

Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Ciências Biológicas
Programa de Pós-Graduação em Ciências Biológicas

**DESENVOLVIMENTO E OTIMIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS
COMESTÍVEIS A BASE DO POLISSACARÍDEO DA GOMA DO CAJUEIRO
(*ANACARDIUM OCCIDENTALE* L.) PARA MELHORAR A QUALIDADE
PÓS-COLHEITA DE FRUTAS**

Marthyna Pessoa de Souza

RECIFE – PE

2010

Marthyna Pessoa de Souza

**DESENVOLVIMENTO E OTIMIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS
COMESTÍVEIS A BASE DO POLISSACARÍDEO DA GOMA DO CAJUEIRO
(*ANACARDIUM OCCIDENTALE* L.) PARA MELHORAR A QUALIDADE
PÓS-COLHEITA DE FRUTAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Biológicas da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Ciências Biológicas.

Orientadora: Maria das Graças Carneiro da Cunha

Co-orientador: António Augusto Vicente

RECIFE – PE

2010

Souza, Marthyna Pessoa de

Desenvolvimento e otimização de revestimentos comestíveis a base do polissacarídeo da goma do cajueiro (*Anacardium occidentale* L.) para melhorar a qualidade pós-colheita de frutas / Marthyna Pessoa de Souza. – Recife: O Autor, 2010.

66 folhas : Il., fig., tab.

Orientadora: Maria das Graças Carneiro da Cunha.

Co-Orientadora: Antônio Augusto Vicente.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCB. Ciências Biológicas, 2010.

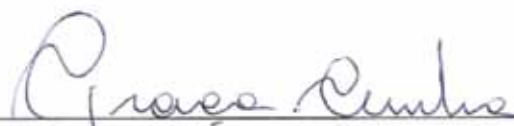
Inclui bibliografia.

1. Frutas – Conservação 2. Cajueiro 3. *Anacardium Occidentale* L.
Título.

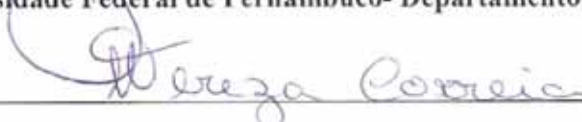
**DESENVOLVIMENTO E OTIMIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS
COMESTÍVEIS A BASE DO POLISSACARÍDEO DA GOMA DO CAJUEIRO
(*ANACARDIUM OCCIDENTALE* L.) PARA MELHORAR A QUALIDADE
PÓS-COLHEITA DE FRUTAS**

Marthyna Pessoa de Souza

Banca examinadora:



Profa. Maria das Graças Carneiro da Cunha – Orientadora
Universidade Federal de Pernambuco- Departamento de Bioquímica



Profa. Maria Tereza dos Santos Correia
Universidade Federal de Pernambuco- Departamento de Bioquímica



Profa. Márcia Vanusa da Silva
Universidade Federal de Pernambuco- Departamento de Bioquímica

Recife, 2010

AGRADECIMENTOS

Nada na vida conquistamos sozinhos. E muitas vezes um simples gesto pode mudar a nossa vida e contribuir para o nosso sucesso. A conclusão desta dissertação não teria sido possível sem a colaboração de muitas pessoas e instituições às quais gostaria de expressar os meus agradecimentos.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - **CAPES** - que me concedeu uma bolsa durante a realização deste mestrado, fato este que muito contribuiu para viabilização desta dissertação.

Ao **PIBIC** por possibilitar minha iniciação científica ainda durante a graduação, o que permitiu o término desta dissertação em apenas um ano.

A minha orientadora, professora Graça Cunha, que sempre me incentivou e acreditou no meu potencial, pela oportunidade oferecida, pela orientação científica e principalmente pela amizade e confiança. Acredito que nestes quatros anos criamos laços que vão além da relação aluna-professora, gosto e admiro muito a senhora.

Ao Fernando que me deu seu incentivo em momentos diversos e de forma incondicional. Sempre entendendo e estimulando meus anseios, sou imensamente agradecida por tanta generosidade e carinho. Obrigada também meu amor por me ajudar de forma prática na elaboração dos meus projetos acadêmicos, sempre facilitando os meus caminhos.

Ao professor António Vicente pela sua generosidade desde o nosso primeiro contato durante a graduação, pela co-orientação desta dissertação, bem como pela disponibilidade e ajuda imprescindíveis na realização deste trabalho.

Ao doutor Luís Carmelo pela sua disponibilidade irrestrita durante toda a minha vida acadêmica. As suas sugestões e observações foram fundamentais na elaboração dos artigos, resumos apresentados em congressos e nesta dissertação. Muito obrigada.

Aos alunos de doutorado da UMINHO, Miguel Cerqueira e Bartolomeu Souza, pelo apoio concedido durante todo o desenvolvimento deste trabalho.

A UFPE e a UMINHO por toda a estrutura fornecida para a execução deste trabalho.

A minha mãe pelos ensinamentos, apoio e amor concedidos. Se conseguir dar continuidade aos meus estudos foi graças aos seus incentivos, fazendo sempre o que estava ao seu alcance e até mesmo se sacrificando para me manter sempre estudando. Por isso mãe, dedico esta mais nova conquista à senhora!

A minha irmã, Lenita, pelo apoio diário.

Aos meus colegas do laboratório de Biotecnologia, em especial ao Romero pela amizade, pelos conselhos e por sempre mostrar que eu posso e sou capaz e principalmente por aguentar a minha cantoria quase que diária (rsrsrs).

A professora Márcia pelas mangas fornecidas e pela contribuição dada para melhorar esta dissertação durante a banca de qualificação.

A professora Tereza Correia, que de certa forma me acompanha desde o momento que iniciei a graduação. Obrigada pelo fornecimento da goma do cajueiro e pela contribuição dada para melhorar este trabalho na banca de qualificação. Agradeço também o incentivo e o suporte para iniciar o doutorado.

As minhas amigas: Thacianna, Amanda, Alice e Natália por todos os momentos divertidos que passamos juntas e pela nossa amizade.

A Deus por sempre me iluminar, guiar e conceder forças para não me dobrar perante as dificuldades.

Há muito mais a quem agradecer... A todos aqueles que, embora não nomeados, me brindaram com seus inestimáveis apoios em distintos momentos, o meu reconhecido e carinhoso muito obrigada!

RESUMO

O revestimento de frutas e legumes com filmes e/ou coberturas comestíveis tem chamado a atenção na área de pós-colheita de frutos, principalmente como uma oportunidade promissora para a criação de novos mercados no setor. O objetivo deste estudo foi o de desenvolver e otimizar revestimentos comestíveis à base do polissacarídeo extraído da goma do cajueiro *Anacardium occidentale* L. (Policaju), visando aumentar o tempo de prateleira de frutas. Para tal, o efeito da concentração do Policaju, do surfactante (Tween 80) e de diferentes plastificantes (sorbitol, polietileno glicol e glicerol) foi avaliado sobre a formação dos filmes. Os resultados mostraram que os melhores filmes foram obtidos com concentrações do Policaju de 1,5 e 3,0% (p/v), com o Tween 80 de 0-0,2% (p/v), contendo sorbitol como plastificante na concentração de 0,4 % (p/p). A influência das interações entre o Policaju e o Tween 80 nos filmes e/ou coberturas contendo sorbitol foi avaliada quanto à molhabilidade em superfícies de maçãs (cv. Golden) e mangas (cv. Tommy Atkins), a permeabilidade ao vapor de água, a opacidade e as propriedades mecânicas (resistência à tração e alongamento de ruptura). Os efeitos das variáveis estudadas (concentrações do Policaju e do Tween 80) foram analisados de acordo com um modelo fatorial 2^2 . Quatro revestimentos diferentes a base de policaju (1,5 % e 3,0 %) com e sem Tween 80 (0,05%) foram aplicados em mangas ‘Tommy Atkins’ e comparados com o grupo controle (sem revestimento); todos os grupos foram armazenados a 4 °C com 82% de umidade relativa, durante 28 dias. As mangas com e sem os revestimentos foram avaliadas quanto à perda de massa, pH e teor de sólidos solúveis totais. Os resultados mostraram que as propriedades (molhabilidade, permeabilidade ao vapor de água, opacidade e propriedades mecânicas) dos revestimentos à base de Policaju podem ser afetadas pela concentração do polissacarídeo e pela presença de Tween 80, sendo o último o fator mais significativo. A adição do Tween 80 reduziu as forças de coesão, reduzindo a tensão superficial e aumentando a molhabilidade, o que resultou em uma compatibilidade melhorada entre a solução e a superfície da pele das frutas. Os resultados de cada uma das propriedades físicas dos revestimentos foram ajustados a um modelo multifatorial polinomial o qual apresentou uma boa precisão de ajuste. Este modelo mostrou ser importante, uma vez que reduzirá o trabalho de caracterização necessário em aplicações subsequentes destes filmes/coberturas sobre alimentos. A perda de massa observada foi significativamente mais baixa em todas as mangas tratadas com revestimentos à base de Policaju. Para todos os tratamentos aplicados, não houve variação significativa nos sólidos solúveis totais e no pH ao longo do tempo experimental. A partir do 15º dia, a concentração de Policaju parece ser determinante para a perda de massa observada, que foi superior para os filmes com 1,5% de polissacarídeo quando comparada com os filmes com 3,0 % de polissacarídeo, independentemente da presença de Tween 80. Estes resultados mostraram que os revestimentos à base de Policaju têm um efeito positivo sobre a extensão da vida útil das mangas a baixa temperatura de armazenagem (4 °C).

Palavras-chave: revestimentos comestíveis, *Anacardium occidentale* L., propriedades mecânicas, tempo de prateleira.

ABSTRACT

The coating of fruits and vegetables with edible films and/or coatings has attracted attention in this business segment, mainly as a promising opportunity for the creation of new markets in the sector. The aim of this study was to develop and optimize edible coatings based on the polysaccharide extracted from the gum of *Anacardium occidentale* L. cashew (Policaju), to increase the shelf life of fruits. In order to achieve this goal, the effect of concentration of Policaju, surfactant (Tween 80) and different plasticizers (sorbitol, polyethylene glycol and glycerol) was evaluated on the formation of the film. The results showed that the best films were obtained with Policaju concentrations of 1.5 and 3.0% (w / v), Tween 80, 0-0.2% w/v, containing sorbitol as a plasticizer at a concentration of 0.4 % (w / w). The influence of interactions between Policaju and Tween 80 on films and/or coatings containing sorbitol was evaluated in terms of the wettability measured on the surface of apples (cv. Golden) and mangoes (Tommy Atkins), the films' permeability to water vapor, their opacity and mechanical properties (tensile strength and elongation at break). The effects of the studied variables (Policaju and Tween 80 concentrations) were analyzed according to a 2² factorial design. Four different coatings (1.5% and 3.0% of Policaju without Tween 80 and 1.5 % and 3.0 % of Policaju with Tween 80) were applied on 'Tommy Atkins' mangoes and compared with the control group (without coating). The samples were stored at 4 °C with 82 % of relative humidity for 28 days. The mangoes with and without coatings were evaluated for weight loss, pH and total soluble solids. The results showed that the properties (wettability, permeability to water vapor, opacity and mechanical properties) of Policaju -based coatings may be affected by the concentration of polysaccharide and the presence of Tween 80, the latter being the most significant factor. The addition of Tween 80 reduced the cohesive forces, reducing the surface tension and increasing the wettability, resulting in an improved compatibility between the solution and the surface of the skin of the fruit. The results of each of the physical properties of coatings analyzed were adjusted to a multifactorial polynomial design which presented a good precision of fit. This experimental design was important, since it will reduce the work of characterization needed in subsequent applications of these films/coatings on foods. The mass loss was significantly lower in all mangoes treated with Policaju -based coatings. For all applied treatments, no significant variation in total soluble solids and pH during the experimental period was found. From the 15th storage day onwards, the concentration of Policaju seems to be decisive for the mass loss observed, which was higher for films with 1.5% Policaju when compared to those containing 3.0 % Policaju, regardless of the presence of Tween 80. These results showed that Policaju -based coatings have a positive effect on extending shelf life of mangoes at low storage temperature (4 °C).

