

Utilização de revestimentos/filmes edíveis para aplicações alimentares

Pinheiro A.C.^a; Cerqueira M.A.^a; Souza B.W.S.^a; Martins J.T.^a; Teixeira J.A.^a; Vicente A.A.^a

^a IBB – Instituto de Biotecnologia e Bioengenharia, Centro de Engenharia Biológica, Universidade do Minho, Campus de Gualtar, 4710-057 Braga, Portugal

Resumo

A indústria alimentar procura constantemente novas estratégias para aumentar o tempo de prateleira dos alimentos. Nos últimos anos, os filmes e revestimentos edíveis têm sido considerados uma das tecnologias com potencial para alcançar tais objectivos, assegurando a segurança microbiológica e a protecção dos alimentos da influência de factores externos.

Surgem constantemente inovações significativas na área das embalagens alimentares, sempre com o propósito de criar um sistema mais efectivo de conservação da qualidade dos alimentos, tornando-os mais atractivos para o consumidor. Uma das maiores preocupações no desenvolvimento de revestimentos/filmes é o uso de materiais provenientes de fontes renováveis, tais como hidrocolóides de origem biológica, e a incorporação de ingredientes funcionais que podem ser usados, por exemplo, como agentes antioxidantes e antimicrobianos.

Tendo em consideração os mais recentes desenvolvimentos, o principal objectivo desta revisão é proporcionar aos leitores uma visão do estado-da-arte na área dos sistemas de filmes e revestimentos edíveis baseados em hidrocolóides, com um ênfase particular nos trabalhos realizados pelo grupo do Centro de Engenharia Biológica da Universidade do Minho. São discutidos os aspectos mais importantes desta tecnologia tais como as propriedades físicas, químicas, térmicas e mecânicas; as propriedades de transporte, em particular as relacionadas com as trocas de vapor de água, oxigénio e dióxido de carbono; a incorporação de compostos bioactivos (por exemplo antimicrobianos e antioxidantes) e a aplicação em produtos alimentares.

1. Introdução

As embalagens sintéticas têm originado sérios problemas ecológicos devido ao facto de não serem biodegradáveis. Neste contexto, acredita-se que os biopolímeros constituem uma fonte alternativa para o desenvolvimento de embalagens devido à sua biodegradabilidade.

Actualmente, os biopolímeros não têm conseguido alcançar maturidade comercial, devido ao seu elevado custo e ao facto de os polímeros sintéticos apresentarem geralmente melhores propriedades. Para além disso, não tem havido incentivos suficientes para que os materiais biodegradáveis sejam utilizados. Cerca de 150 milhões de toneladas de plásticos são produzidas anualmente em todo o mundo, sendo que o seu consumo continua a aumentar [1]. O impacto ecológico dos recursos de matéria-prima usados na produção e a sua eliminação final são considerações relevantes no seu projecto. Produtos designados como “eco-eficientes” são a nova geração de produtos com base biológica produzidos a partir de materiais sustentáveis que estão em conformidade com os requisitos ecológicos e económicos [2].

Revestimentos e filmes edíveis são termos usados na área alimentar e, muitas vezes sem distinção. Contudo, é importante fazer a distinção destes dois termos: o filme é uma película formada pela secagem (*casting*) da solução do biopolímero preparada separadamente do alimento, que é posteriormente aplicado; enquanto que o revestimento pode ser uma suspensão ou uma emulsão aplicada directamente na superfície do alimento que após secagem leva à formação de um filme.

O uso de revestimentos/filmes edíveis baseados em polímeros naturais e em aditivos reconhecidos como seguros tem aumentado na indústria alimentar. Os revestimentos/filmes podem ser produzidos utilizando uma grande variedade de produtos, tais como polissacáridos, proteínas, lípidos, resinas, com a adição de plasticizantes e surfactantes.

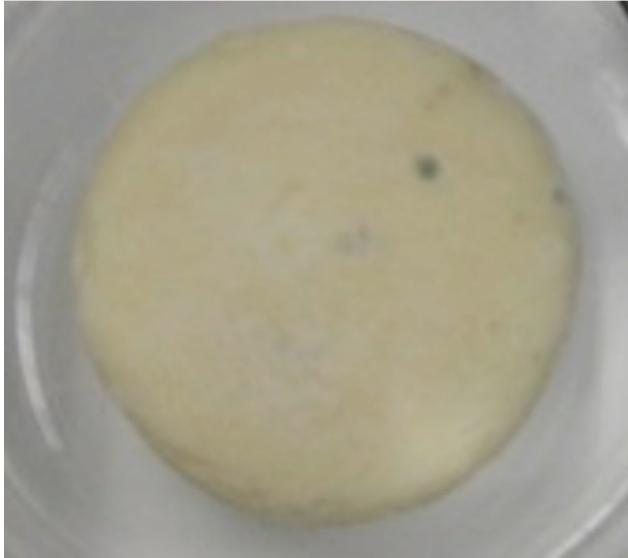
A funcionalidade e o comportamento dos filmes e revestimentos edíveis dependem principalmente das suas propriedades mecânicas e de transporte, que por sua vez dependem da composição do filme, do seu processo de formação e do método de aplicação no produto.

O método de imersão é o método geralmente usado para revestir frutos, queijos, vegetais, peixes e carnes. Neste método, o produto é directamente imerso na formulação do revestimento (em meio aquoso), o excesso é removido e o revestimento é seco, formando-se um filme sobre a superfície do produto.

Os revestimentos edíveis estão a ganhar cada vez mais importância, uma vez que dão resposta a vários desafios relacionados com o armazenamento e marketing dos produtos alimentares e surgem como uma alternativa para reduzir os efeitos prejudiciais impostos pelo processamento dos alimentos.

A barreira semi-permeável criada pelos revestimentos edíveis tem como objectivo aumentar o tempo de prateleira através da redução da humidade, da migração dos solutos, das trocas de gases, das taxas de respiração e das reacções

A



B



Efeito da aplicação de um revestimento edível no queijo – queijo com revestimento (A) e queijo sem revestimento (B).

oxidativas, assim como pela diminuição de desordens fisiológicas em frutos frescos e cortados [3,4,5].

Os revestimentos edíveis podem ainda actuar como suporte de aditivos alimentares tais como agentes “anti-browning” e antimicrobianos, corantes, aromas, nutrientes e especiarias [6,7].

Estes revestimentos/filmes edíveis e biodegradáveis têm sido utilizados com sucesso em várias aplicações comerciais: (a) gelatina para cápsulas, suplementos, fármacos e encapsulação de aromas; (b) zeína de milho para revestimentos, suplementos e comprimidos; (c) colagénio para envolver produtos de carne; (d) revestimentos de amido para comprimidos e frutos secos; (e) revestimentos de celulose para suplementos e comprimidos; (f) ésteres de sacarose de ácidos gordos como revestimento de produtos frescos; (g) revestimentos de cera e óleo para produtos frescos, suplementos e comprimidos [8].

2. Materiais

Os materiais utilizados para produzir revestimentos/filmes edíveis e biodegradáveis podem ser originários de diversas fontes naturais. Esses materiais caracterizam-se pela sua complexidade estrutural e diversidade funcional e são classificados como: polissacarídeos, proteínas e lípidos.

2.1. Polissacarídeos

Os polissacarídeos são polímeros naturais que dependendo da sua fonte podem ser neutros ou carregados. Estão envolvidos no metabolismo energético de plantas (amido) e animais (glicogénio), agindo também na função estrutural de células vegetais (celulose, pectina) ou no esqueleto de insectos e outros animais (quitina) [9].

Os polissacarídeos avaliados e/ou usados para formar revestimentos/filmes edíveis incluem; amido, alginatos, carragenatos, quitosano e gomas. Como fonte de gomas naturais tem-se por exemplo extractos de algas marinhas (alginatos, agar), gomas de sementes (galactomananos) ou raízes.

Os revestimentos/filmes de polissacarídeos caracterizam-se por serem uma boa barreira ao CO_2 e O_2 e uma fraca barreira

ao vapor de água [9,10].

Amido, o polissacarídeo de armazenamento mais importante das células vegetais, é uma fonte renovável, e encontra-se amplamente disponível como matéria-prima. As suas características são adequadas para uma ampla variedade de usos industriais [1,11]. O amido contém dois tipos de polímeros de glicose, a amilose e a amilopectina. O primeiro consiste em cadeias longas, não-ramificadas de unidades de D-glucose conectadas por ligações (α 1-4). As ligações glicosídicas encontradas entre as unidades de glucose nas cadeias de amilopectina são (α 1-4), nas partes de ramificação são (α 1-6). O amido tem sido considerado um dos polímeros com mais potencial de utilização na produção de revestimentos/filmes edíveis, devido ao seu baixo custo, biodegradabilidade e alta disponibilidade [12,13]. Contudo, existem algumas limitações no desenvolvimento de produtos à base de amido, devido ao seu baixo desempenho mecânico e à sua sensibilidade à humidade [14].

