **Food Chemistry**, v. 132, n. 1, p. 86-97, 2012.

AGRAWAL, G. K. et al. Chitosan activates defense/stress response(s) in the leaves of *Oryza sativa* seedlings. **Plant Physiology and Biochemistry**, Paris, v. 40, n. 12, p. 1061-1069, 2002.

ANTON, N., GAYET, P., BENOIT, J.-P., ;SAULNIER, P. Nano-emulsions and nanocapsules by the PIT method: An investigation on the role of the temperature cycling on the emulsion phase inversion. **International Journal of Pharmaceutics**, 344(1-2), 44-52, 2007.

ANTUNES, L. E. C.; PERES, N. A. Strawberry Production in Brazil and South America. **International Journal of Fruit Science**, v. 13, n. 1-2, p. 156-161, 2013.

Association of Analytical Communities. **Official methods of analysis of AOAC International** (18th ed.). Gaithersburg: Association of Analytical Communities, 2005.

ATRESS, A.S.H., El-Mogy, M.M., Aboul-Anean, H.E., Alsaniu, B.W., Improving strawberry fruit storability by edible coating as a carrier of thymol or calcium chloride. **J. Hortic. Sci. Ornament. Plants** 2, 88–97, 2010.

BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M.E.; BESERT, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *Lebensmittel-Wissenschaft und technologie/ Food Science and technology*. v. 28, n. 1, p.25-30, 1995.

BRAUN, B. et al. Supra-Molecular EcoBioNanocomposites Based on Polylactide and Cellulosic Nanowhiskers: Synthesis and Properties. **Biomacromolecules**, v. 13, p. 2013-2019, 2013.

BRUNEL, F., EL GUEDDARI, N. E.; MOERSCHBACHER, B. M. Complexation of copper (II) with chitosan nanogels: Toward control of microbial growth. **Carbohydrate Polymers**, 92(2), 1348–1356, 2013.

CALEGARO, J. M.; PEZZI, E.; BENDER, R. J. Utilização de Atmosfera Modificada na conservação de morangos em pós-colheita. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 37, n°8, p. 1049-1055, 2002.

CARRILO-LOPEZ, A., RAMIREZ-BUSTAMANTE, F., VALDEZ-TORRES, J.B., ROJAS-VILLEGAS, R., YAHIA, E.M. Ripening and quality changes in mango fruit as affected by coating with an edible film. **J. Food Quality**. v.23, p.479–486, 2000.

CARVALHO, R. A. **Desenvolvimento e caracterização de filmes à base de gelatina**. f 143, Dissertação (Mestrado em engenharia de alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP. 1997.

CASARIEGO, A.; SOUSA, B. W. S.; CERQUEIRA, M. A.; TEIXEIRA, J. A.; CRUS, L.; DÍAZ, R.; VICENTE, A. A.; Chitosan/clay films' properties as affected by biopolymer and clay micro/nanoparticles' concentrations. **Food Hydrocolloids**, v. 23, p. 1895-1902, 2009.

CHAKRABORTY, A., SAIN, M., & KORTSCHOT, M. Reinforcing potential of wood pulp-derived microfibrils in a PVA matrix. **Holzforschung**, v. 60, n. 53–58, 2006.

CHEN, Y.; LIU, C.; CHANG, P. R.; CAO, X.; ANDERSON, D. P. Bionanocomposite based on pea starch and cellulose nanowhiskers hydrolyzed from pea hull fibre: effect of hydrolysis time. **Carbohydrate Polymers**, v.76, p.607-617, 2009.

CORDENUNSI B.R, GENOVESE M.I, do NASCIMENTO J.R.O, HSSIMOTTO N.M.A, Dos SANTOS R.J and LAJOLO FM, Effects of temperature on the chemical composition and antioxidant activity of three strawberry cultivars. **Food Chem** v. 91, n.113–121,2005.

DEL-VALLE, V., HERNÁNDEZ-MUNOZ, P., GUARDA, A., GALLOTO, M. J. Development of a cactus-mucilage edible coating (*Opuntia ficus indica*) and its application to extend strawberry shelf-life. **Food Chemistry**, 91(4), 751–756, 2005.