Keywords: edible coatings, *Anacardium occidentale* L., mechanical properties, shelf life.

SUMÁRIO

	Pág.
Introdução	14
Objetivos	16
	17
Capítulo 1 - Revisão Bibliográfica	
1. Revestimentos Comestíveis	17
2. Composição dos Revestimentos	18
2.1. Revestimentos comestíveis a base de polissacarídeos	19
2.2. Revestimentos comestíveis a base de proteínas	21
2.3. Revestimentos comestíveis a base de lipídeos	21
2.4. Aditivos	22
2.4.1. Plastificantes	22
2.4.2. Surfactantes	23
2.4.3. Antimicrobianos	24
2.4.4. Antioxidantes	24
3. Mecanismos de controle das propriedades dos revestimentos comestíveis	25
3.1. Capacidade molhante e eficiência do revestimento	26
3.1.1. Ângulo de contato	26
3.1.2. Coeficiente de espalhamento	28
3.1.3. Tensão superficial crítica	29
3.2. Controle da permeabilidade a gases	30
3.3. Propriedades mecânicas do revestimento	31
3.4. Parâmetros de qualidade dos frutos revestidos	32
3.4.1. Perda de água	32
3.4.2. Textura	32
3.4.3. Cor	33

3.4.4. Acidez titulável e Sólidos Solúveis Totais	34
3.4.5. Análise Microbiológica	34
4. Goma do cajueiro (<i>Anacardium occidentale</i> L.)	35
5. Referências Bibliográficas	38
 Capítulo 2 – Artigo Publicado no <i>Journal of Food Engineering</i>	
Physical properties of edible coatings and films made with a polysaccharide from <i>Anacardium occidentale</i> L.	51
 Capítulo 3 – Artigo Publicado na Chemical Paper	
Polysaccharide from <i>Anacardium occidentale</i> L. tree gum (Policaju) as a coating for Tommy Atkins mangoes	58
 Conclusão	 66

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Capítulo 1 - Revisão Bibliográfica	
Figura 01: Esquema representativo das tensões interfaciais existentes num sistema trifásico, em que duas das fases estão condensadas.	27
Figura 02: Esquema representativo das características macroscópicas de molhabilidade de diferentes líquidos em uma interface.	28
Figura 03: Gráfico de Zisman, para a superfície do morango	30
Figura 04: Efeito de revestimentos edíveis a base de alginato e N-acetilcisteína na coloração de maçãs descascadas após 21 dias de estocagem sob refrigeração.	34
Figura 05: Goma do cajueiro (<i>Anacardium occidentale</i> L.).	35
Figura 06: Esquema de um fragmento da goma de cajueiro. R representa D-manose, D-xilose, L-raminose, L-arabinose ou cadeias de arabinose com ligação 1,2; R'' representa D-glicose ou ácido D – glucurônico.	36
Capítulo 2 – Artigo Publicado no <i>Journal of Food Engineering</i>	
Fig. 1. Pareto charts for the analyzed properties: Ws (a), Wa (b), Wc (c), water vapor permeability (d), opacity (e), tensile strength (f) and elongation at break (g).	56
Capítulo 3 – Artigo Publicado na Chemical Paper	
Fig. 1 – Values of the Work of adhesion (W_a) and Work of cohesion (W_c) of Policaju-based coatings applied on mangoes with Policaju concentrations of 1.5 and 3.0% (w/v) and different concentrations (c) of Tween 80. Key: (■) W_c P1.5%tw, (□) W_c P3.0%tw, (▲) W_a P1.5%tw and (Δ) W_a P3.0%tw. Each data point is an average of 10 experiments and the error bars show the standard deviation.	64

Fig. 2 - Values of the spreading coefficient (W_s) of Policaju-based coatings applied on mangoes with Policaju concentrations of 1.5 and 3.0% (w/v) and different concentrations (c) of Tween 80. Key: ($\square$) W_s P1.5 %tw and ($\blacksquare$) W_s P3.0 %tw. Each data point is an average of 10 experiments and the error bars show the standard deviation.

Fig. 3 – Mass loss (in %, by mass) of ‘Tommy Atkins’ mangoes treated with the following coatings: ($\circ$) Control, (Δ) P1.5%, ($\blacktriangle$) P1.5%tw, ($\square$) P3.0% and ($\blacksquare$) P3.0%tw. Each data point is an average of 3 experiments and the error bars show the standard deviation.

LISTA DE TABELAS

	Pág.
Capítulo 2 – Artigo Publicado no <i>Journal of Food Engineering</i>	
Table 1 - Values of wettability, adhesion and cohesion coefficients, water vapor permeability, opacity, tensile strength, elongation at break and thickness obtained for Policaju coating/film.	55
Table 2 - Model equations and the corresponding quality of the fit evaluation parameters.	57
Capítulo 3 – Artigo Publicado na Chemical Paper	
Table 1 - pH of Tommy Atkins mangoes during storage time, at 4 °C.	66

ABREVIATURAS

EB	Alongamento de ruptura
(θ)	Ângulo de contato de um líquido em determinado sólido
A	Área do revestimento
HLB	Balanço Hidrofílico-Lipofílico
W_a	Coefficiente de adesão
W_c	Coefficiente de coesão
W_s	Coefficiente de espalhamento
R^2	Coefficiente de determinação
CO ₂	Dióxido de Carbono
A_f	Fator de precisão
m_i	Massa inicial
m_t	Massa no tempo t
E	Módulo de desvio relativo médio
Y	Opacidade
O ₂	Oxigênio
Y_w	Padrão de opacidade branco
Y_b	Padrão de opacidade preto
WVP	Permeabilidade ao vapor de água
Policaaju	Polissacarídeo extraído da goma do cajueiro
TS	Resistência à tração e alongamento de ruptura
SST	Sólidos solúveis totais
γ_{LV}	Tensão superficial líquido-vapor
γ_{SL}	Tensão superficial sólido-líquido
γ_{SV}	Tensão superficial sólido-vapor
γ^{Ld}	Tensão superficial dispersiva do líquido
γ^{Lp}	Tensão superficial polar do líquido
γ_c	Tensão superficial crítica do processo de humidificação
RH	Umidade Relativa
ΔW	Variação de Massa

INTRODUÇÃO

O aumento da demanda por frutas e legumes frescos, força a indústria de alimentos a desenvolver novos e melhores métodos de preservação de modo a maximizar o tempo de vida nas prateleiras, em decorrência das grandes perdas de qualidade que ocorrem a partir da colheita até o consumo final. Além disso, em todo o mundo, os consumidores exigem alimentos de alta qualidade sem conservantes químicos e com longo tempo de conservação. Esses fatores, tomados em conjunto, aumentam a procura por novos conservantes naturais e antimicrobianos (Chien et al. 2007; Lin & Zhao, 2007).

Durante mais de cinquenta anos, os polímeros plásticos têm sido a solução utilizada, mais prática e econômica, para aplicações em embalagens devido ao seu baixo custo, pronta disponibilidade, excelentes propriedades ópticas, mecânicas e de barreira, e de resistência contra a água e gorduras. Apesar destas vantagens, os ambientalistas protestam e reclamam a substituição dos polímeros plásticos por outros materiais, provenientes de fontes renováveis, uma vez que os polímeros até agora utilizados não são totalmente recicláveis nem biodegradáveis (Siracusa et al., 2008). O aumento dos preços dos produtos petrolíferos e o caráter limitado deste recurso fazem surgir mais um incentivo, de natureza econômica, para a exploração de alternativas renováveis, com base em biomateriais. Do mesmo modo, o desenvolvimento de novas técnicas e métodos que proporcionem vantagens específicas com as características únicas e individuais dos biopolímeros, imediatamente disponíveis, é bastante atraente (Farris et al, 2009).

A implementação de melhores condições de armazenagem através de refrigeração e atmosfera modificada ou combinação de ambos podem ser bastante eficazes na maximização da vida útil e qualidade dos produtos alimentares. Isso requer o controle de fatores como temperatura, umidade relativa, composição de gases, luz e estresses mecânicos / físicos. No entanto, existe a necessidade de desenvolver novos métodos que sejam facilmente aplicáveis em pequenas quantidades do produto a preço mais baixo, mantendo a eficiência de preservação. Dentre estes, podemos destacar os revestimentos comestíveis, que criam uma atmosfera modificada em torno do alimento, com um efeito semelhante ao obtido por condições de armazenagem por atmosfera controlada ou modificada. A criação de uma atmosfera modificada por revestimentos

comestíveis protege o alimento desde o momento em que é aplicado até chegar ao consumidor final (Durango et al., 2006, Ribeiro et al., 2007).

Vários pesquisadores têm estudado a aplicação de revestimentos em frutas como a maçã (Rojas-Grau et al., 2007), morango (Ribeiro et al., 2007), manga (Chien et al. 2007; Dang et al., 2008; Souza et al., 2010), melão minimamente processado (Oms-Oliu et al. 2008), tomate (Casariego et al., 2008) e abacate (Maftoonazad & Ramaswamy, 2005). Revestimentos a base de polissacarídeos são incolores com uma aparência não oleosa e de baixo teor calórico e podem ser utilizados para aumentar a vida útil de frutas, legumes, mariscos ou de carnes, evitar ou reduzir significativamente a desidratação, ranço oxidativo, e escurecimento da superfície. Outras características que os tornam atrativos são suas propriedades de transporte, permeabilidade ao CO₂, O₂ e vapor de água, reduzindo, por exemplo, a perda de massa e a contaminação microbiológica dos alimentos (Dang et al., 2008).

Neste contexto, este trabalho visou o desenvolvimento de revestimentos comestíveis a base do polissacarídeo da goma do cajueiro (*Anacardium occidentale* L.) de modo a prorrogar o período de vida útil de frutas.

OBJETIVOS

Objetivo Geral

O objetivo deste estudo foi o de desenvolver e otimizar revestimentos comestíveis a base do polissacarídeo da goma do cajueiro *Anacardium occidentale* L. (Policaju), visando melhorar a qualidade pós-colheita de frutas.

Objetivos Específicos

- Otimizar o método de extração do Policaju;
- Desenvolver revestimentos a base do Policaju;
- Caracterizar os revestimentos quanto à sua capacidade molhante em maçãs e mangas, resistência mecânica, permeabilidade ao vapor de água e opacidade;
- Avaliar o efeito pós-colheita das mangas *Tommy Atkins* revestidas com Policaju, em relação aos teores de sólidos solúveis totais, pH e perda de massa.

CAPÍTULO 1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1. Revestimentos comestíveis

Os revestimentos comestíveis são películas de variadas espessuras constituídas por diferentes substâncias naturais e/ou sintéticas que se polimerizam e isolam o alimento, sem riscos para a saúde do consumidor (Maia et al., 2000; Bravin et al., 2006).

Aos revestimentos comestíveis são dados os nomes de filmes e coberturas. Embora estes termos sejam muitas vezes utilizados indiscriminadamente, a diferença básica é que os filmes são pré-formados separadamente do produto. As coberturas são formadas sobre a própria superfície do produto, o que pode ser efetuado, por exemplo, por imersão ou aspersão (Assis & Leoni, 2003; Carneiro-da-Cunha et al., 2009).