A quitina é o principal componente do exoesqueleto de aproximadamente 1 milhão de espécies de artrópodes, por exemplo, insectos, lagostas e caranguejos, e provavelmente, depois da celulose, é o polissacarídeo mais abundante na natureza. É um homopolissacarídeo linear composto por unidades N-acetil D-glucosamina em ligação β . A quitina forma fibras estendidas similares às da celulose e assim como esta, não é digerível por animais vertebrados [9]. Pelo processo de desacetilação, a quitina pode ser convertida em outra forma de polissacarídeo, denominado quitosano. O uso da quitina em processos industriais gera muitos resíduos sólidos e desta forma a utilização de quitosano traria uma vantagem adicional de minimização destes resíduos sólidos. O quitosano caracteriza-se por possuir grupos funcionais potencialmente reactivos: grupos amina, vários grupos hidroxilo primários e secundários [15]. Estas características permitem modificações estruturais do quitosano, aumentando a sua utilização e uso como suporte de imobilização.

Devido a características como biodegradabilidade, biocompatibilidade e perfil atóxico, o quitosano e os seus derivados têm sido objecto de estudo para aplicação em diferentes áre-

as como: produção de cosméticos, formulação de medicamentos, aditivos alimentares, adsorção de metais pesados, tratamento de efluentes industriais das indústrias fotográfica, têxtil, de corantes e de papel. Os materiais à base de quitosano podem ser também utilizados para produzir filmes e revestimentos edíveis devido às suas características visco-elásticas, dando origem a filmes resistentes, duradouros e flexíveis. A maioria das propriedades mecânicas de filmes de quitosano são comparáveis aos de muitos polímeros comerciais [16].

O alginato é um polissacarídeo derivado de algas marinhas castanhas (*Phaeophyceae*) e é usado como espessante, estabilizante e gelificante na indústria alimentar e farmacêutica [17]. Em termos moleculares, o alginato é um copolímero linear composto de resíduos de ácido β -D-manurônico (M) e de ácido α -L-glucurônico (G) unidos por ligações glicosídicas do tipo [1-4]. Os blocos de homopolímero de M e G, e sua sequência alternada são coexistentes na molécula de alginato [18]. Uma das propriedades mais importantes do alginato é a sua capacidade de reagir com cátions divalentes, especialmente íons cálcio, para produzir géis fortes ou polímeros insolúveis. O uso do alginato na formulação de filmes e revestimentos edíveis deve-se às suas propriedades coloidais, que incluem a estabilização de emulsões, produção de gel e formação de filmes [19].

As agaranas são polissacarídeos que apresentam cadeia principal formada por unidades de (1 \rightarrow 3)- β -D-galactopiranosose e (1 \rightarrow 4)- α -L-galactopiranosose. Podem ainda apresentar derivados de 3,6-anidrogactose e grupos substituintes como sulfato, metilo e ácido pirúvico. Devido à sua capacidade de formar géis fortes a baixas concentrações, o agar tem sido usado extensivamente como agente gelificante na indústria alimentar. Combinando as características de biodegradabilidade, enorme poder gelificante e a simplicidade no processo de extracção, o agar tem sido apontado como um forte candidato para uso futuro em materiais plásticos [20].

O carragenato é uma mistura complexa de vários polissacarídeos. As fracções de carragenato dominantes são kappa (κ), iota (ι) e lambda (λ), estas fracções diferem entre elas no éster sulfato e no conteúdo em 3,6-anidro- α -D-galactose (21). As variações destes componentes influenciam a hidratação, a força do gel, a sua textura, a temperatura de fusão e de gelificação, a sinérese e as sinergias com outros compostos. Os carragenatos podem formar géis termossensíveis, influenciados pela presença e concentração de certos íons [22]. Vários trabalhos têm apontado o carragenato como uma alternativa promissora na elaboração de filmes e revestimentos edíveis [11].

Os galactomananos são polissacarídeos constituídos por um esqueleto de unidades de manose unidas por ligações α -(1 \rightarrow 4), ramificado por unidades de D-galactose unidas por ligações β -(1 \rightarrow 6). Estes estão presentes no endosperma de várias espécies de vegetais, particularmente em leguminosas e possuem diferentes funções, incluindo reserva de carboidratos. Os vários galactomananos diferem entre si na razão de manose/galactose (M/G) que os constitui [23]. Os galactomananos são ingredientes extremamente importantes na

indústria alimentar, uma vez que resultam em soluções com elevada viscosidade, actuam como emulsificantes e interagem efectivamente com outros polissacarídeos para formar géis. Uma das maiores vantagens dos galactomananos é a sua capacidade de formar soluções bastante viscosas a baixas concentrações [24]. Recentemente foram caracterizadas fontes alternativas de galactomananos [25].

As gomas vegetais provenientes de árvores (ou exsudados vegetais) são constituídas principalmente por heteropolissacarídeos e são parte do metabolismo normal das plantas. A goma do cajueiro *Anacardium occidentale* L (POLICAJU) é constituída principalmente por unidades de galactose, arabinose, glicose, ácido urónico, manose e xilose e apresenta capacidade emulsificante [26].

A formação de filmes e revestimentos edíveis com base em polissacarídeos exige na maioria dos casos, a presença de um plasticizante. Os filmes sem plasticizante apresentam uma estrutura frágil e dura, devido às interações entre as moléculas do polímero. A água é um dos plasticizantes mais eficazes na composição de filmes e revestimentos, sendo a humidade relativa de armazenagem dos filmes um dos parâmetros mais analisados devido à sua influência na estrutura do filme. Os plasticizantes são agentes de baixo peso molecular que uma vez incorporados no filme polimérico são capazes de se posicionar entre as moléculas do polímero. Eles interferem com as interações polímero-polímero e originam um aumento da flexibilidade e da capacidade de processamento [8]. A maioria dos plasticizantes são muito hidrofílicos e higroscópicos e podem atrair moléculas de água. Em filmes e revestimentos edíveis à base de polissacarídeos, os plasticizantes podem romper pontes de hidrogénio, aumentando a distância entre as moléculas do polímero e reduzindo desta forma a proporção de regiões cristalinas em relação às amorfas [8]. Em resumo, a adição de plasticizantes pode modificar o módulo de elasticidade e outras propriedades mecânicas, permitindo uma melhor resistência dos filmes e revestimentos à penetração de vapores e gases [27].

Os surfactantes são substâncias anfipáticas devido às suas propriedades simultâneas de hidrofiliicidade e hidrofobicidade e são geralmente adicionados para aumentar a estabilidade da emulsão na formulação de filmes. Os surfactantes podem ser incorporados no revestimento para reduzir a tensão superficial da solução, melhorando a capacidade molhante dos revestimentos [8].

3. Escolha do revestimento

Ao escolher uma composição de revestimento adequado para um determinado tipo de produto alimentar, há uma série de critérios que devem ser considerados. A eficácia dos revestimentos edíveis para conservação de alimentos depende, numa primeira fase, do controlo da capacidade molhante do revestimento de modo a garantir uma superfície uniformemente revestida [28]. Outros factores que afectam a eficácia do revestimento, são as propriedades mecânicas e de transporte, cor e solubilidade. Estes parâmetros também devem ser considerados a fim de:

- Diminuir a perda de água (ou seja, menor valor de perme-

abilidade ao vapor da água);

- Diminuir a permeabilidade ao O₂ (ou seja, valores inferiores de permeabilidade ao O₂), uma vez que uma menor concentração de O₂ prolonga o tempo de prateleira de alguns alimentos, retardando a decomposição oxidativa de substratos complexos [29] e reduz a produção de etileno, um elemento-chave no processo de maturação de frutos [30,31]. Para além disso, em contacto com o queijo, o O₂ contribui para a oxidação de gorduras e para o crescimento de microrganismos indesejáveis [32];

- Aumentar a fase lag e o tempo de formação durante a fase de crescimento logarítmico dos microrganismos indesejáveis [29,33], leveduras e bolores [32], que é alcançado mantendo os valores de permeabilidade ao CO₂ elevados;

- Melhorar a resistência mecânica dos revestimentos/filmes, com o objectivo de preservar a sua integridade;

- Diminuir a incidência de luz (a luz promove a oxidação de gorduras) [32] ou seja, elevados valores de opacidade.