DU, J., HIROSHI, G., IWAHORI, S. Effects of chitosan coating on the storage of peach, Japanese pear, and kiwifruit. **Journal of the Japanese Society for Horticultural Science**, v.66, p.15–22. 1997.

DUFRESNE, A. Processing of polymer nanocomposites reinforced with polysaccharide nanocrystals. **Molecules**, v.15, n.6,p. 4111–4128, 2010.

DURANGO, A. M. Desenvolvimento de revestimento comestível antimicrobiano a base de amido de inhame com quitosana na conservação de cenoura minimamente processada. 2004. 128 f. **Dissertação** (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Departamento de Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2004.

EICHHORN, S. J., ARANGUREN, D. A., MARCOVICH, M., CAPADONA, N. E., ROWAN, J. R., WEDER, S. J., et al. Review: Current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 45, p. 1–33, 2010.

EL GHAOUTH, A., ARUL, J. GRENIER, J., ASSELIN, A. Antifungal Activity of chitosan on two postharvest pathogens of strawberry fruits. **Postharvest Pathology and Mycotoxins**, Phytopathology, v.82, p.398-402, 1992.

EL-SHIEKH, Y.W.A.; El-Din, M.A.A. Shaymaal; K.A.Z. E.L-Din Antifungal activity of some naturally occurring compounds against economically important phytopathogenic fungi. **Nat. Sci.**, v.10, p. 114–123, 2012.

FAN, Y.; XU, Y.; WANG, D.; ZHANG, L.; SUN, J.; SUN, L.; ZHANG, B. Effect of alginate coating combined with yeast antagonist on strawberry (*Fragaria×ananassa*) preservation quality. **Postharvest Biology and Technology**, v.53, p.84–90, 2009.

FULEKI, T.; FRANCIS, F.J. Quantitative methods for anthocyanins 1. Extraction and determination of total anthocyanin in cranberries. *Journal of Food Science*. v. 33, p. 72-77, 1968.

GARCIA, M. D. et al. On the use of plant cellulose nanowhiskers to enhance the barrier properties of polylactic acid. *Cellulose*, v. 17, p. 987-1004, 2010.

GAYOSSO-GARCÍA SANCHO L.E. Gayosso-García Sancho, E.M. Yahia, M.A. Martínez-Téllez, G.A. González-Aguilar Effect of maturity stage of papaya maradol on physiological and biochemical parameters *Am. J. Agric. Biol. Sci.*, 5 , p. 194–203.2010.

GENNADIOS, A.; WELLER, C.L.; HANNA, M.A.; FRONING, G.W. Mechanical and barrier properties of egg albumen films. *Journal of Food Science*, Chicago, v.61, n.3, p.585-589, 1996.

GIUSTI, M. M.; WROLSTAD, R. E. Anthocyanins: characterization and measurement with uv-visible spectroscopy. In: WROLSTAD, R. E. **Current protocols in food analytical chemistry**. New York: J. Wiley, cap. 1, p. 1- 13, 2001.

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

GONZALEZ-AGUILAR, G.A., VALENZUELA-SOTO, E., LIZARDI-MENDOZA, J., GOYCOOLEA, F., MARTINEZ-TELLEZ, M.A., VILLEGAS-OCHOA, M.A., MONROY-GARCIA, I., AYALA- ZAVALA, J.F.,. Effect of

chitosan coating in preventing deterioration and preserving the quality of fresh-cut papaya 'Maradol'. **J. Sci. Food Agric.** 89, 15–23, 2009.

HAN, C.; ZHAO, Y.; LEONARD, S. W.; TRABER, M. G. Edible coatings to improve storability and enhance nutritional value of fresh and frozen strawberries (*Fragaria × ananassa*) and raspberries (*Rubus ideaus*). **Postharvest Biology and Technology**, Amsterdam, v. 33, n. 1, p. 67–78, 2004.