A utilização de revestimentos em frutos e legumes com o objetivo de aumentar o seu tempo de prateleira não é uma prática recente. Revestimentos derivados de óleos minerais já eram utilizados pelos chineses no século XIII na conservação de frutos cítricos (laranjas e limões) e em outros produtos transportados para longas distâncias por via marítima (Hardenburg, 1967). Desde então os revestimentos comestíveis têm sido amplamente utilizados.

Nos Estados Unidos a utilização de revestimentos comestíveis em frutos remonta à década de 1910. Hoffman, em 1916, patenteou um método para preservar frutas refrigeradas com água fria, esterilizadas com raios ultravioletas e em seguida revestidas com cera derretida. Na década de 1950, a cera de carnaúba foi amplamente empregada para este fim, mas devido à aparência fosca resultante da sua aplicação foram adicionados polietileno e parafinas para um melhor resultado na aparência. Nos anos de 1960, ceras e vernizes processados a partir de gomas solúveis em água tornaram-se populares no revestimento de frutas em geral. As coberturas denominadas comestíveis, como hoje as conhecemos, são mais recentes e datam das últimas décadas do século passado. Estas coberturas comestíveis ganharam espaço como consequência da expansão da oferta de produtos processados e da necessidade de uma maior preservação (Assis et al., 2003).

As principais funções dos revestimentos comestíveis são: inibir a migração de umidade, oxigênio, dióxido de carbono, aromas, lipídios e outros solutos; carrear aditivos alimentares, tais como: nutrientes, pigmentos, agentes antioxidantes e agentes antimicrobianos; atrasar as mudanças de cor, melhorar a integridade mecânica e as

características de manuseio de alimentos (Palmu et al., 2005). Estas funções de proteção têm como objetivo melhorar a qualidade dos produtos alimentares, resultando na extensão da sua vida útil e na melhoria da sua segurança.

A utilização de revestimentos comestíveis tem sido bastante explorada para recobrir frutas e hortaliças frescas, visando minimizar a perda de umidade, reduzir as taxas de respiração e evitar assim processos fermentativos resultantes da anaerobiose, além de conferir uma aparência brilhante e atraente (Debeaufort & Voilley, 1994; Azeredo, 2003). A utilização de revestimentos com este propósito constitui uma vantagem econômica por evitar a necessidade de armazenagem em atmosfera controlada com os respectivos custos operacionais e de equipamento. A função a ser desempenhada pelo revestimento depende do produto alimentício e principalmente do tipo de deterioração a que este produto normalmente está submetido (Maia et al., 2000). Assim, para produtos suscetíveis à oxidação, as películas devem apresentar baixa permeabilidade ao O₂.

A aplicabilidade dos revestimentos comestíveis tem-se mostrado bastante viável, uma vez que, embora o processo de preparação das soluções requeira protocolos e seqüências específicas, o revestimento em si é um procedimento simples e passível de aplicação em larga escala. Os frutos ou legumes, inteiros ou cortados, são diretamente mergulhados ou submetidos à nebulização com sistema de pressão manual (spray) do composto protetor em condição líquida. Após o escoamento do excedente, parte do material aderido à superfície é parcialmente absorvido e a fração superficial sofre o processo de cura (polimerização) por evaporação espontânea ou forçada do solvente formando uma película incolor (Assis & Leoni, 2003). Observa-se na literatura que os melhores resultados na formação de filmes são conseguidos com soluções com concentrações de polissacarídeos e proteínas não superiores a poucos gramas por litro, o que torna o processo economicamente atrativo (Bravin et al., 2006; Chien et al., 2007; Rojas-Grau et al., 2008; Tapia et al., 2008; Carneiro-da-Cunha, et al., 2009; Souza et al., 2010).

2. Composição dos revestimentos

A seleção da composição dos revestimentos comestíveis é muito importante para a determinação das propriedades funcionais desejadas dos filmes no produto a ser revestido (Fabra et al., 2008; Carneiro-da-Cunha et al., 2009). Os principais componentes constituintes dos revestimentos são os biopolímeros, tais como proteínas,

polissacarídeos, lipídeos e resinas. Eles podem ser utilizados sozinhos ou combinados. As características físicas e químicas dos biopolímeros geralmente influenciam as propriedades dos filmes e das coberturas (Sothornvit & Krochta, 2000). A obtenção dos revestimentos está baseada na dispersão ou solubilização dos biopolímeros em um solvente (água, etanol ou ácidos orgânicos) com a adição de aditivos (plastificantes ou agentes de liga) obtendo-se uma solução ou dispersão filmogênica. Após a preparação, os revestimentos passam por uma fase de secagem de acabamento tanto para a formação dos filmes como para as coberturas (Gontard et al., 1992).

2.1. Revestimentos comestíveis a base de polissacarídeos

Nos últimos anos tem crescido o interesse pela utilização dos polissacarídeos na formulação de revestimentos comestíveis. Estes polímeros naturais podem impedir a deterioração dos alimentos, prolongando o tempo de prateleira e mantendo a qualidade sensorial e a segurança de vários produtos (Rojas-Grau et al., 2007; Oms-Oliu et al., 2008a). Geralmente estes sistemas são projetados de acordo com as necessidades do produto a ser revestido e com as propriedades específicas dos polissacarídeos, tais como barreira seletiva aos gases, propriedades antioxidantes e antimicrobianas (Oms-Oliu et al., 2008a).

A aplicação de revestimentos comestíveis polissacarídicos tornou-se popular devido à permeabilidade ao CO₂ e/ou ao O₂, o que permite a criação de atmosferas modificadas, aumentando o tempo de prateleira do produto sem criar condições de anaerobiose (Baldwin et al., 1995). Certos filmes de polissacarídeos podem proporcionar uma proteção eficaz contra o escurecimento da superfície dos alimentos, e contra a oxidação de lipídeos e de outros componentes alimentares (Nisperos-Carriedo, 1994; Oms-Oliu et al., 2008b).

Estes revestimentos são bastante utilizados na conservação pós-colheita de frutos e legumes. Eles apresentam bom aspecto, não são pegajosos, são brilhantes e transparentes melhorando a aparência dos alimentos. Como não são tóxicos, podem ser ingeridos juntamente com o produto protegido ou serem removidos com água (Cereda et al., 1992).

A utilização de polissacarídeos também é vantajosa devido à sua disponibilidade, baixo custo e biodegradabilidade. O último em especial, é de grande interesse, uma vez que conduz a uma redução nas quantidades de materiais não biodegradáveis utilizados nas embalagens tradicionais. Além disto, os polissacarídeos

podem ser facilmente modificados quimicamente de modo a melhorar as suas propriedades físico-químicas (Han, 2005).

Entre os polissacarídeos utilizados para a produção de revestimentos podem-se citar:

- Alginato (Rojas-Grau et al., 2008; Oms-Oliu et al., 2008b);
- Amido e derivados (López et al., 2008; Váscónez et al., 2009);
- Carragenato (Nussinovitch e Kampf, 2000; Park et al., 2003);
- Celulose e derivados (Kittur et al., 2001);
- Pectina (Shimoni et al., 2004; Oms-Oliu et al., 2008);
- Policaju (Carneiro-da-Cunha, et al. 2009; Souza et al., 2010);
- Quitosana (Casariego et al., 2007; Chien et al., 2007).

Os revestimentos comestíveis a base de gelana, pectina ou alginato melhoraram a qualidade dos melões processados ao aumentarem a resistência dos frutos ao vapor de água, impedindo a perda de textura ao longo do tempo de armazenagem. Por outro lado estes revestimentos não apresentaram boas barreiras para a difusão de gases e não reduziram o crescimento de microrganismos (Oms-Oliu et al., 2008b).

Rojas-Grau et al. (2008) desenvolveram revestimentos tanto a base de alginato (2% p/v) quanto a base de gelana (0,5% p/v), ambos acrescidos de N-acetilcisteína, cloridrato de cálcio e glicerol. Estes foram aplicados em maçãs descascadas nas quais foram observadas uma diminuição na produção de etileno, redução do crescimento de microrganismos e manutenção da cor original durante duas semanas.

Revestimentos à base de quitosana não afetaram as características sensoriais das mangas fatiadas durante um período de exposição de sete dias. Além disto, as mangas revestidas apresentaram menor deterioração e menor perda de água em relação aos frutos sem revestimento (Chien et al., 2007).

Maftoonazad & Ramaswamy (2005) observaram que ao revestirem abacates com metil-celulose ocorreu uma desaceleração no processo de amadurecimento. A cobertura atuou como uma barreira física para a troca gasosa entre o fruto e o ambiente o que ocasionou uma redução nas taxas de catabolismo dos substratos e conseqüentemente a capacidade de gerar a energia necessária para conduzir as reações bioquímicas associadas à maturação dos frutos. O revestimento diminuiu a taxa de respiração, alterações de coloração na superfície dos frutos, o amolecimento dos tecidos

e aumentou o tempo de prateleira. Enquanto que o período máximo de armazenagem dos frutos sem revestimento foi de seis dias à temperatura ambiente, as amostras revestidas com metil-celulose mantiveram sua aceitabilidade durante 10 dias.

2.2. Revestimentos comestíveis a base de proteínas

Os revestimentos à base de proteínas têm geralmente propriedades mecânicas e de barreira superiores aos formados por polissacarídeos, devido à estrutura das proteínas que são capazes de conferir maiores propriedades funcionais (Cuq et al., 1995). Além de serem produzidos a partir de recursos renováveis e degradarem-se mais rapidamente do que os outros tipos de materiais poliméricos (Baldwin et al., 1995).

Algumas das proteínas que são utilizadas em formulações de revestimento para frutas e legumes são a proteína de soja (Kokoszka et al, 2010), as proteínas do soro do leite (Perez-Gago et al., 2005), a caseína (Tien et al., 2001) e zeína de milho (Park et al., 1994), colágeno (Lima et al., 2010) e o glúten de trigo (Tanada-Palmu & Grosso , 2005).

De acordo com Maia et al. (2000), os revestimentos comestíveis com gelatina reduzem a migração de oxigênio, umidade e óleo além de poderem carrear agentes antioxidantes ou antimicrobianos. Segundo Tien et al. (2001) a utilização de revestimentos à base das proteínas do leite poderia controlar o escurecimento enzimático das fatias de frutas e legumes. As proteínas do soro do leite possuem ácidos graxos que melhoram significativamente as propriedades de barreira à umidade.

O colágeno, proteína fibrosa encontrada no tecido animal, é o filme comestível de proteína mais usado comercialmente, pois tem sido empregado como invólucro natural em salsichas e enchidos em geral. Os filmes de colágeno apresentam-se como excelente barreira ao oxigênio (Maia et al., 2000). Estes autores também relataram o estudo do efeito do filme comestível de zeína de milho em tomates e verificaram que o filme afetou positivamente a troca de oxigênio, evidenciado pelo retardamento na mudança de cor, perda da firmeza e de peso durante a armazenagem, estendendo o tempo de prateleira em seis dias, quando comparado ao controle.

2.3. Revestimentos comestíveis a base de lipídeos

Alguns dos lipídeos que têm sido utilizados de forma eficaz em formulações de revestimento são a cera de abelha, óleo mineral, óleo vegetal, surfactantes, monoglicerídeos acetilados, cera de carnaúba e a parafina (Kester & Fennema, 1986).

Os revestimentos lipídicos oferecem uma fraca barreira ao oxigênio, devido à presença de poros microscópicos, solubilidade elevada e difusividade (Banker, 1966). Os filmes lipídicos têm boas propriedades de barreira ao vapor de água, devido à sua baixa polaridade, mas geralmente são opacos e relativamente inflexíveis (Guilbert et al., 1996).

O grau de saturação e o comprimento da cadeia dos ácidos graxos também influenciam a permeabilidade dos revestimentos ao vapor de água. Os ácidos graxos saturados de cadeia longa formam revestimentos com as melhores propriedades de barreira a vapor de água porque eles produzem uma estrutura mais densa e têm menos mobilidade do que os ácidos graxos insaturados de cadeia curta (Kamper & Fennema, 1984).