3.1. Capacidade molhante

A eficiência dos revestimentos edíveis depende principalmente do controlo da capacidade molhante da solução usada (34). Os revestimentos edíveis deverão molhar e espalhar-se uniformemente na superfície do alimento. Após secagem, os revestimentos deverão ter uma durabilidade adequada. A capacidade molhante (*We*) do revestimento é determinada pelo balanço entre as forças adesivas (coeficiente de adesão, *Wa*) do líquido no sólido e as forças coesivas (coeficiente de coesão, *Wc*) do líquido. Enquanto que as forças adesivas fazem com que o líquido se espalhe sobre a superfície sólida, as forças coesivas fazem com que o líquido se contraia. A determinação da *We* permitirá comparar a capacidade molhante dos diferentes revestimentos.

A penetração do líquido na superfície do alimento é também um factor importante [35]. O ângulo de contacto da gota de líquido na superfície sólida é definido pelo equilíbrio mecânico da gota sob a acção de três tensões interfaciais: sólido-vapor, sólido-líquido e líquido-vapor. Esta relação de equilíbrio é conhecida como equação de Young [36]. A energia de superfície ou tensão superficial do produto alimentar é também um factor de controlo no processo de adesão dos revestimentos nas superfícies dos alimentos [37,38].

Ribeiro et al. (2007) estudaram a capacidade molhante de revestimentos à base de quitosano na superfície de morangos. Para melhorar a capacidade molhante das soluções de revestimentos, foi adicionado o surfactante Tween 80 que permitiu a redução da tensão superficial do líquido e o aumento do coeficiente de espalhamento. Casariego et al. (2008) determinaram os efeitos das concentrações de plastificantes, Tween 80 e quitosano na capacidade molhante de revestimentos de quitosano em tomate e cenoura. O aumento da concentração de quitosano e de plastificante (glicerol ou sorbitol) diminuiu os valores dos coeficientes de espalhamento e adesão, sendo que os melhores valores foram obtidos com a composição de 1,5% (m/v) de quitosano e 0,1% (m/m) de Tween 80. Cerqueira et al. (2009b) estudaram a aplicação de revestimentos constituídos por galactomananos

de diferentes fontes naturais (*Caesalpinia pulcherrima* e *Ade-nanthera pavonina*) em cinco frutas tropicais: acerola (*Malpighia emarginata*), cajá (*Spondias lutea*), manga (*Mangifera indica*), pitanga (*Eugenia uniflora*) e seriguela (*Spondias purpurea*). As propriedades de superfície dos cinco frutos foram determinada e diferentes soluções aquosas de galactomanano (0,5%, 1,0% e 1,5%) com glicerol (1,0%, 1,5% e 2,0%) foram testados para obter a sua capacidade molhante nas frutas. Para as soluções que possuíam um melhor coeficiente de espalhamento (*We*), foram produzidos filmes e determinadas as suas propriedades de transporte e mecânicas. Tendo em consideração a capacidade molhante e as propriedades dos filmes obtidos, quatro composições foram seleccionadas como os melhores revestimentos para os frutos estudados: acerola - 0,5 % de galactomanano de *A. pavonina* e 1,0 % de glicerol; cajá - 1,0 % de galactomanano de *A. pavonina* e 1,0 % de glicerol; manga e pitanga - 1,5 % de galactomanano de *A. pavonina* e 1,0 % de glicerol e seriguela - 0,5 % de galactomanano de *C. pulcherrima* e 1,5 % de glicerol.

Os mesmos polissacarídeos (galactomananos de *A. pavonina* e *C. pulcherrima*) foram usados numa mistura com colagénio e glicerol e usados para determinar a sua influência nas taxas de transferência de gás quando aplicados em mangas e maçãs. As soluções de revestimento com os melhores valores de *We* foram determinadas para cada uma das frutas estudadas. Os filmes destas soluções foram caracterizados em termos de permeabilidade (ao CO₂, O₂ e vapor de água), propriedades mecânicas, cor e opacidade. A solução de galactomanano de *A. pavonina* (0,5 %), colagénio (1,5 %) e glicerol (1,5 %) foi utilizada em mangas, e nas maçãs foi aplicado um revestimento com galactomanano de *C. pulcherrima* (0,5 %) e colagénio (1,5 %) [41].

O efeito da concentração do polissacarídeo de *Anacardium occidentale* L. (POLICAJU) e de Tween 80 nas propriedades de revestimentos edíveis foi avaliada em maçãs (cv. Golden). A influência das interações entre esses dois componentes foi determinada através da determinação das propriedades de superfície, transporte, mecânicas e da opacidade. A adição do surfactante reduziu as forças de coesão, reduzindo a tensão superficial e aumentando a capacidade molhante, o que resultou numa melhor compatibilidade entre a solução e a superfície da fruta. A opacidade foi também reduzida. Os resultados de cada uma das propriedades analisadas foram ajustados a um modelo multifactorial polinomial, que reduziu o trabalho de caracterização necessário em aplicações subsequentes destes revestimentos/filmes sobre os alimentos [42].

Cerqueira et al. (2009a) caracterizaram a superfície de um queijo e testaram três polissacarídeos como revestimento (quitosano, galactomananos e agar) tendo glicerol, sorbitol e óleo como constituintes. Neste trabalho o revestimento foi optimizado com a determinação dos melhores valores da capacidade molhante. Os resultados demonstraram que as soluções de quitosano com menor concentração de polissacarídeo apresentaram melhores valores de *We*. No caso dos revestimentos de galactomanano, as soluções com maiores valores de *We* foram os que continham óleo, e para os re-

vestimentos produzidos com agar, a melhor cobertura em termos de capacidade molhante foi uma solução com a seguinte formulação: 1,5 % de agar, 0,5 % de glicerol e 0,5 % de óleo.

Martins et al. (2010) mostraram que os valores de *We* para o queijo ricotta diminuíram com o aumento da concentração de galactomanano. O mesmo foi observado quando a concentração de óleo diminuiu. As soluções com maiores valores de *We* foram aquelas que continham glicerol. A solução com 0,5 % de galactomanano e 1,5 % de glicerol foi escolhida para ser posteriormente analisada e aplicada sobre o queijo.

Uma boa escolha da formulação das soluções é essencial para a durabilidade e manutenção do revestimento sobre os produtos alimentares. A determinação da capacidade molhante, o estudo do coeficiente de espalhamento, adesão e de coesão, bem como o estudo das propriedades de superfície dos produtos, é, portanto, fundamental para a correcta aplicação de revestimentos edíveis. No entanto, devem ser realizados mais estudos para melhor compreender como os diferentes factores tais como temperatura e método de aplicação podem ser importante no desempenho do revestimento.

Devido à dificuldade em medir certas propriedades dos revestimentos após a sua aplicação em alimentos, é necessário que essas propriedades sejam determinadas antes da aplicação do mesmo. Para isso esses revestimentos são preparados por secagem do solvente em placas, e as suas propriedades de transporte, mecânicas e térmicas, solubilidade, cor e opacidade são determinadas.

3.2. Propriedades de transporte

O potencial dos revestimentos e filmes edíveis é essencialmente baseado numa combinação de propriedades tais como: barreira ao vapor de água, oxigénio, dióxido de carbono, sabores, aromas e cor que permite que este tipo de aplicações aumente e melhore o tempo de prateleira de alimentos. Muitas vezes essas propriedades dependem: do polímero usado, dos constituintes adicionados, das condições de armazenamento, do tipo de aplicação, etc. Desta forma, e mediante a grande variedade de materiais existentes, torna-se necessário determinar as suas propriedades de transporte sempre que existem mudanças na formulação do revestimento ou filme. A permeabilidade é um fluxo, medido em estado estacionário, que descreve em que extensão um soluto se difunde, e qual a taxa a que este composto se difunde através do filme, estando a difusão relacionada com a concentração do soluto nos dois lados do filme. Para melhor entender as propriedades de transporte são importantes algumas características dos filmes, tais como: a estrutura do polímero, o grau de polaridade, o espaço intersticial entre as moléculas do polímero (volume livre), a mobilidade das cadeias do polímero (cristalinidade) e o alinhamento das ramificações do polímero na cadeia principal (orientação) [45]. As propriedades de transporte mais estudadas são: permeabilidade a vapor de água, oxigénio e dióxido de carbono. A permeabilidade ao vapor de água de filmes edíveis tem

sido estudada em pormenor, não só devido à sua importância para permitir controlar a humidade presente nos alimentos, mas também devido ao facto de poder ser calculada com exactidão usando um equipamento bastante simples [46]; permitindo assim entender os mecanismos de transporte e as interacções entre o soluto e o polímero.

As propriedades hidrofílicas dos filmes de polissacarídeos são responsáveis pela sua elevada permeabilidade ao vapor de água. Esta hidrofilição é uma das desvantagens deste tipo de revestimentos e filmes, já que muitas vezes é necessário um controlo da transferência de vapor de água [47]. No entanto, a baixa permeabilidade ao vapor de água pode ser benéfica em alguns casos, prevenindo a condensação do vapor de água, que pode ser uma possível origem da contaminação microbiana [5].