HERNÁNDEZ-MUÑOZ, P.; ALMENAR, E.; DEL VALLE, V.; VELEZ, D.; GAVARA, R. Effect of chitosan coating combined with postharvest calcium treatment on strawberry (*Fragaria x ananassa*) quality during refrigerated storage. **Food Chemistry**, London, v. 110, n. 2, p. 428–435, 2008.

HYODO, H; KUROOA, H; YANG, S.F. Induction of phenylalanine ammonia lyase and increase in phenolics in lettuce leaves in relation to the development spotting caused by ethylene. **Plant Physiology**, Minneapolis, v. 62, p.31-35, 1978.

JAYAPRAKASHA, G.K.; PATIL, B.S. *In vitro* evaluation of the antioxidant activities in fruit extracts from citron and blood orange. **Food Chemistry**, Barking, v.101, n.1, p. 410-418, 2007.

JIANG, Y.; LI, Y. Effects of chitosan coating on postharvest life and quality of longan fruit. **Food Chemistry**, Oxford, v. 73, n. 2, p. 139-143, 2001.

JIMÉNEZ, A.; FABRA, M. J.; TALENS, P.; CHIRALT, A. Edible and Biodegradable Starch Films: A Review. **Food Bioprocess Technology**. V.4, p.0-0, 2012.

KAUR, S.; DAS, M. Functional foods: An overview. **Food Science and Biotechnology**, v. 20, n. 4, p. 861-875, 2011.

KHAN, W.; PRITHIVIRAJ, B.; SMIGH, D. L. Chitosan and chitin oligomers increase phenylalanine ammonia-lyase and tyrosine ammonia-lyase activities in soybean leaves. **Journal of Plant Physiology**, Jena, Germany, v. 160, n. 8, p. 859-863, 2003.

KIM, S-J.; USTUNOL, Z. Solubility and moisture sorption isotherms of wheyprotein- based edible films as influenced by lipid and plasticizer incorporation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 49, n.9, p. 4388-4391, 2001.

KUNTE, L.A.; GENNADIOS, A.; CUPPETT, S.L.; HANNA, M.A.; WELLER, C.L. Cast films from soy protein isolates and fractions. **Cereal Chemistry**, St. Paul, v.74, n.2, p.115-118, 1997.

LAGARON, J.M; CATALÁ, R.; GAVARA, R. Structural characteristics defining high barrier polymeric materials. **Materials Science and Technology**, London, GB, v.20, p.1-7, 2004.

LIMA, M. M. S.; BORSALI, R. Static and Dynamic Light Scattering from Polyelectrolyte Microcrystal Cellulose. **Langmuir**, v. 18, p. 992, 2002.

LIMA, M. M. S.; WONG, J. T.; PAILLET, M.; BORSALI, R; PECORA, R. Translational and Rotational Dynamics of Rodlike Cellulose Whiskers. **Langmuir**, v. 19, 2003.

LIMA, M.M.D.; BORSALI, R. Rodlike cellulose microcrystals: structure, properties, and applications. **Macromolecular Rapid Communications**, Weinheim, v.25, n.7, p.771-787, 2004.

LOREVICEL, M. V.; DE MOURA, M. R.; AOUADA, F. A.; MATTOSO, L. H. C. Development of novel guava puree films containing chitosan nanoparticles. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 12, p. 2711-2717, 2012.

MARKOVIC, O.; HEINRICHOVÁ, K.; LENKEY, B. Pectolytic enzymes from banana. **Collection Czechoslovak Chemistry Community**, London, v. 40, n. 3, p. 769-774, 1975.

MARTELLI, M. R.; BARROS, T. T.; DE MOURA, M. R.; MATTOSO, L. H. C.; ASSIS, O. B. G. Effect of chitosan nanoparticles and pectin content on mechanical properties and water vapor permeability of banana puree films. **Journal of Food Science**, v. 78, p. 98-104, 2013.

MESQUITA, J.P.; DONNICI, C.L.; PEREIRA F.V. Biobased nanocomposites from layer-by-layer assembly of cellulose nanowhiskers with chitosan. **Biomacromolecules**, v.11, n. 473-480, 2010.