As ceras aumentam o período de conservação de frutas e hortaliças, através da diminuição da taxa de transpiração e da atividade metabólica (Oliveira, 1996). De acordo com Chitarra e Chitarra (1990), a taxa da perda de água pode ser reduzida de 30% a 50% com a utilização de ceras. A aplicação de ceras ou outros filmes lipídicos em produtos perecíveis exige que estes não sejam muito impermeáveis para não interferir na respiração aeróbia. Filmes que impeçam a entrada de oxigênio ou a saída de gás carbônico podem induzir a respiração anaeróbia, que acarreta desordens fisiológicas e a diminuição do tempo de prateleira do produto (Maia et al., 2000).

2.4. Aditivos

As propriedades (funcionais, nutritivas, organolépticas e mecânicas) dos revestimentos podem ser melhoradas com a utilização de aditivos. As formulações podem conter aditivos tais como, plastificantes, surfactantes, antimicrobianos, antioxidantes, realçadores de textura (Olivas et al., 2005; Ribeiro et al., 2007; Souza et al. 2010). Os aditivos podem igualmente ser auxiliados pelos revestimentos a realizar seu trabalho. Alguns aditivos são mais eficazes quando aplicados na composição do revestimento comestível do que quando aplicados separadamente como soluções aquosas (Vojdani & Torres, 1990; Baldwin et al., 1996).

2.4.1. Plastificantes

Os plastificantes são compostos pouco voláteis que podem ser adicionados para conferir alguma flexibilidade ao revestimento. Alguns dos plastificantes mais utilizados para moldar os revestimentos são o polietileno glicol, o glicerol, o sorbitol, o manitol e

o propileno glicol (Kester & Fennema, 1986; Chillo et al, 2008; Souza et al., 2010). A água também pode desempenhar o papel de plastificante em revestimentos hidrofílicos (Cisneros-Zeballos & Krochta, 2002).

A formação de revestimentos depende de dois tipos de interação: coesão (forças de atração entre as moléculas do polímero que constituem o revestimento) e adesão (forças de atração entre o filme e o substrato). As propriedades dos polímeros, tais como peso molecular, polaridade e estrutura da cadeia são relevantes para a coesão e aderência. As forças de coesão em filmes poliméricos podem resultar em propriedade indesejável de fragilidade. Para superar esta limitação, plastificantes são adicionados à formulação dos filmes para diminuir as forças intermoleculares decorrentes da interação entre as cadeias poliméricas. A maioria dos plastificantes contém grupos hidroxila que formam pontes de hidrogênio com os biopolímeros, e assim, aumentam o volume livre e a flexibilidade da matriz do filme (Han, 2005).

A função dos plastificantes é a diminuição das forças de interação entre as cadeias poliméricas adjacentes, resultando num decréscimo da força de tensão e num aumento da flexibilidade do revestimento (Banker, 1966). No entanto, a adição de plastificantes geralmente aumenta a permeabilidade aos gases e ao vapor de água e podem também diminuir a resistência mecânica dos revestimentos (Gontard et al., 1993; Mali et al., 2004).

2.4.2. Surfactantes

Os surfactantes são substâncias anfífilas, ou seja, são simultaneamente hidrofílicas e hidrofóbicas. Uma abordagem relativamente nova para melhorar as propriedades de barreira de umidade de filmes hidrofílicos é através da adição de surfactantes (Chen et al., 2008). Villalobos et al. (2006) relataram que a adição de misturas de surfactantes (Span 60 and sucrose ester P-1570) em soluções formadoras de filmes aumentou a permeabilidade ao vapor de água em filmes de hidroxipropil metilcelulose quando uma concentração crítica de surfactante foi adicionada. Em contraste, Rodríguez et al. (2006) relataram que os filmes de fécula de batata com surfactantes, tais como o Tween 20, Span 80 e lecitina, não mostraram qualquer efeito significativo sobre a barreira de umidade, mas mostraram um efeito significativo nas propriedades mecânicas.

Souza et al. (2010) verificaram que a adição de Tween 80 em revestimentos a base de Policaju e sorbitol melhorou a compatibilidade entre a solução filmogênica e a

superfície das mangas (Tommy Atkins) por reduzir as forças de coesão, resultando em um aumento do coeficiente de espalhamento. Resultados similares foram encontrados por Carneiro-da-Cunha et al. (2009) para superfícies de maçãs (cv. Golden).

2.4.3. Antimicrobianos

O crescimento de microrganismos é o principal problema na deterioração dos alimentos, levando à perda de qualidade, menor tempo de prateleira, e mudanças na microflora natural que podem induzir problemas patogênicos. A contaminação dos alimentos é causada por vários tipos de bactérias, leveduras e fungos, que podem gerar odores indesejáveis, toxinas, mudança de cor, de sabor e da textura, reduzindo assim a vida útil do produto. O desenvolvimento destes microrganismos depende de nutrientes, pH, presença de água e oxigênio (Han, 2005).

Atualmente, é crescente o número de estudos para o desenvolvimento de filmes com atividades antimicrobianas (Coma et al., 2005; Rojas-Grau et al., 2007; Ponce et al., 2008). Estes filmes podem prolongar a vida útil e a segurança dos alimentos, impedindo o crescimento de microrganismos deteriorantes e patogênicos, como resultado da extensão da fase de adaptação (fase lag) e/ou a redução da taxa de crescimento desses microrganismos (Quintavalla & Vicini, 2002). Além disto, os agentes antimicrobianos presentes nos filmes podem ser liberados gradualmente na superfície dos alimentos exigindo, por conseguinte, menores quantidades destas substâncias para alcançar o efeito desejado (Min & Krochta, 2005).

Vários tipos de antimicrobianos podem ser incorporados em revestimentos comestíveis, incluindo ácidos orgânicos (acético, benzóico, láctico, sórbico, propiônico), ésteres de ácidos graxos (monolaurato de glicerina), polipeptídeos (lisozima, peroxidase, lactoferrina, nisina), óleos essenciais de plantas (orégano, canela, erva-cidreira), nitritos e sulfatos (Franssen & Krochta, 2003). Revestimentos de carboximetil celulose contendo sorbato de potássio e benzoato de sódio foram utilizados com sucesso por Baldwin (1996) para reduzir o crescimento microbiano em maçãs.

2.4.4. Antioxidantes

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

O ácido ascórbico atrasa o escurecimento em maçãs fatiadas de forma mais eficaz quando aplicado como parte de um revestimento comestível do que por imersão direta em uma solução aquosa deste ácido (Baldwin et al., 1996). Revestimentos de caseinato de cálcio e maltodextrina transportando ácido ascórbico também têm sido empregados com sucesso para preservar a cor das fatias de maçãs (Brancoli & Barbosa-Canovas, 2000; Tien et al., 2001). Filmes à base de proteína de soro de leite e carragena transportando agentes anti-escurecimento e cloreto de cálcio preservaram com sucesso a cor e a textura das fatias de maçã (Lee et al., 2003).

3. Mecanismos de controle das propriedades dos revestimentos comestíveis

O biopolímero e o tipo de aditivo utilizado são decisivos na biodegradabilidade do revestimento assim como na determinação das suas propriedades funcionais. O estudo de filmes à base de biopolímeros é focado em suas propriedades mecânicas, na taxa de transferência de vapor de água e no controle das trocas gasosas. Pouca atenção tem sido dada às propriedades de superfície, que podem ser essenciais para o comportamento dos filmes em relação à água e aos solventes orgânicos. Além disso, elas contribuem substancialmente para a estrutura dos próprios filmes (Bialopiotrowicz, 2003).

Outro ponto importante são os efeitos das interações dos revestimentos com os parâmetros de qualidade dos frutos revestidos que têm que ser cuidadosamente analisados. Alterações da cor, perda de firmeza, fermentação, taxa de deterioração e perda de peso de frutos envoltos com revestimentos comestíveis são características gerais importantes que devem ser monitoradas. Se o revestimento for muito espesso a concentração de oxigênio poderá ficar abaixo do valor desejável e paralelamente a concentração de dióxido de carbono poderá ficar acima do valor crítico, sendo possível o aparecimento de efeitos negativos nos frutos revestidos. Estas condições poderão levar à fermentação anaeróbia. São vários os mecanismos para controlar esta situação (Park, 1999):

- Controle da capacidade molhante dos revestimentos comestíveis;
- Medição das propriedades de permeabilidade gasosa;
- Medição das propriedades difusionais da pele e da polpa do fruto;
- Previsão da composição interna dos gases de frutos envoltos nos revestimentos comestíveis;

- Observação dos efeitos do revestimento nos parâmetros de qualidade dos frutos.

3.1. Capacidade molhante e eficiência do revestimento

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

A termodinâmica entre um líquido e uma superfície sólida é baseada no conceito fundamental de tensão de superfície, definida como a metade da variação da energia livre devido à coesão do material no vácuo. A tensão superficial depende de uma série de forças relativamente independentes, como a de dispersão, dipolar, indução, ponte de hidrogênio, e as interações metálicas (Fowkes, 1963). Segundo a teoria tradicional, a tensão superficial de partículas coloidais é determinada por um componente apolar (forças de van der Waals), um componente polar (forças ácido-base de Lewis), e um componente eletrostático. O componente apolar depende do desnível da nuvem de elétrons em torno das moléculas, o componente polar está relacionado com a formação de ligações covalentes coordenadas entre os ácidos de Lewis (receptores de par de elétrons) e bases de Lewis (doadores de par de elétrons), e o componente eletrostático é descrito através do potencial zeta - uma medida da carga elétrica de superfície (van Oss, 1994; Rijnaarts et al, 1995; Besseling, 1997).

As propriedades de molhabilidade são características essenciais das superfícies dos alimentos e dos materiais utilizados nos revestimentos. A molhabilidade de uma superfície sólida pode ser determinada de maneira relativamente simples, medindo o ângulo de contato (Kiery & Olson, 2000).

3.1.1. Ângulo de contato

O ângulo de contato de uma interface líquida depende apenas das propriedades físicas dos três meios de contato [sólido (S), líquido (L) e vapor (V)] que resultam nas tensões superficiais representadas por γ_{LV} , γ_{SL} , γ_{SV} , para as interfaces líquido-vapor, sólido-líquido e sólido-vapor, respectivamente, as quais são as responsáveis pelas forças superficiais que agem tangencialmente na interface. Considerando-se uma gota de

fluido em contato com um sólido num meio de vapor, como ilustrado na figura 1, a linha pelas quais as três fases se encontram é denominada “linha de contato”.

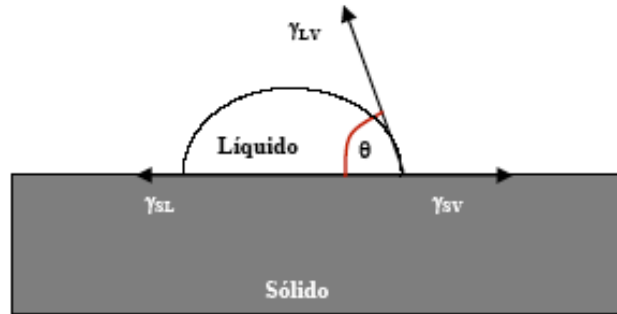


Figura 1 - Esquema representativo das tensões interfaciais existentes num sistema trifásico, em que duas das fases estão condensadas. Onde γ_{SV} é a tensão interfacial sólido-vapor, γ_{SL} a tensão interfacial sólido líquido, γ_{LV} a tensão líquido-vapor e θ é o ângulo de contato formado pelas tensões interfaciais (Ribeiro et al, 2007).