A adição de outros compostos tais como plasticizantes, surfactantes e lípidos nos filmes de polissacarídeos têm sido extensamente estudados nos últimos anos [47,48], o que permite ter uma indicação de como esses constituintes podem afectar a sua estrutura e consequentemente os valores de permeabilidade.

Os plasticizantes, tais como glicerol e sorbitol, são necessários em filmes de polissacarídeos com o objectivo de aumentar a sua flexibilidade e melhorar o seu manuseamento. Alguns dos filmes de polissacarídeos sem plasticizantes na sua constituição tornam-se bastante quebradiços. São vários os trabalhos que estudam o efeito dos plasticizantes nos filmes, no entanto, nem sempre os resultados obtidos são consensuais. Quando estes não são adicionados verifica-se a existência de microfissuras que aumentam a permeabilidade dos filmes [49], enquanto em outros casos a sua adição leva ao aumento dos valores de permeabilidade a vapor de água devido à maior afinidade do sistema para atrair água. A estrutura hidrofílica dos plasticizantes usados leva a uma maior afinidade dos filmes à água, o que aumenta a sua permeabilidade ao vapor de água [27]. A utilização de glicerol em filmes de galactomananos, originários das espécies *C. pulcherrima* e *A. pavonina*, demonstraram que o aumento da concentração de glicerol conduz a um aumento dos valores de permeabilidade ao vapor de água. Este aumento ocorre em filmes com diferentes concentrações de polissacarídeo [40]. Também a adição de outros compostos, como nisina, podem funcionar como plasticizantes levando a um aumento da permeabilidade. Martins et al. (2010) demonstraram que a presença de nisina em filmes de galactomananos (*G. triacanthos*) origina um aumento da permeabilidade destes filmes ao vapor de água. Carneiro-da-Cunha et al. (2009) verificaram que também o Tween 80 pode influenciar a permeabilidade ao vapor de água levando a um aumento da passagem de vapor de água através do filme. A presença de extractos antioxidantes de sementes de *G. triacanthos* originou um aumento dos valores da permeabilidade de filmes de galactomananos. Os compostos fenólicos, presentes nos extractos, levaram a um aumento dos valores de permeabilidade ao vapor de água [40].

Por outro lado, são adicionados lípidos aos filmes de polis-

sacarídeos com o objectivo de diminuir a permeabilidade ao vapor de água, como forma de aproveitar as suas propriedades hidrofóbicas. São vários os tipos de lípidos adicionados: óleo de girassol, ácido oleico, óleo de milho, óleo de alho, entre outros [7,47,50].

Os valores de permeabilidade obtidos para filmes de polissacarídeos originaram um grande número de estudos relacionados com a melhoria dessas propriedades através de métodos de secagem e aplicação. Também outros compostos, tais como resinas e argilas, foram adicionados com sucesso a filmes de polissacarídeos, diminuindo a permeabilidade ao vapor de água. Casariego et al. (2009) incorporaram micro/nano partículas de argila em filmes de quitosano, conseguindo com sucesso a diminuição dos valores de permeabilidade ao vapor de água quando comparados com os filmes originais. Também a aplicação de campos eléctricos tem sido utilizado na formulação das soluções formadoras de filmes, levando a uma diminuição da permeabilidade ao vapor de água. A aplicação do aquecimento óhmico levou a que os filmes resultantes tivessem uma maior cristalinidade, quando comparados com os filmes formados sem utilização do aquecimento óhmico, originando filmes com menores valores de permeabilidade a vapor de água. [52,53].

Ao contrário do que ocorre para o vapor de água, os filmes de polissacarídeos são boas barreiras à transmissão de oxigénio e dióxido de carbono [54]. Em alguns alimentos, são necessárias permeabilidades moderadas a estes tipos de gases, permitindo uma troca controlada de gases com a atmosfera [46,55]. Este controlo pode ser realizado, assim como no caso da permeabilidade a vapor de água, com a adição de plasticizantes [27,49,56]. Cerqueira et al. (2009b) verificaram que o aumento da concentração de plasticizante levou ao aumento da permeabilidade ao oxigénio em filmes de galactomananos. Em filmes de amido, Ribeiro et al. (2007), verificaram que a adição de cálcio origina uma diminuição dos valores de permeabilidade ao oxigénio, enquanto que em filmes de k-carragenato esta adição leva a um aumento destes valores.

Tendo isto em consideração, pode-se afirmar que a determinação das propriedades de transporte a oxigénio e dióxido de carbono é muito importante, de forma a poder prever quais os efeitos destes revestimentos em alimentos onde ocorre uma troca de gases com a atmosfera, como é o caso dos frutos.

Têm sido realizados alguns estudos com o objectivo de verificar qual a influência dos revestimentos desenvolvidos na troca gasosa entre alimentos (queijo, frutos) e a atmosfera circundante, como forma de verificar o efeito dos revestimentos nos alimentos. Estes estudos têm sido realizados numa atmosfera controlada onde as trocas gasosas dos alimentos com a atmosfera são determinadas. Lima et al. (2010) verificaram que tanto em maçãs como em mangas a aplicação de revestimentos de galactomananos levaram a uma diminuição da taxa de transferência de gases. Para mangas esta diminuição foi de aproximadamente 28 % para o consumo de oxigénio e de 11 % para a produção de dióxido de carbono; já no caso da maçã a diminuição no consumo de oxigénio

e produção de dióxido de carbono foi de aproximadamente 50 %. O efeito dos revestimentos no consumo e produção de gases em queijo foi também medido. Utilizaram-se revestimentos de quitosano e galactomanano a diferentes temperaturas, e verificou-se que tanto a temperatura como o revestimento influenciam a troca de gases entre os queijos e o meio exterior [43].

3.3. Propriedades mecânicas e térmicas

Filmes e revestimentos edíveis com propriedades mecânicas satisfatórias e boa aparência são potenciais alternativas aos filmes sintéticos usados. Alguns dos testes aplicados nos filmes sintéticos comerciais são também usados para caracterizar os filmes edíveis. É o caso da resistência à tracção, da elongação, do módulo elástico e da compressão. Estas propriedades são muitas vezes relacionadas com as propriedades térmicas dos polímeros, como é caso da temperatura de transição vítrea, que é um dos parâmetros mais importantes na determinação das propriedades mecânicas de materiais no estado amorfo ou cristalino. Nos últimos anos têm surgido alguns estudos onde as propriedades mecânicas e térmicas dos filmes edíveis são caracterizadas e relacionadas com a estrutura do polímero, a concentração de plasticizante, as condições de armazenamento e a incorporação de compostos [54].

Os filmes edíveis apresentam baixos valores de resistência à tracção, no entanto o valor de elongação pode variar muito dependendo dos materiais usados, tendo em alguns casos valores comparáveis com os valores obtidos para os filmes sintéticos comerciais.

Verificou-se que o aumento da concentração de polímero leva a um aumento dos valores de resistência à tracção, levando a uma estrutura mais forte no filme [51]. Este fenómeno também foi verificado para filmes de galactomananos, onde o aumento da concentração, para o mesmo valor de glicerol, originou um aumento dos valores da resistência à tracção e uma diminuição da elongação [40].

A presença e aumento da concentração de plasticizante levam ao aumento dos valores de elongação e à diminuição da resistência à tracção e do valor de transição vítrea. De uma forma geral, os plasticizantes diminuem as forças intermoleculares entre as cadeias poliméricas, permitindo uma maior absorção de moléculas de água. Também os surfactantes podem exercer um efeito nas propriedades mecânicas. Carneiro-da-Cunha et al. (2009) verificaram que a presença de Tween 80 leva a um aumento dos valores de resistência à tracção e que para concentrações mais altas de polissacarídeo, levando essa presença a uma diminuição significativa dos valores de elongação.

Martins et al. (2010) verificaram que a presença de nisina em filmes de galactomanano origina um aumento dos valores da resistência à tracção e de elongação. Também a presença de micro/nano partículas de argila mostrou ter influência nas propriedades mecânicas de filmes de quitosano: conduziu a um aumento da resistência à tracção e a uma diminuição da elongação, para filmes compostos por 1 % de quitosano.

3.4. Solubilidade em água

A solubilidade dos filmes fornece informações sobre a sua integridade em sistemas aquosos e indica qual a sua resistência à água. Para além disso, pode fornecer uma indicação sobre a biodegradabilidade do filme, que é uma característica importante se este for usado como embalagem [57]. Quando o objectivo é proporcionar a preservação de alimentos com grande quantidade de água e a libertação de antimicrobianos são necessários filmes de baixa solubilidade [58]. No entanto, em alguns casos, uma solubilidade moderada é desejada, podendo ser vantajosa, por exemplo ao cozinhar alimentos revestidos [59].