MIRANDA, C. S. et al. Thermal, Mechanical and Morphological Properties of Composites Developed from Glycerol and Dicarboxylic Acids Reinforced with Piassava Fiber. **Macromolecular Symposia**, v. 319, p. 74-82, 2012.

MORAES, B.; SARANTÓPOULOS, C. I. G. L. B. Embalagens ativas e inteligentes para frutas e hortaliças. **Boletim de Tecnologia e Desenvolvimento de Embalagens**. v. 21, n. 1, p. 1 - 7, 2009.

NELSON, N. A. A photometric adaptation of Somogy method for the determination of glucose. *The Journal of Biological Chemistry*, Baltimore, v. 135, n. 1, p. 136-175, 1944.

PARALIKAR, S.A.; SIMONSEN, J.; LOMBARDI, J. Poly(vinyl alcohol)/cellulose nanocrystal barrier membranes. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, NL, v. 320, n 1-2, p.248-258, 2008.

PENICHE, C., ARGUELLES-MONAL, W., GOYCOOLEA, F.M.. Chitin and chitosan: major sources, properties and applications. In B. Mohamed Naceur & G. Alessandro (Eds.), **Monomers, Polymers and Composites** from Renewable Resources. Amsterdam: Elsevier. 2008.

PERDONES, A., SÁNCHEZ-GONZÁLEZ, L., CHIRALT, A., VARGAS, M. Effect of chitosan–lemon essential oil coatings on storage-keeping quality of strawberry. **Postharvest Biology and Technology**, v. 70, p. 32–41, 2012.

PEY, C.M., MAESTRO, A., SOLE, I., GONZALEZ, C., SOLANS, C., & GUTIERREZ, J. M. Optimization of nano-emulsions prepared by low-energy emulsification methods at constant temperature using a factorial design study. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 288(1–3), 144–150, 2006.

PATRA, A. et al. Electrical and mechanical properties of the potassium permanganate treated short sisal fiber reinforced epoxy composite in correlation to the macromolecular structure of the reinforced fiber. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 128, p. 1011-1019, 2013.

PRATES, M. F. O. ; ASCHERI, D. P. R. Efeito da cobertura de amido de fruta – de -lobo e sorbitol e do tempo de armazenamento na conservação pós - colheita de frutos de morango. **Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos**. Curitiba, v. 29, p. 21 - 32, 2011.

RAO, M.S.; KANATT, S.R.; CHAWLA, S.P.; SHARMA A. Chitosan and guar gum composite films: Preparation, physical, mechanical and antimicrobial properties. **Carbohydrate Polymers**, Article in press. 2010.

RIBEIRO, C.; VICENTE, A. A.; TEIXEIRA, J. A.; MIRANDA, C. Optimization of edible coating composition to retard strawberry fruit senescence. **Postharvest Biology and Technology**, Amsterdam, v. 44, n. 1, p. 63–70, 2007.

RIPPEL, M.M.; BRAGANÇA, F. do C. Borracha natural com nanofibra de celulose. **Química Nova**, v.32, n.3, p.818-826, 2009.

ROBARDS, K. Strategies for the determination of bioactive phenols in plant, fruit and vegetables. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v.1000, p. 657-691, 2003.

RUFINO, M. S. M.; ALVES, R.E.; MORAIS, S. M.; SAMPAIO, C. G.; PEREZ-JIMENEZ, J.; SAURA-CALIXTO, F. D. **Metodologia científica: determinação da atividade antioxidante total em frutas pela captura do radical livre ABTS.+**. Fortaleza, CE: Embrapa Comunicado Técnico, “Não paginado”, 2007a.

RUFINO, M. S. M.; ALVES, R.E.; MORAIS, S. M.; SAMPAIO, C. G.; PEREZ-JIMENEZ, J.; SAURA-CALIXTO, F. D. **Metodologia científica: determinação da atividade antioxidante total em frutas pela captura do radical livre DPPH**. Fortaleza, CE: Embrapa Comunicado Técnico, “Não paginado”, 2007b.