O ângulo de contato θ é determinado a partir de um balanço de forças devido às tensões superficiais ao longo da linha de contato. Desta forma, o ângulo θ é a prova das interações não-covalentes que ocorrem entre o líquido e uma superfície. Esta medida pode ser obtida pela expressão conhecida por equação de Young (equação 1), que estabelece a relação de equilíbrio entre o ângulo de contato θ e as três tensões interfaciais (Ornebro et al., 2000).

$$\cos \theta = (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) / \gamma_{LV} \quad [\text{Eq. 1}]$$

De acordo com esta equação, uma gota de alta tensão superficial que repouse sobre um sólido de baixa energia tende a adotar uma forma esférica, reduzindo a área de interface sólido-líquido. A esta situação corresponderá um elevado ângulo de contato. Inversamente, quando a energia da superfície sólida ultrapassa a tensão de superfície do líquido, a gota tende a adotar uma forma mais plana a que corresponderá um menor ângulo de contato.

Assim para uma superfície ser molhada, o ângulo de contato formado pelo líquido e pelo sólido tem de ser quase zero (Figura 2A) de modo a que o líquido se espalhe facilmente sobre o sólido, ou ainda pode ocorrer um espalhamento parcial onde $0^\circ < \theta < 90^\circ$ (Figura 2B). Do mesmo modo, para uma superfície não ser molhada o

ângulo de contato terá de ser maior do que 90° para o líquido se contrair e afastar-se facilmente da superfície (Figura 2C) (Adamson & Gast, 1997).

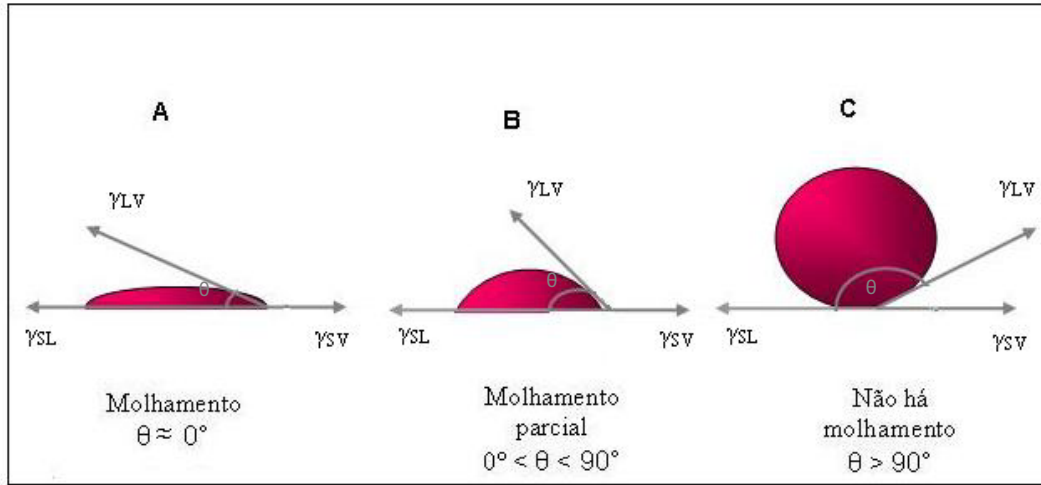


Figura 2 - Esquema representativo das características macroscópicas de molhabilidade de diferentes líquidos em uma interface. (A) $\theta \approx 0^\circ$, (B) $0^\circ < \theta < 90^\circ$ e (C) $\theta > 90^\circ$.

Portanto os ângulos de contato (θ) que são formados entre um líquido e uma superfície são utilizados como características macroscópicas da molhabilidade. Para líquidos molhantes, as forças de coesão (forças líquido-líquido) são menores do que as forças de adesão (forças sólido-líquido), para líquidos não molhantes o oposto ocorre.

3.1.2. Coeficiente de Espalhamento

A capacidade molhante de um sólido por um líquido é determinada pelo balanço entre as forças adesivas (coeficiente de adesão, W_a , equação 2) do líquido no sólido e as forças coesivas (coeficiente de coesão, W_c , equação 3) 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 fluido se contraia (Rulon and Rorbert, 1993).

$$W_a = \gamma_{LV} + \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad [\text{Eq. 2}]$$

$$W_c = 2 \cdot \gamma_{LV} \quad [\text{Eq. 3}]$$

A condição para o espalhamento de um líquido sobre uma superfície sólida é definida pelo coeficiente de espalhamento (W_e). O coeficiente de espalhamento no equilíbrio é definido pela diferença entre o coeficiente de adesão (W_a) e coesão (W_c), como representado na equação 4. Para que o espalhamento ocorra espontaneamente a energia livre do processo (ΔG), dada pelo produto do coeficiente de espalhamento (W_e) pela área de superfície (A), terá que ser inferior a zero, segundo a equação 5 (Rulon and Rorbert, 1993):

$$W_e = W_a - W_c = \gamma_{SV} - \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad [\text{Eq. 4}] \quad \Delta G = W_e \cdot A \quad [\text{Eq. 5}]$$

3.1.3. Tensão superficial crítica

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

Construindo um gráfico $\cos \theta$ versus γ_{LV} pode-se obter o valor da tensão superficial do líquido para o qual $\cos \theta = 1$. Este valor denomina-se tensão superficial crítica do processo de humidificação (γ_c), sendo definido como o valor de γ_{LV} de um líquido abaixo do qual o espalhamento desse líquido em determinada superfície sólida é completo. Na figura 3 pode-se observar o estudo da tensão superficial crítica da superfície do morango, feita por extrapolação do gráfico de Zisman, realizado por Ribeiro et al. (2007).

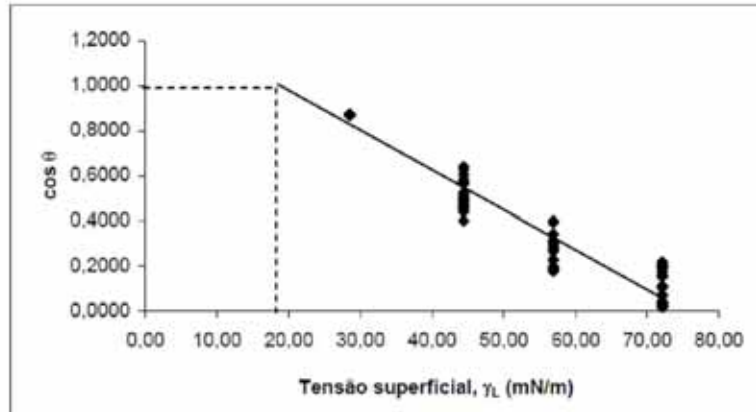


Figura 3 - Gráfico de Zisman, para a superfície do morango (Fonte: Ribeiro et al., 2007).

Portanto γ_c torna-se uma propriedade característica, e fornece um meio útil de resumir o comportamento de molhamento. Líquidos com tensão superficial menor do que γ_c espalhar-se-á sobre a superfície, molhando completamente o sólido (McGuire & Kirtley 1988). No entanto, é importante lembrar que a tensão superficial crítica não é a tensão superficial do sólido; a tensão superficial do sólido é provavelmente maior, especialmente quando se considera os materiais polares como o amido (Toussaint & Luner, 1993; Lawton, 1995). Este fato também foi comprovado por Ribeiro et al. (2007) para morango e por Souza et al. (2010) para manga, onde obtiveram valores de tensão superficial crítica de 18,84 mN/m e 22,7 mN/m e de tensão superficial de 28,94 mN/m e 29,04 mN/m, respectivamente.

3.2. Controle da permeabilidade aos gases

As propriedades sensoriais dos alimentos embalados dependem de diferentes vias fisiológicas e bioquímicas que são induzidas pelas condições atmosféricas. A oxidação lipídica e o escurecimento não-enzimático são as principais reações químicas que levam à deterioração da qualidade sensorial dos alimentos embalados. As respostas às alterações atmosféricas podem variar de acordo com o alimento, e incluem tanto efeitos indesejáveis quanto as alterações fisiológicas benéficas. As respostas desejáveis incluem uma redução na respiração, no dano oxidativo de tecidos ou descoloração, na taxa de degradação da clorofila e na sensibilidade ao etileno, com a concomitante redução da taxa de maturação. Reações indesejáveis incluem a indução da fermentação, desenvolvimento de sabores desagradáveis, uma redução na biossíntese do aroma, a

indução de lesão tecidual, e uma alteração na composição da flora microbiana (Han, 2005).

O oxigênio da atmosfera geralmente tem um efeito negativo sobre a qualidade nutricional dos alimentos e, por conseguinte, é desejável manter vários tipos de alimentos em uma baixa concentração de oxigênio ou, pelo menos, evitar um fornecimento contínuo de oxigênio. No entanto, na presença do oxigênio suficiente, as qualidades sensoriais são menos afetadas (Watkins, 2000). Ao penetrar nas embalagens, o oxigênio afeta a taxa de degradação dos carotenóides e, assim, a cor e a degradação do ácido ascórbico (Nagy, 1980; Gvozdenovic et al., 2000). A produção de componentes que levam à perdas de aroma e sabor vai depender do tempo de exposição às condições abaixo da concentração mínima exigida de oxigênio e/ou acima da concentração máxima tolerada de dióxido de carbono (Watkins, 2000). A difusão dos gases através dos materiais das embalagens depende da estrutura físico-química da barreira.

Os revestimentos comestíveis são capazes de produzir uma atmosfera modificada em frutos revestidos pelo isolamento do produto revestido do meio ambiente. Revestimentos com permeabilidade seletiva aos gases são capazes de diminuir a transferência de O_2 e CO_2 entre os frutos revestidos e o ambiente, retardando o metabolismo, diminuindo a concentração interna de O_2 e aumentando a concentração de CO_2 . A alta concentração de CO_2 nos tecidos do fruto também retarda a maturação, diminuindo a síntese do etileno, um hormônio essencial para o amadurecimento (Saltveit, 2003). Tem sido demonstrado que a taxa de respiração de fatias de maçã diminui 20% quando revestida com um filme à base de proteína de soro de leite (Lee et al., 2003).

3.3. Propriedades mecânicas do revestimento

As propriedades mecânicas dos revestimentos são características determinantes para a sua utilização nos alimentos, devido ao manuseio a que estão sujeitos os produtos durante a sua distribuição e comercialização (Olivas et al., 2005). Estas propriedades dependem do tipo de polímero e dos aditivos utilizados. Os revestimentos à base de hidrocolóides apresentam menor resistência à tração em relação aos polímeros sintéticos e o seu alongamento é dependente principalmente do tipo e da concentração do plastificante utilizado (Han, 2005).

A força de tensão, o alongamento e o módulo elástico são as propriedades mecânicas mais comumente avaliadas em filmes comestíveis. A força de tensão

determina o esforço máximo desenvolvido no revestimento em um teste elástico no momento de ruptura. O alongamento indica a capacidade de estiramento do filme (Gennadios et al., 1994).

Outro fator do qual dependem os valores da força de tensão e o alongamento dos filmes comestíveis é a umidade relativa. Quando a umidade relativa aumenta, a força de tensão e o alongamento aumentam também, devido ao acúmulo de água no revestimento (Olivas & Barbosa-Canovas, 2004). Do mesmo modo a quantidade de plastificante utilizada afeta as propriedades mecânicas dos filmes (Gennadios et al., 1994).

3.4. Parâmetros de qualidade dos frutos revestidos

Após a seleção e a caracterização de um determinado revestimento faz-se necessário avaliar o seu efeito sobre o tempo de prateleira do alimento revestido. Entre as análises realizadas para as frutas podem-se citar: perda de água, alterações de textura e cor, mudanças na acidez e sólidos solúveis, crescimento microbiano e produção de compostos voláteis (etanol, etileno).