Além da presença de compostos hidrofílicos e hidrofóbicos na composição dos filmes, a estrutura dos polissacarídeos é um dos factores que mais afecta a sua solubilidade em água [60,61,62]. Casariego et al. (2009) verificaram que o aumento da concentração de quitosano de 1 % para 2 % levou a um aumento da solubilidade em água. Também nesse caso, a incorporação de micro/nano partículas de argila influenciou a solubilidade em água, provocando a diminuição destes valores [51].

3.5. Opacidade e cor

A opacidade de um filme é um indicador da quantidade de luz que o atravessa. Quanto maior o valor de opacidade, menor será a quantidade de luz que atravessa o filme podendo esta barreira ser importante para controlar a incidência de luz nos produtos alimentares. Também a cor do filme ou revestimento pode ser um factor importante para a aceitação do consumidor do filme ou do produto revestido. No sistema de cor CIE $L^*a^*b^*$, L^* representa a luminosidade e o a^* e b^* representam, as coordenadas de cor. Alguns dos resultados obtidos apresentam valores de opacidade inferiores a 15 % para filmes de quitosano, galactomananos, agar e POLICAJU. Em 2009, Casariego et al. obtiveram valores de 8,23 % para filmes de quitosano, e mostraram que esses valores não eram afectados pelo aumento da concentração de quitosano ou pela incorporação de micro/nano partículas de argila. No entanto, verificaram que o aumento da concentração de quitosano leva a um aumento do parâmetro b^* , relacionado com a cor amarelada do quitosano. Os valores de opacidade foram influenciados em outros trabalhos pela adição de óleo de milho, de Tween 80, pela incorporação de nisina e extractos antioxidantes. Em filmes de agar, a adição de óleo de milho e o aumento da concentração de polissacarídeo no filme originaram um aumento da opacidade [63]. Também a adição de nisina levou a um aumento da opacidade de filmes de galactomanano [44]. A incorporação de extractos provenientes de sementes de *G. triacanthos* levaram a um aumento da opacidade para valores próximos de 20 %, com um aumento significativo do parâmetro b^* , correspondendo à cor amarelada dos extractos [40]. Um comportamento oposto foi verificado com adição de Tween 80 a filmes de POLICAJU, que devido ao seu efeito plasticizante levou a que houvesse uma diminuição dos valores de opacidade [42].

4. Incorporação de compostos activos

A utilização de revestimentos e filmes edíveis em produtos

alimentares, incluindo fruta fresca e minimamente processada, tem recebido grande interesse por parte da indústria alimentar. Estes revestimentos podem servir como veículos de incorporação de uma vasta gama de aditivos alimentares, incluindo ácidos orgânicos, enzimas, bacteriocinas, fungicidas, extractos naturais, vitaminas, etc. que podem alargar o tempo de prateleira do produto e reduzir o risco do crescimento de patogénicos na superfície dos alimentos e, adicionalmente, melhorar a qualidade sensorial do produto embalado ou revestido [64,65].

A selecção dos agentes activos a serem incorporados deve ser limitada a compostos comestíveis uma vez que estes têm de ser consumidos com os revestimentos ou filmes edíveis. Adicionalmente, é importante investigar o impacto da adição de alguns compostos na funcionalidade do filme/revestimento porque existe a possibilidade de alterar as suas propriedades funcionais básicas, tais como as suas propriedades de barreira a gases e vapor de água, ou de transporte de solutos. A influência de um ingrediente na funcionalidade do filme/revestimento depende da sua concentração, estabilidade, estrutura química, grau de dispersão no revestimento e da interacção com o polímero [66].

4.1. Antimicrobianos

A embalagem alimentar antimicrobiana aumentou significativamente nos últimos anos como um método alternativo para o controlo da contaminação microbiana nos alimentos. A incorporação de substâncias antimicrobianas em materiais de embalagens possui um elevado potencial, podendo ser usado para melhorar a segurança e a qualidade do alimento, e assim prolongar a vida de prateleira dos produtos alimentares [65,67]. A nova função antimicrobiana pode ser alcançada através da adição de agentes antimicrobianos no sistema da embalagem e/ou utilizando polímeros antimicrobianos que satisfaçam os requisitos convencionais de embalagem. Quando o sistema de embalagem adquire actividade antimicrobiana, este limita ou previne o crescimento específico ou alargado de microrganismos extendendo a fase lag e reduzindo a taxa de crescimento ou diminuindo a contagem de microrganismos vivos [68].

Os materiais de embalagem antimicrobianos podem ser classificados em dois tipos: aqueles que contêm os agentes antimicrobianos que migram para a superfície do material de embalagem e assim podem contactar com o alimento, e aqueles que são efectivos contra o crescimento microbiano na superfície do alimento sem a migração do agente activo para o alimento [67]. Para este propósito, várias estratégias de embalamento podem ser adoptadas. Uma dessas estratégias é a incorporação de agentes bioactivos (incluindo antimicrobianos) directamente no polímero ou antimicrobianos adsorvidos/imobilizados na superfície do polímero. A utilização de determinados polímeros que são inerentemente antimicrobianos está também a adquirir importância [65].

Recentemente, diversos estudos focaram-se na incorporação de agentes antimicrobianos naturais em revestimentos/filmes edíveis de carboidratos [68,69,70,71].

No trabalho desenvolvido por Martins et al. (2010), a exten-

são do tempo de prateleira do queijo Ricotta foi avaliada a 4 °C através da utilização de revestimentos edíveis produzidos a partir do galactomananos de *G. triacanthos* incorporando nisina contra *Listeria monocytogenes*. Três tratamentos diferentes foram testados no queijo: amostras sem revestimento, amostras com revestimentos sem nisina, e amostras com revestimento contendo 50 IU.g⁻¹ de nisina. Para testar a eficiência dos tratamentos contra a *L. monocytogenes*, a superfície do queijo foi inoculada com uma suspensão do microrganismo. As análises microbiológicas e físico-químicas das amostras de queijo foram realizadas durante 28 dias. Os resultados demonstraram que o queijo revestido com nisina adicionada foi o tratamento que apresentou o melhor resultado em termos de atraso do crescimento microbiano. Estes resultados demonstraram que os novos revestimentos edíveis de galactomanano quando combinados com nisina, podem oferecer alternativas amigáveis para o consumidor, reduzindo a pós-contaminação por *L. monocytogenes* no queijo durante o seu armazenamento.

4.2. Antioxidantes e outros compostos funcionais

Os sistemas biológicos são sujeitos a um constante stress oxidativo produzido por espécies reactivas de oxigénio em condições fisiológicas normais. A oxidação pode limitar seriamente a preservação dos alimentos, sendo a sua ocorrência negativa para as propriedades nutricionais e organolépticas. O uso de antioxidantes e outros compostos funcionais pode ser importante em aplicações alimentares, sendo os revestimentos/filmes óptimos veículos para esta aplicação.

Os compostos sintéticos têm vindo a ser utilizados numa variedade de alimentos, mas o seu uso tem sido alvo de críticas devido à suspeita do potencial carcinogénico e devido à resposta negativa dos consumidores perante a utilização de aditivos sintéticos nos alimentos. Como resultado, existe um interesse crescente em caracterizar compostos naturais [40,72].

Cerqueira et al. (2010b) estudaram a incorporação de extractos de sementes de *G. triacanthos*, com actividade antioxidante, em filmes de galactomanano. Foram avaliados os efeitos das concentrações de galactomanano e de extracto na permeabilidade ao vapor de água, propriedades de cor, no conteúdo total de compostos fenólicos e na actividade antioxidante. Os resultados demonstraram que os filmes de galactomanano de *G. triacanthos* podem ser usados para incorporar compostos antioxidantes para posterior aplicação na indústria alimentar.

Ribeiro et al. (2007) demonstraram que a aplicação industrial de revestimentos de carragenato enriquecidos com cálcio em morangos frescos resultou na diminuição da perda de firmeza quando comparado para a fruta sem revestimento. Pinheiro et al. (2010) desenvolveram filmes de quitosano e glicerol contendo péptidos bioactivos com diferentes pesos moleculares. A difusão destes péptidos em água a diferentes temperaturas foi estudada e um modelo global foi desenvolvido para prever o efeito da temperatura e do peso molecular na libertação dos péptidos. Estes resultados contribuíram para estabelecer um modo de otimizar os filmes baseado

na sua bioactividade e nas propriedades de difusão dos compostos, levando a um maior benefício para o produto e para o consumidor.

5. Aplicações

Um elevado número de biomateriais à base de polissacarídeos são utilizados como revestimentos em produtos alimentares [73,74,75].

Souza et al. (2010) aplicaram revestimentos provenientes de POLICAJU em mangas “Tommy Atkins” e avaliaram os efeitos de quatro tratamentos no tempo de prateleira da manga. As mangas tratadas com revestimentos de POLICAJU apresentaram uma menor perda de massa relativamente a mangas não revestidas. Contudo, não foram encontradas diferenças significativas entre os vários tratamentos no que diz respeito aos sólidos solúveis totais e o pH durante o armazenamento. Os resultados demonstraram que os revestimentos de POLICAJU têm um efeito positivo na extensão do tempo de prateleira a temperaturas reduzidas de armazenamento (4 °C).