RUFINO, M. S. M.; ALVES, R.E.; BRITO, E. S de; FILHO, J.M; MOREIRA, A.V.B . **Metodologia científica: determinação da atividade antioxidante total em frutas no sistema b-caroteno/ácido linoléico**. Fortaleza, CE: Embrapa Comunicado Técnico, “Não paginado”, 2007c.

RUOYI, K., ZHIFANG, Y., ZHAOXIN, L. Effect of coating and intermittent warming on enzymes, soluble pectin substances and ascorbic acid of Prunus pérsica (Cv. Zhonghuashoutao) during refrigerated storage. **Food Res. Int.** 38, 331–336.2005.

SANCHEZ-GARCIA, M.D.;GIMENEZ,E.;LAGARON,J.M. Morphology and barrier properties of solvent cast composites of thermoplastic biopolymers and purified cellulose fibers. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v.71, p.235-244,2008.

SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, n. 3, 2009, pg. 661-671.

SUYATMA, N.E.; COPINET, A.; TIGHZERT, L.; COMA, V. Mechanical and barrier properties of biodegradable films made from chitosan and poly (lactic acid) blends. **Journal of Polymers and the Environment**, vol.12, nº 1, 2004.

SVAGAN, A. J.;HEDENQVIST, M.S.;BERGLUND, L. Reduced water vapour sorption in cellulose nanocomposites with starch matrix. **Composites Science and Technology**, Barking, v.69,n.3-4,p. 500-506, 2009.

TANADA-PALMU, P. S.; GROSSO, C. R. F. Effect of edible wheat gluten-based films and coatings on refrigerated strawberry quality. **Postharvest Biology and Technology**, 36(2), 199–208, 2005.

TANG X.Z, KUMAR P, ALAVI S, SANDEEP K.P. Recent advances in biopolymers and biopolymer-based nanocomposites for food packaging materials. **Crit Rev Food Sci Nutr** 52:426–442, 2012.

VARGAS, M.; ALBORS, A.; CHIRALT, A.; GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, C. Quality of cold stored strawberries as affected by chitosan–oleic acid edible coatings. **Postharvest Biology and Technology**, Amsterdam, v. 41, n. 2, p. 164–171, 2006.

WOLF, K.L. **Propriedades físico-químicas e mecânicas de biofilmes elaborados a partir de fibra e pó de colágeno**. 101f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos), Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2007.

WONG, D.W.S.; GASTINEAU, F.A.; GREGORSKI, S.S.; TILLIN, S.J.; PAVLAJH, A.E. Chitosan- lipid films: microstructure and surface energy. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Chicago, v. 40, p. 540-544, 1992.

WU, Q.; HENRIKSSON, M.; LIU, X.; BERGLUND, L. A. A high strength nanocomposite based on microcrystalline cellulose and polyurethane. **Biomacromolecules**, Washington, DC, v.8, p.3687-3692, 2007.

ZAICOVSKI, C. Caracterização de frutas nativas da Região Sul da América do Sul quanto à presença de compostos bioativos da atividade antioxidante e da atividade anti proliferativa frente a células tumorais. 2008. 91f. **Tese** (Doutorado em Ciência e Tecnologia Agroindustrial) – Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

ZAVALA, J.F., Effect of chitosan coating in preventing deterioration and preserving the quality of fresh-cut papaya ‘Maradol’. **J. Sci. Food Agric.** 89, 15–23, 2009.

ZENG KF, Deng YY, MING JA and DENG LL. Induction of disease resistance and ROS metabolism in navel oranges by chitosan. **Scientia Horticulturae** 126(2): 223–228, 2010.

ZHANG H, Li R e LIU W. Effects of chitin and its derivative chitosan on postharvest decay of fruits: a review. **International Journal of Molecular Sciences** 12(2): 917–934, 2011.

ZIMMERMANN, T.; POHLER, E.; GEIGER, T. Cellulose fibrils for polymer reinforcement. **Advanced Engineering Materials**, Weinheim, v.6, n.9, p.754-761, 2004.