3.4.1. Perda de água

A evolução do peso dos frutos revestidos deve ser monitorada durante o período de armazenagem para se poder determinar a eficácia do revestimento como barreira à umidade. A perda de peso corresponde quase que exclusivamente à perda de água, dado que os outros componentes que podem ser perdidos, tais como os componentes de sabor, aroma e os gases produzidos pela respiração são praticamente indetectáveis em termos de peso (Olivas & Barbosa-Canovas, 2005).

A perda de água é uma das principais causas de deterioração dos frutos, pois resulta em perdas na aparência (murchamento), na textura (amolecimento) e na qualidade nutricional (Kader, 1986).

3.4.2. Textura

A textura é um indicador muito importante da qualidade dos frutos (Huxoll, 1989). A perda da textura deve-se à ação de proteases e enzimas pectinolíticas dos compostos da parede celular para o interior do produto (Varoquaux & Wiley, 1997).

O tratamento mais comumente utilizado para controlar os fenômenos de perda de textura dos frutos é a utilização de sais de cálcio (Ribeiro et al., 2007; Garcia, Herrera, & Morilla, 1996). Os íons de cálcio interagem com os polímeros das pectinas

para formar uma rede de ligações cruzadas que aumenta a resistência mecânica, retardando a senescência e controlando desordens fisiológicas nas frutas e legumes (Poovaiah, 1986).

Hernández-Munoz, et al (2008) observaram que a adição de 1% gluconato de cálcio na formulação de revestimentos de quitosana aumentou a firmeza de morangos durante a armazenagem refrigerada. Lee et al. (2003) relataram que a incorporação de 1% de cloreto de cálcio em revestimento à base da proteína do soro de leite ajudou a manter a textura das fatias de maçã.

3.4.3. Cor

As alterações na cor e na aparência dos produtos, principalmente os minimamente processados, durante a armazenagem e comercialização é um fenômeno causado pela enzima polifenol oxidase, que na presença de oxigênio, converte os compostos fenólicos em pigmentos escuros (Zawistowski et al., 1991; Rojas-Grau et al., 2009). O efeito dos revestimentos sobre a cor da fruta é um parâmetro importante, pois está diretamente relacionada com a percepção da qualidade por parte do consumidor (Olivas & Barbosa-Canovas, 2005).

A incorporação dos agentes que evitam o escurecimento de frutas frescas em revestimentos comestíveis tem sido estudada por vários autores, principalmente nas minimamente processadas que são mais suscetíveis a este tipo de deterioração. Perez-Gago et al. (2006) relataram uma redução substancial do escurecimento de maçãs descascadas ao utilizar um revestimento à base de proteína do soro do leite, concentrado de cera de abelhas, ácido ascórbico, cisteína ou 4-hexilresorcinol. Eles observaram uma melhoria significativa da eficiência dos agentes antioxidantes, quando incorporados na formulação dos revestimentos, sendo o mais eficaz o tratamento com 0,5% de cisteína. Rojas - Grau et al. (2008) observaram que as coberturas comestíveis à base de alginato ou gelana contendo N-acetilcisteína impedem o escurecimento enzimático de maçãs descascadas durante 21 dias de armazenagem (Figura 04).



Figura 04: Efeito de revestimentos comestíveis à base de alginato e N-acetilcisteína na coloração de maçãs descascadas após 21 dias de armazenagem sob refrigeração. Fonte: Rojas-Grau et al (2009).

3.4.4. Acidez titulável e sólidos solúveis totais

O teor de ácido nas frutas tende a diminuir com a maturação assim como o conteúdo de açúcar (sólidos solúveis) tende a aumentar (Sadler & Murphy, 1998). O teor de ácidos pode ser medido por titulação direta do suco das frutas com hidróxido de sódio, enquanto que o conteúdo de sólidos solúveis pode ser determinado com o auxílio de um refratômetro. A perda de água nos frutos durante a maturação e armazenagem deve ser sempre considerada para a interpretação dos valores de acidez titulável e dos sólidos solúveis. A perda de água faz com que um aparente aumento na concentração de ambos os parâmetros mencionados possa ser interpretado incorretamente como uma verdadeira mudança na quantidade de ácidos ou de açúcares presentes (Souza et al., 2010).

3.4.5. Análise microbiológica

As alterações microbiológicas que ocorrem nos vegetais variam segundo a composição da microflora de cada alimento, que por sua vez está relacionada com outros fatores. O ambiente, a manipulação, a água disponível, a umidade, a temperatura, a atmosfera e a acidez são os mais importantes. De maneira geral as alterações são causadas por: mesófilos, bactérias ácido lácticas, coliformes totais e fecais, bactérias pectinolíticas, leveduras e fungos (Watada et al., 1996).

Um parâmetro fundamental na seleção da microflora presente nos alimentos é a atmosfera no interior da embalagem. Elevadas concentrações de CO₂ e reduzidas

concentrações de O₂ exercem um efeito bacteriostático cujo impacto efetivo sobre os microrganismos depende do organismo em si, da concentração de gases, da temperatura e da tolerância fisiológica do alimento (Daniels et al., 1985).

4. Goma do cajueiro (*Anacardium occidentale* L.)

O cajueiro (*Anacardium occidentale* L.) é uma árvore nativa do Brasil, pertencente à família Anacardiaceae. É uma das plantas mais utilizadas na medicina popular por possuir ação comprovada contra alguns gêneros bacterianos e até mesmo sobre algumas moléstias, como a leishmaniose (Akinpelu, 2001). A casca do seu tronco tem efeito adstringente e capacidade tintorial (vermelho-escuro), sendo utilizada nos curtumes e no tingimento de roupas e fios de redes de pesca (Gontijo et al., 2004).

Por exsudação natural ou através de incisões, aparece no tronco e nos ramos da árvore do cajueiro uma goma de coloração amarelada (figura 5), solúvel em água, a qual apresenta grande potencial de industrialização. Por possuir característica semelhante à goma arábica (De Paula & Rodrigues, 1995) pode vir a substituí-la nas indústrias farmacêuticas, cosméticas e alimentícias. Propriedades adesivas, emulsificantes atividade inseticida também foram relatadas (Pontes, 1971; Venkaiah, 1985).



Figura 5 - Goma do cajueiro (*Anacardium occidentale* L.)

A utilização de gomas naturais provenientes dos exsudatos e dos extratos de plantas vem adquirindo grande impulso pelas múltiplas e lucrativas possibilidades de industrialização e pelo excelente mercado internacional. O cajueiro (*Anacardium occidentale*, L.) é encontrado em países tropicais e a sua exploração econômica restringe-se, principalmente, à Índia, Brasil, Moçambique, Quênia e Tanzânia (Lima et al., 2001). A goma pode vir a ser mais uma fonte de lucros para o produtor, além da

castanha e do pedúnculo, inclusive até para o aproveitamento dos cajueiros improdutivos, em fase de declínio e senescência.

O principal constituinte da goma do cajueiro (figura 6) é um polissacarídeo ácido complexo (arabinogalactana ácida) com massa molecular de $1,6 \times 10^5$ Da, composto por uma cadeia principal formada por unidades de D-Galp unidas por ligações glicosídicas β -(1→3) substituídos em O-6, tendo como resíduos terminais a arabinose, raminose, ácido glucurônico, ácido 4-O-metilglucurônico, xilose, glicose e manose (De Paula & Rodrigues, 1995).

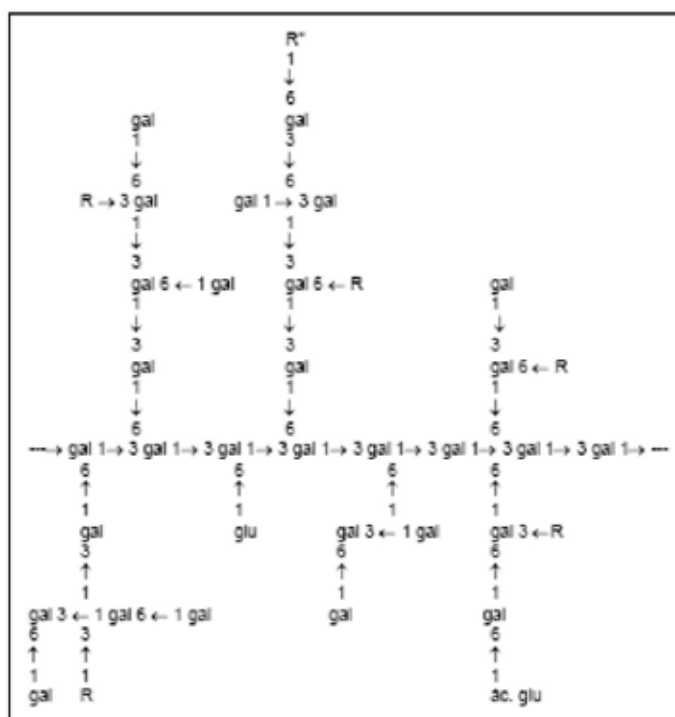


Figura 6 - Esquema de um fragmento da goma de cajueiro. R representa D-manose, D-xilose, L-raminose, L-arabinose ou cadeias de arabinose com ligação 1,2; R'' representa D-glicose ou ácido D - glucurônico (Anderson & Bell, 1975).

Poucos foram os estudos reológicos realizados com a goma do cajueiro (Monthé & Correia, 2002). De Paula & Rodrigues (1995) e Botelho (1999) sugeriram que a goma teria comportamento newtoniano. Porém, Zakaria & Rahman (1996) constataram que a goma do cajueiro possuía comportamento pseudoplástico. Mothé & Rao (1999),

em estudos sobre o comportamento reológico de dispersões de gomas de cajueiro e arábica, confirmaram o mesmo comportamento pseudoplástico observado por Zakaria & Rahman (1996), para ambas as gomas, em uma faixa de taxas de cisalhamento de 1 a 300 s⁻¹.

O Polissacarídeo proveniente da goma da *Anacardium occidentale* L. (Policaju) vem sendo utilizado em algumas pesquisas e tem apresentado resultados terapêuticos satisfatórios, potencializando o processo de cicatrização de lesões cutâneas em camundongos (Schirato et al., 2006; Monteiro et al., 2007), atividade antiparasitária bem como atividade antitumoral *in vitro* frente a células HeLa e a células do sarcoma 180 (Florêncio et al., 2007).

O interesse no desenvolvimento de filmes e/ou coberturas do polissacarídeo da goma do cajueiro (Policaju) vem crescendo nos últimos anos. Monteiro et al. (2007) desenvolveram um curativo utilizando celulose com tripsina imobilizada em filmes do Policaju, visando a sua aplicação terapêutica em processos cicatriciais. O desenvolvimento e a caracterização de filmes à base de Policaju também foi alvo de estudo por Carneiro-da-Cunha et al. (2009), onde filmes constituídos de Policaju, sorbitol e Tween 80 apresentaram importantes propriedades físicas e mecânicas que possibilitam a sua utilização na indústria de alimentos. Souza et al. (2010) avaliaram o efeito de revestimentos de Policaju no tempo de prateleira de mangas Tommy Atkins refrigeradas. Neste estudo, observou-se que nos frutos revestidos com Policaju ocorreu uma redução na perda de água, evitando a desidratação e consequente perda de textura.

5. Referências bibliográficas

ADAMSON, A.W. GAST, A.P. Physical Chemistry of Surfaces, 6th ed. **John Wiley & Sons**, New York, NY, pp.22, 1997.

AKINPELU, D.A. Antimicrobial activity of *Anacardium occidentale* bark. **Fitoterapia**, v.72, p.286-287, 2001.

ASSIS, O.B.G. LEONI, A.M. Filmes Comestíveis de Quitosana. **Biotecnologia Ciência e desenvolvimento**, n 30, 2003.