Novos revestimentos edíveis compostos por uma mistura de galactomananos provenientes de sementes de *Adenanthera pavonina* e *Caesalpinia pulcherrima*, colagénio e glicerol foram aplicados a mangas e maçãs [41]. O objectivo do trabalho foi determinar a influência da aplicação dos revestimentos na taxa de transferência de gases. Verificou-se que as mangas revestidas com uma solução de galactomanano de *A. pavonina* (0,5 %), colagénio (1,5 %) e glicerol (1,5 %) consumiam menos 28 % de O₂ e produziam menos de 11 % CO₂ quando comparadas com mangas sem revestimento. No caso da aplicação do revestimento nas maçãs, verificou-se que a produção de CO₂ e o consumo de O₂ foi aproximadamente 50 % menor nas maçãs revestidas com galactomanano de *C. pulcherrima* (0,5 %), colagénio (1,5 %) e sem glicerol quando comparadas com maçãs não revestidas. Os resultados sugerem que estes revestimentos podem reduzir a taxa de transferência de gases nas frutas, e consequentemente, podem ser ferramentas importantes para aumentarem o tempo de vida dos alimentos.

Cerqueira et al. (2009a) estudaram os efeitos da aplicação de vários revestimentos de polissacarídeos (galactomanano e quitosano) e a influência da temperatura de armazenamento na taxa de troca de gases em queijo. Os parâmetros de tempo de prateleira foram monitorizados através de análises químicas e microbiológicas. Ambos os revestimentos causaram uma redução da taxa de O₂ e de CO₂ do queijo. Contudo, o queijo revestido com galactomanano apresentou os menores valores de taxas de O₂ e CO₂. O revestimento que demonstrou maior influência na troca gasosa do queijo e que, simultaneamente, diminuiu a taxa de consumo de O₂ e a taxa de produção de CO₂ foi aplicado no queijo. As análises químicas demonstraram que aplicação do revestimento no queijo poderá ser utilizada para diminuir a perda de água e as diferenças de cor durante o tempo de armazenamento. Adicionalmente, a dureza do queijo pode ser diminuída como resultado da interacção da presença do revestimento com as alterações da temperatura de armazenamento. Neste estudo, a gama de temperatura utilizada (4-20 °C) teve um efeito sig-

nificativo na perda de humidade, alteração de cor, dureza e crescimento de mesófilos totais. No geral, o revestimento de galactomanano poderá ser utilizado para melhorar o tempo de prateleira do queijo estudado uma vez que diminuiu a taxa de troca dos gases, melhorou a aparência do queijo e poderá ser utilizado como veículo de incorporação de conservantes naturais para reduzir o risco de pós-contaminação.

6. Filmes e revestimentos baseados em nanotecnologia

O termo nano é frequentemente utilizado para designar materiais com tamanhos que se encontram na gama de 10^{-7} a 10^{-9} m [77]. O número de potenciais aplicações da nanotecnologia é bastante elevado e continua a crescer exponencialmente. As aplicações alimentares de nanofilmes e de filmes e revestimentos multi-nanocamadas possuem um elevado potencial em vários aspectos da conservação de alimentos. Os nanofilmes podem ser usados na melhoria da segurança dos alimentos. As aplicações desta tecnologia estão direccionadas para a melhoria da segurança dos processos de produção, para a encapsulação de ingredientes alimentares funcionais e em sistemas para fornecer a integração da detecção, localização, descrição de dados e controlo remoto dos produtos alimentares.

O quitosano como antibacteriano e a heparina como agente anti-adesivo foram usados na construção de filmes multicamadas. O teste antibacteriano realizado *in vitro* indicou que as multicamadas quitosano/heparina podem eliminar eficazmente as bactérias [78].

Um filme multicamadas com propriedades antibacterianas específicas foi preparado com a incorporação da lisozima, um conhecido agente antibacteriano, numa matrix de poli(ácido L-glutâmico). Uma vantagem da técnica usada (técnica camada-a-camada) é o facto de o nanofilme ser construído directamente na superfície de interesse. Os autores demonstraram que os nanofilmes de poli(ácido L-glutâmico)/lisozima inibem o crescimento do microrganismo modelo *Micrococcus luteus* no meio líquido envolvente [78]. Os filmes biodegradáveis que existem actualmente exibem fracas propriedades mecânicas e de barreira e estas propriedades necessitam de ser consideravelmente melhoradas antes de poderem constituir uma alternativa aos plásticos tradicionais [79].

Os nanocompósitos podem ser usados para melhorar as propriedades mecânicas, térmicas e de barreira aos gases. A utilização de micro/nano partículas de argila em filmes de polissacarídeos provocou a diminuição da permeabilidade ao vapor de água e melhorou as propriedades mecânicas dos filmes [51,80,81].

A melhoria da funcionalidade dos ingredientes alimentares nos sistemas alimentares é também um dos objectivos desta nova tecnologia. Os materiais utilizados nas embalagens bioactivas devem ser capazes de preservar os compostos bioactivos, tais como prébióticos, probióticos, vitaminas encapsuladas ou flavonóides biodisponíveis, em óptimas condições até que estes sejam libertados de uma forma controlada no produto alimentar [82].

Em conclusão, há um elevado número de potenciais aplicações da nanotecnologia na indústria alimentar, sendo uma das quais na área dos filmes e revestimentos, visando a melhoria do seu desempenho. Contudo, no estado actual do conhecimento, muitas destas potenciais aplicações poderão ser difíceis de adoptar comercialmente, pois são ou demasiado dispendiosas ou demasiado impraticáveis para implementar à escala industrial [77].

7. Conclusões

Os filmes e revestimentos edíveis podem ser usados para preservar os alimentos, como suporte de ingredientes bioactivos e como material de embalagens. A sua eficiência e funcionalidade dependem dos materiais usados na sua produção. Os polissacarídeos parecem ser um dos materiais mais promissores para serem usados na produção de filmes e revestimentos edíveis. Contudo, é necessária mais investigação para melhor compreender como as propriedades dos filmes e revestimentos podem ser optimizadas com vista na sua aplicação industrial. Os filmes e revestimentos constituídos por polissacarídeos devem ser compatíveis com os actuais processos de produção dos filmes sintéticos e com os processos de revestimento dos alimentos, sem investimento significativo. Os filmes e revestimentos edíveis são sistemas promissores para a melhoria da qualidade dos alimentos, tempo de prateleira, segurança e funcionalidade.

Referências

- [1] Parra, D.F.; Tadini, C.C.; Ponce, P.; Lugao, A.B. (2004) Mechanical properties and water vapor transmission in some blends of cassava starch edible films. *Carbohydr. Polym.*, 58, 475–481.
- [2] Narayan, R. (1994). Polymeric Materials from Agricultural Feedstocks. In M. L. Fishman, R. B. Friedman, & S. J. Huang, *Polymers from Agricultural Coproducts*. American Chemical Society Symp. Ser. 575, 2.
- [3] Wong, W.S., Camirand, W.P., Pavlath, A.E. (1994) Development of edible coatings for minimally processed fruit and vegetables. In J. M. Krochta, E. A. Baldwin, & M. O. Nisperos-Carriedo (Eds.), *Edible coatings and films to improve food quality*. Switzerland: Technomic Publishing Co, pp. 65-88.
- [4] Baldwin, E.A.; Nisperos, M.O.; Chen, X.; Hagenmaier, R.D. (1996). Improving storage life of cut apple and potato with edible coating. *Postharvest Biol. Technol.*, 9, 151–163.
- [5] Park, H.J.; Chinnan, M.S.; Shewfelt, R.L. (1994) Edible coating effects on storage life and quality of tomatoes. *J. Food Sci.*, 59, 568–570.
- [6] Pena, D.C.R.; Torres, J.A. (1991). Sorbic acid and potassium sorbate permeability of an edible methylcellulose-palmitic acid films: Water activity and pH effects. *J. Food Sci.*, 56, 497–499.
- [7] Pranoto, Y.; Salokhe, V.M.; Rakshit, S.K. (2005). Physical and antibacterial properties of alginate-based edible film incorporated with garlic oil. *Food Res. Int.*, 38, 267-272.
- [8] Krochta, J.M. Proteins as raw materials for films and coatings: definitions, current status, and opportunities. In *Protein-based films and coatings*; Gennadios, A.; Ed; Boca Raton, FL: CRC press, 2002, pp. 367.
- [9] Nelson, L.N.; Cox, M.M. (2000) *Lehninger Principles of Biochemistry*. 3rd ed., New York: Worth Publishers.
- [10] Park, H.J. (1995). Gas and water vapor barrier properties of edible films from protein and cellulosic materials. *J. Food Eng.*, 25, 497-507.
- [11] Ribeiro, C.; Vicente, A.A.; Teixeira, J.A.; Miranda, C. (2007). Optimization of edible coating composition to retard strawberry fruit senescence. *Postharvest Biol. Technol.*, 44, 63-70.
- [12] Arvanitoyannis, I.; Psomiadou, E.; Nakayama, A. (1996). Edible films made from sodium caseinate, starch or glycerol Part I. *Carbohydr. Polym.*, 31, 179–192.
- [13] Avérous, L.; Fringant, C.; Moro, L. (2001). Starch-based biodegradable material suitable for thermoforming packaging. *Starch*, 53, 368–371.