AZEREDO, H.M.C. Películas comestíveis em frutas conservadas por métodos combinados: potencial da aplicação. **Boletim do CEPPA**, Curitiba, v. 21, n 2, 2003.

BALDWIN, E. NISPEROS-CARRIEDO, M. BAKER, R. Use of edible coatings to preserve quality of lightly (and slightly) processed products. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 35, p. 509-524, 1995.

BALDWIN, E.A. NISPEROS-CARRIEDO, M.O. CHEN, X. HAGENMAIER, R.D. Improving storage life of cut apple and potato with edible coating. **Postharvest Bio. Techonol**, p.151-163, 1996.

BRANCOLI, N. & BARBOSA-CA'NOVAS, G. V. Quality changes during refrigerated storage of packaged apple slices treated with polysaccharide films. In G. V. Barbosa-Ca'novas, & G. W. Gould (Eds.), Innovations in food processing, **Technomic Publishing Co.** Pennsylvania, p. 243-254, 2000.

BANKER, G.S. Film coating theory and practice. **Journal Pharmacology Science**, v. 55, p. 81, 1966.

BESSELING, N. A. M. Theory of Hydration forces between surfaces. **Langmuir**, v. 13, p. 2113-2122, 1997.

BIALOPIOTROWICZ, T. Wettability of starch gel films. **Food Hydrocolloids**, v. 17, p. 141-147, 2003.

BOTELHO, M.L. Propriedades físico-químicas do exsudato de *Anacardium occidentale* L. para indústria de alimentos. **Dissertação (Mestrado)** – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. 113p., 1999.

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

CARNEIRO-DA-CUNHA, M.G. CERQUEIRA, M.A. SOUZA, B.W.S. SOUZA, M.P. TEIXEIRA, J.A. VICENTE, A.A. Physical properties of edible coatings and films made with a polysaccharide from *Anacardium occidentale*. **Journal of Food Engineering** v. 95, p. 379–385, 2009.

CASARIEGO, A. SOUZA, B.W.S. VICENTE, A.A. TEIXEIRA, J.A. CRUZ, L. DIAZ, R. Chitosan coating surface properties as affected by plasticizer, surfactant and polymer concentrations in relation to the surface properties of tomato and carrot, **Food Hydrocolloids**, v. 22, p. 1452-1459, 2008.

CEREDA, M.P. BERTOLINI, A.C. EVANGELISTA, R.M. Uso de amido em substituição às ceras na elaboração de ‘películas’ na conservação pós-colheita de frutas e hortaliças: estabelecimento de curvas de secagem. **In: Anais do Congresso Brasileiro de Mandioca**. Recife, 1992.

CHIEN, P.J. SHEU, F. YANG, F.H. Effects of edible chitosan coating on quality and shelf life of sliced mango fruit. **Journal of Food Engineering**, v.78, p. 225-229, 2007.

CHILLO, S. FLORES, S. MASTROMATTEO, M. CONTE, A. GERSCHENSON, LI’A. DEL NOBILE, M.A. Influence of glycerol and chitosan on tapioca starch-based edible film properties. **Journal of Food Engineering**, v. 88, p. 159–168, 2008.

CHITARRA, M.I.F. CHITARRA, A.B. Pós-colheita de frutas e hortaliças Fisiologia e Manuseio, **Lavras ESAL-FAEPE**, Lavras, 320p. 1990.

CHEN, C.H. et al., Effect of surfactants on water barrier and physical properties of tapioca starch/decolorized hsian-tsao leaf gum films, **Food Hydrocolloids**, v.23, p.714-721, 2008.

CISNEROS-ZEBALLOS, L. KROCHTA, J.M. Internal modified atmospheres of coated fresh fruits and vegetables: Understanding relative humidity effects. **J. Food Sci.** v. 67, p. 1990–1995, 2002.

COMA, V. HAM-PICHAVANT, F. SEBE, G. PARDON, P. Fat resistance properties of chitosan-based paper packaging for food applications, **Carbohydrate Polymers**, v. 61, p. 259-265, 2005.

CUQ, B. GONTARD, N. GUILBERT, S. Edible films and coatings as active layers. In Active Food Packaging. Blackie Academic & Professional, **ed. Rooney**, 1995.

DANIELS, J.A. KRISHNAMURTHI, R. RIZVI, S.S.H. A review of effects of carbon dioxide on microbial growth and food quality. **J. Food Protection**, v. 48, p. 532-537, 1985.

DEBEAUFORT, F. VOILLEY, A. Aroma compound and water vapor permeability of edible films and polymeric packagings. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 42, p. 2871-2875, 1994.

DE PAULA, R.C.M. RODRIGUES, J.F. Composition and rheological properties of cashew tree gum, the exudate polysaccharide from *Anacardium occidentale* L. **Carbohydrate Polymers**, v. 26, p. 177-181, 1995.

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

FABRA, M.J. TALENS, P. CHIRALT, A. Tensile properties and water vapor permeability of sodium caseinate films containing oleic acid–beeswax mixtures. **Journal of Food Engineering**, v. 85, p. 393–400, 2008.

FLORÊNCIO, A.P.S. MELO, J.H.L. MOTA, C.R.F.C. MELO-JÚNIOR, M.R. ARAÚJO, R.V.S. Estudo da atividade anti-tumoral do polissacarídeo (pju) extraído de *Anacardium occidentale* frente a um modelo experimental do sarcoma 180. **Revista Eletrônica de Farmácia**, v.4, p.61-65, 2007.

FOWKES, E M. Additivity of intermolecular forces at interfaces. I. Determination of the contribution to surface and interfacial tensions of dispersion forces in various liquids. **J. PHYS. CHEM.** v. 67, p. 2538-2541, 1963.

GARCIA, J. M. HERRERA, S. MORILLA, A. Effects of postharvest dips in calcium chloride on strawberry. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 44, p. 30-33, 1996.

GENNADIOS, A. WELLER, C.L. GOODING, C.H. Measurement errors in water vapor permeability of highly permeable, hydrophilic edible films. **Journal of Food Engineering**, v. 21, p. 395–409, 1994.

GONTIJO, F.A.; BALDASSI, L. e BACH, E.E. Efeito do extrato de *Anacardium occidentale* sobre o desenvolvimento de *listeria monocytogenes*. Arquivo do Instituto de Biologia, São Paulo, v.71, p.1-749, 2004.

GONTARD, N. GUILBERT, S. CUQ, J.L. Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. **Journal of Food Science**, v. 58, p. 206–211, 1993.

GUILBERT, S.; GONTARD, N.; GORRIS, L.G.M. Prolongation of the shelf life of perishable food products using biodegradable films and coatings. **Lebensm. Wiss. U. Technol.**, v. 29, p. 10-17, 1996.

GVOZDENOVIC, J. POPOV-RALJI, J. CURAKOVI, M. Investigation of characteristic colour stability of powdered orange. **Food Chem.** v. 70, p. 291-301, 2000.

HAN, J.H. Innovations in Food Packaging. **Food Science and Technology**. Ed. Elsevier Academic Press, San Diego, California, USA, 513p., 2005.

HARDENBURG, R. Wax and related coatings for horticultural products. A bibliography. **Agriculture**, p. 15-51, 1967.

KADER, A.A. Biochemical and physiological basis for effects of controlled and modified atmospheres on fruits and vegetables. **Food Technology**, v. 40, p. 99-104, 1986.

KAMPER, S.L. FENNEMA, O. Use of an edible film to maintain water vapor gradients in foods. **Journal Food Science**, v. 49, p. 382–384, 1985.

KIERY, L.J. OLSON, N.E. The physicochemical surface characteristics of *Lactobacillus casei* . **Food Microbiol.** v. 17, p. 277-291, 2000.

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

KITTUR, F. SAROJA, N.H. THARANATHAN, R. Polysaccharide-based composite coating formulations for shelf-life extension of fresh banana and mango. **European Food Research and Technology**. v. 213, p. 306-311, 2001.

KOKOSZKA, S. DEBEAUFORT, F. HAMBLETON, A. LENART, A. VOILLEY, A. Protein and glycerol contents affect physico-chemical properties of soy protein isolate-based edible films. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**. 2010. In Press, DOI: 10.1016/j.ifset.2010.01.006.

KROCHTA, J. MULDER-JOHNSTON, C. Edible and biodegradable polymer films challenges and opportunities. **Food technology**, v.51, p. 61-74, 1997.

LAWTON, J. W. Surface Energy of Extruded and Jet Cooked Starch. **Starch**, v. 47, p. 62-67, 1995.

LIMA, A.C. Estimulantes químicos na extração da goma de cajueiro (*Anacardium occidentale*, L.). **Cienc. Rural., Santa Maria**, v. 31, p.409-415, 2001.

LIMA, A. M. CERQUEIRA, M. A. SOUZA, B. W.S. SANTOS, E. C. M. TEIXEIRA, J. A. MOREIRA, R. A. VICENTE, A. A. New edible coatings composed of galactomannans and collagen blends to improve the postharvest quality of fruits – Influence on fruits gas transfer rate. **Journal of Food Engineering** v. 97, p.101–109, 2010.

LEE, J.Y. PARK, H.J. LEE, C.Y. CHOI, W.Y. Extending shelflife of minimally processed apples with edible coatings and antibrowning agents. **Lebensmittel Wissenschaft und Technologie**, v. 36, p. 323-329, 2003.

MAFTOONAZAD, N. RAMASWAMY, H.S. Postharvest shelf-life extension of avocados using methyl cellulose-basedcoating. **LWT Food Science and Technology** v. 38, p. 617–624, 2005.

MAIA, L.H. PORTE, A. SOUZA, V.F. Filmes comestíveis: aspectos gerais, propriedades de barreira a umidade e o oxigênio. **Boletim do CEPPA**, Curitiba, v.18, , p. 105-128, 2000.

MALI, S. GROSSMANN, M.V.E. GARCIA, M.A. MARTINO, M.N. ZARITZKY, N. E. Barrier, mechanical and optical properties of yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, v.56, p. 129–135, 2004.

MCGUIRE, J. KIRTLEY, S. A. Surface characterization for prediction of food particle behavior at interfaces: Theoretical considerations and limitations. **J. Food Eng**, v. 8, p. 273-286, 1988.

MIN, S. KROCHTA, J. Inhibition of *Penicillium commune* by edible whey protein films incorporating lactoferrin, lacto-ferrin hydrolysate, and lactoperoxidase systems. **J. Food Sci.** v. 70, p. 87–94, 2005.

MONTEIRO, F.M.F. SILVA, G.M.M. SILVA, J.B.R. PORTO, C.S. CARVALHO, L.B. FILHO, J.L.L. CARNEIRO-LEÃO, A.M.A. CARNEIRO-DA-CUNHA, M.G. PORTO, A.L.F. Immobilization of trypsin on polysaccharide film from *Anacardium occidentale* L. and its application as cutaneous dressing. **Process Biochemistry**, v. 42, p. 884-888, 2007.

MOTHÉ, C.G. RAO M.A. Rheological behavior of aqueous dispersions of chaw gum and gum arabic: effect of concentration and blending. **Food Hydrocolloids**, v. 13, p. 501-506, 1999.

NAGY, S. Vitamin C contents of citrus fruit and their products: a review. **J. Agric. Food Chem.** v. 28, p. 8-18, 1994.

NUSSINOVITCH, A. KAMPF, N. Gum coating of cheeses, In: Katsuyoshi Nishinari, Editor(s), **Hydrocolloids, Elsevier Science**, Amsterdam, p. 249-255, 2000.

OLIVAS, G.I. BARBOSA-CÁNOVAS, G.V. Alginate-calcium films: Water vapor permeability and mechanical properties as affected by plasticizer and relative humidity. **IFT Annual Meeting Technical Program Abstracts** 83C-10, 2004.