- [14] Martin, O.; Schwach, E.; Avérous, L.; Coutrier, Y. (2001). Properties of biodegradable multilayer films based on plasticized wheat starch. *Starch*, 53, 372–380.
- [15] Shahidi, F.; Arachchi, J.K.V.; Jeon, Y.J. (1999). Food applications of chitin and chitosans. *Trends Food Sci. Technol.*, 10, 37–51.
- [16] Butler, B.L.; Vergano, P.J.; Testin, R.F.; Bunn, J.M.; Wiles, J.L. (1996). Mechanical and barrier properties of edible chitosan films as affected by composition and storage. *J. Food Sci.*, 61, 953-955.
- [17] Mancini, F.; McHugh, T.H. (2000). Fruit–alginate interactions in novel restructured products *Nahrung*, 44, 152–157.
- [18] Gacesa P. (1988). Alginates. *Carbohydr. Polym.*, 8, 161–182.
- [19] King, A.H. (1983). Brown seed extracts (Alginates). *Food Hydrocolloids*, 2, 115–188.
- [20] Freile-Pelegrín, Y., Madera-Santana, T., Robledo, D., Veleza, L., Quintana, P., Azamar, J. A. (2007). Degradation of agar films in a humid tropical climate: Thermal, mechanical, morphological and structural changes. *Polym. Degrad. Stab.*, 92, 2, 244–252.
- [21] Morris, E.; Rees, D.; Robinson, G. (1980) *J. Mol. Biology.*, 138, 349-362.
- [22] Andrade, C.T.; Azero, E.G.; Luciano, L.; Gonçalves, M.P. (2000). Rheological properties of mixtures of k-carrageenan from *Hypnea musciformis* and galactomannan from *Cassia javanica*. *Int. J. Biol. Macromol.*, 27, 349, 353.
- [23] Reid, J.S.G.; Edwards, M.E. (1995) Galactomannans and Other Cell Wall Storage Polysaccharides in Seeds. In *Food Polysaccharides and Their Application*, Stephen, A.M., Ed; New York: Marcel Dekker Inc, pp. 155–186.
- [24] Neukom, H. (1989). Galactomannans: Properties and Applications. *LWT - Food Sci. Technol.* 22, 41–45.
- [25] Cerqueira, M.A.; Pinheiro, A.C.; Souza, B.W.S.; Lima, A.M.P.; Ribeiro, C.; Miranda, C.; Teixeira, J.A.; Moreira, R.A.; Coimbra, M.A.; Gonçalves, M.P.; Vicente, A.A. (2009c). Extraction, purification and characterization of galactomannans from non-traditional sources. *Carbohydr. Polym.*, 75, 408–414.
- [26] Menestrina, J.M.; Iacomini, M.; Jones, C.; Gorin, P.A.J. (1998) Similarity of monosaccharide, oligosaccharide and polysaccharide structures in gum exudate of *Anacardium occidentale*. *Phytochemistry*, 47, 715-721.
- [27] Sothornvit, R.; Krochta, J.M. (2000). Plasticizer effect on oxygen permeability of β -lactoglobulin films. *J. Agric. Food. Chem.*, 48, 6298-6302.
- [28] Casariego, A.; Souza, B.W.S.; Vicente, A.A.; Teixeira, J.A.; Cruz, L.; Díaz, R. (2008). Chitosan coating surface properties as affected by plasticizer, surfactant and polymer concentrations in relation to surface properties of tomato and carrot. *Food Hydrocolloids*, 22, 1452–1459.
- [29] Farber, J.; Harris, L.; Parish, M.; Beuchat, L.; Suslow, T.; Gorney, J.; Garret, E.; Busta, F. (2003) *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. Vol. 2, 142-160.
- [30] Lee, L., Arul, J., Lencki, R., Castaigne, F. (1996) A review on modified atmosphere packaging and preservation of fresh fruits and vegetables: Physiological basis and practical aspects - part II *Packag. Technol. Sci.*, 9, 1, 1–17.
- [31] Zagory, D. (1995) Ethylene-removing packaging. In: Rooney, M. L. *Active food packaging*. Glasgow: Chapman & Hall, pp. 38-54.
- [32] Robertson, G.L. *Packaging of Dairy Products*. In *Food Packaging: Principles and Practice*; Robertson, G.L., Ed.; CRC/Taylor & Francis: Boca Raton, FL, 2006; pp. 400-415
- [33] Phillips, C.A. (1996) Review: Modified Atmosphere Packaging and its effects on the microbiological quality and safety of produce. *Int. J. Food Sci. Tech.*, 31, 463-479.
- [34] Park, H.J. (1999). Development of advanced edible coatings for fruits. *Trends Food. Sci. Tech.*, 10, 254–260.
- [35] Hershko, V.; Klein, E.; Nussinovitch, A. (1996) Relationships between edible coating and garlic skin. *J. Food Sci.*, 61, pp. 769–777.
- [36] Rulon, J. Robert, H. (1993) Wetting of low-energy surfaces. In *Wettability*. Marcel Dekker Inc., eds.
- [37] Hong, S.; Han, H.; Krochta, J.M. (2004). Optical and surface properties of whey protein isolate coating on plastic films as influenced by substrate, protein concentration and plasticizer type. *J. Appl. Polym. Sci.*, 92, 335–343.
- [38] Karbowski, T., Debeaufort, F., Voilley, A. (2006). Importance of surface tension characterization for food, pharmaceutical and packaging products: a review. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 46, 391-407.
- [39] Souza, M.P., Cerqueira, M.A., Souza, B.W.S., Teixeira, J.A., Porto, A.L.F., Vicente, A.A., Carneiro-da-Cunha, M.G. (2010) Polysaccharide from *Anacardium Occidentale* L. tree gum (Policaju) as a coating for Tommy Atkins mangoes. *Chemical Papers*, 64, 4, 475-481.
- [40] Cerqueira, M. A., Souza, B.W.S., Martins, J. T., Teixeira, J. A., Vicente, A. A. (2010b) Functional properties of *Gleditsia triacanthos* seeds extracts and their incorporation into galactomannan films for food applications. In *Total Food – Sustainability of the Agri-Food Chain*; Waldron, K.W., Moates, G.K. and Faulds, C.B., Ed; Cambridge, UK: RSC Publishing, pp. 238-243.
- [41] Lima, A.M, Cerqueira, M.A, Souza, B.W.S., Santos, E.C.M., Teixeira, J.A., Moreira, R.A. Vicente, A.A. (2010) New edible coatings composed of galactomannans and collagen blends to improve the postharvest quality of fruits – Influence on fruits gas transfer rate. *J. Food Eng.*, 97, 1, 101-109.
- [42] Carneiro-da-Cunha, M.G.; Cerqueira, M.A; Souza, B.W.S; Souza, M.P.; Teixeira, J.A; Vicente, A.A. (2009) Physical properties of edible coatings and films made with a polysaccharide from *Anacardium occidentale* L. *J. Food Eng.*, 95, 379-385.
- [43] Cerqueira, M. A., Sousa-Gallagher, M. A., Macedo, I., Rodriguez-Aguilera, R., Souza, B. W.S., Teixeira, J.A., Vicente, A.A. (2010a) Use of galactomannan edible coating application and storage temperature for prolonging shelf-life of “Regional” cheese. *J. Food Eng.*, 97, 1, 87-94.
- [44] Martins, J.T.; Cerqueira, M.A.; Souza, B.W.S.; Avides, M. C., Vicente, A.A. (2010) Shelf Life Extension of Ricotta Cheese Using Coatings of Galactomannans from Nonconventional Sources Incorporating Nisin against *Listeria monocytogenes*. *J. Agric. Food. Chem.*, 58, 3, 1884-1891.
- [45] Miller, K.; Krochta, J. (1997). Oxygen and aroma barrier properties of edible films: A review. *Trends Food Sci. Technol.* 8, 228-237.
- [46] Ayranci, E.; Tunc, S. (2004). The effect of edible coatings on water and vitamin C loss of apricots (*Armeniaca vulgaris Lam.*) and green peppers (*Capsicum annuum L.*). *Food Chem.*, 87, 339-342.
- [47] Vargas, M.; Albors, A.; Chiralt, A.; González-Martínez, C. (2009). Characterization of chitosan-oleic acid composite films. *Food Hydrocolloids*, 23, 536-547
- [48] Ziani, K.; Oses, J.; Coma, V.; Maté, J.I. (2008). Effect of the presence of glycerol and Tween 20 on the chemical and physical properties of films based on chitosan with different degree of deacetylation. *LWT - Food Sci. Technol.*, 41, 2159-2165.
- [49] Caner, C.; Vergano, P.J.; Wiles, J.L. (1998). Chitosan film mechanical and permeation properties as affected by acid, plasticizer and storage. *J. Food Sci.* 63, 1049-1053.
- [50] Bravin, B.; Peressini, D.; Sensidoni, A. (2006). Development and application of polysaccharide-lipid edible coating to extend shelf-life of dry bakery products. *J. Food Eng.*, 76, 280–290.
- [51] Casariego, A.; Souza, B.W.S.; Cerqueira, M.A.; Teixeira, J.A.; Cruz, L.; Díaz, R.; Vicente, A.A. (2009). Chitosan/clay films’ properties as affected by biopolymer and clay micro/nanoparticles concentrations. *Food Hydrocolloids*, 23, 1895-1902.
- [52] Souza, B.W.S; Cerqueira, M.A; Casariego, A.; Lima, A.M.P.; Teixeira, J.A.; Vicente, A.A. (2009) Effect of moderate electric fields in the permeation properties of chitosan coatings. *Food Hydrocolloids*, 23, 2110-2115.
- [53] Souza, B.W.S.; Cerqueira, M.A.; Martins, J.T.; Casariego, A.; Teixeira, J.A.; Vicente, A.A. (2010) Influence of electric fields on the structure of chitosan edible coatings. *Food Hydrocolloids*, 24, 4, 330-335.
- [54] Mali, S.; Grossmann, M.V.E.; Garcia, M.A.; Martino, M.N; Zaritzky, N.E. (2006) Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources *J. Food Eng.*, 75, 453–460.
- [55] Kester, J.J.; Fennema, O.R. (1986). Edible films and coatings: a review. *Food technol.* 40, 47-59.
- [56] Mathew, S.; Abraham, T.E. (2008) Characterisation of ferulic acid incorporated starch–chitosan blend films. *Food Hydrocolloids*, 22, 826–835.
- [57] Gnanasambadam, R.; Hettiarachchy N.S.; Coleman M. (1997). Mechanical and barrier properties of rice bran films. *J. Food Sci.*, 62, 395–398.
- [58] Ozdemir, M.; Floros, J.D. (2008). Optimization of edible whey protein films containing preservatives for mechanical and optical properties. *J. Food Eng.*, 84, 116-123.
- [59] Laohakunjit N.; Noomhorn, A. (2004). Effect of plasticizer on mechanical and barrier properties of rice starch film. *Starch*, 56, 348–56.
- [60] Tong, Q.; Xiao, Q.; Lim, L.-T. (2008). Preparation and properties of pullulan–alginate–carboxymethylcellulose blend films. *Food Res. Int.*, 41, 1007–1014.
- [61] Maizura, M.; Fazilah, A.; Norziah, M.H.; Karim, A.A. (2007). Antibacte-

- rial activity and mechanical properties of partially hydrolyzed sago starch-alginate edible film containing lemongrass oil. *J. Food Sci.*, 72, C324-C330.
- [62] Garcia, M.A.; Pinotti, A.; Zaritzky, N.E. (2006). Physicochemical, water vapor barrier and mechanical properties of corn starch and chitosan composite films. *Starch*, 58, 453-463.
- [63] Cerqueira, M.A.; Lima, A.M.; Souza, B.W.S.; Teixeira, J.A.; Moreira, R.A.; Vicente, A.A. J. (2009c). Functional polysaccharides as edible coatings for cheese. *J. Agri. Food. Chem.*, 57, 1456-1462.
- [64] Vargas, M.; Pastor, C.; Chiralt, A.; McClements, D.J.; González-Martínez, C. (2008). Recent advances in edible coatings for fresh and minimally processed fruits. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 48, 496-511.
- [65] Appendini, P.; Hotchkiss, J.H. (2002). Review of antimicrobial food packaging. *Innovat Food Sci. Emerg. Tech.*, 3, 113-126.
- [66] Suppakul, P.; Miltz, J.; Sonneveld, K.; Bigger, S.W. (2003). Active packaging technologies with an emphasis on antimicrobial packaging and its applications. *J. Food Sci.*, 68, 408-420.
- [67] Quintavalla, S.; Vicini, L. (2002). Antimicrobial food packaging in meat industry. *Meat Science*, 62, 373-380.
- [68] Santiago-Silva, P.; Soares, N.F.F.; Nóbrega, J.E.; Júnior, M.A.W.; Barbosa, K.B.F.; Volp, N.C.P.; Zerdas, E.R.M.A.; Würllitzer, N.J. (2009). Antimicrobial efficiency of film incorporated with pediocin (ALTA® 2351) on preservation of sliced ham. *Food Control*, 20, 85-89.
- [69] Sanjurjo, K.; Flores, S.; Gerschenson, L.; Jagus, R. (2006). Study of the performance of nisin supported in edible films. *Food Res. Int.*, 39, 749-754.
- [70] Millette, M.; Le Tien, C.; Smoragiewicz, W.; Lacroix, M. (2007). Inhibition of *Staphylococcus aureus* on beef by nisin-containing modified alginate films and beads. *Food Control*, 18, 878-884.
- [71] Duan, J.; Park, S-I.; Daeschel, M.A.; Zhao, Y. (2007). Antimicrobial chitosan-lysozyme (CL) films and coatings for enhancing microbial safety of mozzarella cheese. *J. Food Sci.*, 72, 355-362.
- [72] Portes, E.; Gardrat, C.; Castellán, A.; Coma, V. (2009). Environmentally friendly films based on chitosan and tetrahydrocurcuminoid derivatives exhibiting antibacterial and antioxidative properties *Carbohydr. Polym.*, 76, 578-584.
- [73] Pinheiro, A.C.; Bourbon, A.I.; Quintas, M.A.C.; Rocha, C.; Teixeira, J. A.; Vicente, A. A. (2010) Diffusion of bioactive peptides from chitosan-based edible films – effects of temperature and peptides molecular weight. In *Total Food – Sustainability of the Agri-Food Chain*; Waldron, K.W, Moates, G.K. and Faulds, C.B., Ed; Cambridge, UK: RSC Publishing, pp. 233-237.
- [74] Ouattara, B.; Simard, R.E.; Piette, G.; Begin, A.; Holley, R.A. (2000). Inhibition of surface spoilage bacteria in processed meats by application of antimicrobial films prepared with chitosan. *Int. J. Food Microbiol.*, 62, 139-148.
- [75] El Ghaouth, A.E.; Arul, J.; Ponnampalam, R.; Boulet, M. (1991) *J. Food Process. Preserv.*, 15, 359-368.
- [76] Garcia, M.A.; Martino, M.N.; Zaritzky, N.E. (1998). Plasticized starch-based coatings to improve strawberry (*Fragaria x Ananassa*) quality and stability. *J. Agric. Food. Chem.*, 46, 3758-3767.
- [77] Weiss, J.; Takhistov, P.; McClements, D.J. (2006). Functional Materials in Food Nanotechnology. *J. Food Sci.*, 71, 108-116.
- [78] Fu, J.; Ji, J.; Yuan, W.; Shen, J. (2005). Construction of anti-adhesive and antibacterial multilayer films via layer-by-layer assembly of heparin and chitosan. *Biomaterials*, 26, 6684-6692.
- [79] Tharanathan, R.N. (2003) Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. *Trends Food. Sci. Tech.*, 14, 71-78.
- [80] Avella, M.; De Vlieger, J.J.; Fischer, M.; Vacca, P.; Volpe, M. (2005). Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications. *Food Chem.*, 93, 467-474.
- [81] Tunc, S.; Angellier, H.; Cahyana, Y.; Chalier, P.; Gontard, N.; Gastaldi, E. (2007). Functional properties of wheat gluten/montmorillonite nanocomposite films processed by casting. *J. Membr. Sci.*, 289, 159-168.
- [82] Luykx, D. M. A. M.; Peters, R. J. B.; van Ruth, S. M.; Bouwmeester, H. J. (2008). A Review of Analytical Methods for the Identification and Characterization of Nano Delivery Systems in Food Agric. *Food Chem.*, 56, 8231-8247.



spbt
sociedade
portuguesa de
biotecnologia



Atualize as suas quotas em
www.spbt.pt