OLIVAS, G.I. BARBOSA-CÁNOVAS, G.V. Edible coatings for fresh-cut fruits. **Critical reviews in food science and nutrition**, v. 45, p. 657-670, 2005.

OLIVEIRA, M. A. Utilização de películas de fécula de mandioca como alternativa à cera comercial na conservação pós-colheita de frutos de goiaba (*Psidium guajava*) variedade Kumagai. Piracicaba, **Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos)**- Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo (USP), 73 pag. 1996.

OMS-OLIU, G. SOLIVA-FORTUNY, R. MARTÍN-BELLOSO, O. Edible coatings with antibrowning agents to maintain sensory quality and antioxidant properties of fresh-cut pears. **Postharvest Biology and Technology**, v. 50, p. 87-94, 2008a.

OMS-OLIU, G. SOLIVA-FORTUNY, R. MARTÍN-BELLOSO, O. Using polysaccharide-based edible coatings to enhance quality and antioxidant properties of fresh-cut melon. **LTW - Food Science and Technology**, v. 41, p. 1862-1870, 2008b.

ÖRNEBRO J. NYLANDER, T. ELIASSON, A.C. Interfacial Behaviour of Wheat Proteins. **Cereal Sci.** v. 31, p. 195-221, 2000.

PALMU, P.S.T. PROENÇA, P.S.P. TRANI, P.E. PASSOS, F.A. GROSSO, C.R.F. Recobrimento de sementes de brócolos e salsa com coberturas e filmes biodegradáveis. **Bragantia**, v. 64, p.291-297, 2005.

PARK, H.J. CHINNAN, M.S. SHEWFELT, R. Edible corn-zein film coatings to extend storage life of tomatoes. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 18, p. 317-331, 1994.

PARK, H. Development of advanced edible coatings for fruits. **Trends in Food science and Technology**, v.10, p. 254-260, 1999.

PARK, H. CHA, D. COOKSEY, K. CHINNAN, M. Release of nisin from various heat-pressed and cast films. **Lebensmittel-Wissenschaft Und-Technologie**. v. 36, p. 209-213, 2003.

PEREZ-GAGO, M.B. SERRA, M. ALONSO, M. MATEOS, M. DEL RIO, M.A. Effect of whey protein- and hydroxypropyl methylcellulose-based edible composite coatings on color change of fresh-cut apples, **Postharvest Biology and Technology**, v. 36, p. 77-85, 2005.

PEREZ-GAGO, M.B. SERRA, M. DEL RIO, M. A. Color change of fresh-cut apples coated with whey protein concentrate-based edible coatings. **Postharvest Biology and Technology**, v. 39, p. 84-92, 2006.

PONCE, A.G. ROURA, S.I. DEL VALLE, C.E. MOREIRA, M.R. Antimicrobial and antioxidant activities of edible coatings enriched with natural plant extracts: In vitro and in vivo studies. **Postharvest Biology and Technology**, v. 49, p. 294–300, 2008.

POOVAIAH, B. W. Role of calcium in prolonging storage life of fruits and vegetables. **Food Technology**, v. 40, p. 86-89, 1986.

PONTES. U.R. **Rev. Farm. Bioquim.**, 1971 In DE PAULA, R.C.M. RODRIGUES, J.F. Composition and rheological properties of cashew tree gum, the exudate polysaccharide from *Anacardium occidentale* L. **Carbohydrate Polymers**, v.26, p.177-181, 1995.

QUINTAVALLA, S. VICINI, L. Antimicrobial food packaging in meta industry. **Meat Sci.** v. 62, p. 373–380, 2002.

RIBEIRO, C. VICENTE, A.A. TEXEIRA, J.A. MIRANDA, C. Optimization of edible coating composition to retard strawberry fruit senescence. **Postharvest biology and technology**, v. 44, p. 63-70, 2007.

RIJNAARTS, H.H.M. NORDE, W. LYKLEMA, J. ZEHNDER, A. J. B. The isoelectric point of bacteria as an indicator for the presence of cell surface polymers that inhibit adhesion, **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 4, p. 191-197, 1995.

RODRÍGUEZ, M. OSÉS, J. ZIANI, K. MATÉ , J.I. Combined effect of plasticizers and surfactants on the physical properties of starch based edible films. **Food Research International**, v. 39, p. 840–846, 2006.

ROJAS-GRAU, M.A. RAYBAUDI-MASSILIA, R.M. SOLIVA-FORTUNY, R.C. AVENA-BUSTILLOS, R.J. MCHUGH, T.H. MARTÍN-BELLOSO, O. Apple puree-alginate edible coating as carrier of antimicrobial agents to prolong shelf-life of fresh-cut apples. **Postharvest Biology and Technology**, v. 45, p. 254–264, 2007.

ROJAS-GRAU, M.A. TAPIA, M.S. MARTIN-BELLOSO, O. Using polysaccharide-based edible coatings to maintain quality of fresh-cut Fuji apples. **LWT**, v. 41, p. 139–147, 2008.

ROJAS-GRAU, M.A. R.M. SOLIVA-FORTUNY, R.C. MARTIN-BELLOSO, O. Edible coatings to incorporate active ingredients to freshcut fruits: a review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 20, p. 438-447, 2009.

RULON, J. ROBERT, H. Wetting of low-energy surfaces. In Wettability. **Marcel Dekker Inc., eds. Berg, J.C.**, pp. 4–73, 1993.

SALTVEIT, M.E. Is it possible to find an optimal controlled atmosphere? **Postharvest Biol. Technol.**, v. 27, p. 3–13, 2003.

SCHIRATO, G.V. MONTEIRO, F.M.F. SILVA, F.O. FILHO, J.L.L. CARNEIRO-LEÃO, A.M.A. PORTO, A.L.F. O Polissacarídeo do *Anacardium occidentale* L. na fase inflamatória do processo cicatricial de lesões cutâneas. **Ciência Rural**, v. 36, p. 149-154, 2006.

SHERWIN, E. Antioxidants. **Food additives**, 1990. In: R. Branen, Editor, *Food Additives*, Marcel Dekker, New York (1990), pp. 139–193.

SHIMONI, E. DIMANTOV, A. KESSELMAN, E. Surface characterization and dissolution properties of high amylose corn starch-pectin coatings. **Food Hydrocolloids**, v.18, p. 29-37, 2004.

SIRACUSA, V. ROCCULI, P. ROMANI, S. ROSA, M.D. Biodegradable polymers for food packaging: a review, **Trends in Food Science & Technology**, v 19, p. 634-643, 2008.

SOUZA, M.P. CERQUEIRA, M.A. SOUZA, B.W.E. TEIXEIRA, J.E. PORTO, A.L.F. VICENTE, A.A. CARNEIRO-DA-CUNHA, M.G. Polysaccharide from *Anacardium occidentale* L. tree gum (Policaçu) as a coating for Tommy Atkins mangoes **Chemical Papers**, 2010. DOI: 10.2478/s11696-010-0017-7.

SOTHORNVIT R. KROCHTA J. M. Oxygen Permeability and Mechanical Properties of Films from Hydrolyzed Whey Protein. *J. Agric. Food Chem.*, v. 48 (9), p 3913–3916, 2000.

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**, vV. 36, p.199–208, 2005.

TAPIA, M.S. ROJAS-GRAU", M.A. CARMONA, A. RODRI'GUEZ, F.J. SOLIVA-FORTUNY, R. MARTIN-BELLOSO, O. Use of alginate- and gellan-based coatings for improving barrier, texture and nutritional properties of fresh-cut papaya. **Food Hydrocolloids**, v. 22, p. 1493–1503, 2008.

TIEN, C.L. VACHON, C. MATEESCU, M.A. LACROIX. Milk protein coatings prevent oxidative browning of apples and potatoes. **Journal of Food Science**. v. 66, p. 512, 2001.

TOUSSAINT, A.F. LUNER, P., 2003 In: Contact Angle, Wettability and Adhesion (K. L. Mittal, ed.), pp. 383-396. The Sherwin-Williams Co., Cleveland, OH.

VAN OSS, C. J. Interfacial Force in Aqueous Media. **Marcel Dekker, New York, NY**. 1994.

VAROQUAUX, P. WILEY, R.C. Cambios biológicos y bioquímicos en frutas y hortalizas refrigeradas minimamente procesadas. In: WILEY, R.C. Frutas y hortalizas minimamente procesadas y refrigeradas. **Zaragoza: Acribia**, p. 221-262, 1997.

VÁSCONEZ, M.B. FLORES, S.K. CAMPOS, C.A. ALVARADO, J. GERSCHENSON, L.N. Antimicrobial activity and physical properties of chitosan–tapioca starch based edible films and coatings, **Food Research International**, v. 42, p. 762–769, 2009.

VENKAIAH, K. Indian Bot., 1985 In DE PAULA, R.C.M. RODRIGUES, J.F. Composition and rheological properties of cashew tree gum, the exudate polysaccharide from *Anacardium occidentale* L. **Carbohydrate Polymers**, v. 26, p.177-181, 1995.

VILLALOBOS, R. HERNANDEZ-MUNOZ, P. CHIRALT, A. Effect of surfactants on water sorption and barrier properties of hydroxypropyl methylcellulose films. **Food Hydrocolloids**, v. 20, p. 502–509, 2006.

VOJDANI, F. TORRES, A. Potassium sorbate permeability of methylcellulose and hydroxypropyl methylcellulose coatings: Effect of fatty acids. **J. Food Sci.**, v. 55, p. 841–846, 1990.

WATADA, A.E. KO, N.P. MINOTT, D.A. Factors affecting quality of Freshcut horticultural products. **Postharvest Biology and Technology**, v. 9, p. 115-125, 1996.

WATKINS, C. Responses of horticultural commodities to high carbon dioxide as related to modified atmosphere packaging. **Hort. Technol.** v. 10, p. 501-506, 2000.

ZAKARIA, M.B. RAHMAN, Z.A. Rheological properties of cashew gum. **Carbohydrate Polymers**, v. 29, p. 25-27, 1996.

ZISMAN, W. A. Contact angle wettability and adhesion. Advances in Chemistry Series. **American Chemical Society**. v. 43, 1964.

ZAWISTOWSKI, J. BILIADERIS, C. G. ESKIN, N. A. M. Polyphenol oxidases. In D. S. Robinson, & N. A. M. Eskin (Eds.), *Oxidative enzymes in foods* (pp. 217-273). **London: Elsevier**, 1991.

CAPÍTULO 2

Physical properties of edible coatings and films made with a polysaccharide from *Anacardium occidentale* L.

Artigo publicado no *Journal of Food Engineering*



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Food Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jfoodeng



Physical properties of edible coatings and films made with a polysaccharide from *Anacardium occidentale* L.

Maria G. Carneiro-da-Cunha^{a,*}, Miguel A. Cerqueira^b, Bartolomeu W.S. Souza^b, Marthyna P. Souza^a, José A. Teixeira^b, António A. Vicente^b

^a Departamento de Bioquímica/Laboratório de Imunopatologia Keizo Asami, Universidade Federal de Pernambuco, Campus Universitário, s/n, Cidade Universitária – CEP, 50.670-420 – Recife, PE, Brazil

^b IBB – Institute for Biotechnology and Bioengineering, Centre of Biological Engineering, Universidade do Minho, Campus de Gualtar, 4710-057 Braga, Portugal

ARTICLE INFO

Article history:

Received 13 March 2009

Received in revised form 21 May 2009

Accepted 23 May 2009

Available online 28 May 2009

Keywords:

Edible coatings

Edible films

Policaçu

Surface properties

Physical properties

ABSTRACT

The effect of the concentrations of the polysaccharide from *Anacardium occidentale* L. (Policaçu) and a surfactant (Tween 80) on relevant properties of edible coatings/films, in view of their application on apples (cv. Golden) was evaluated. The influence of the interactions between those two constituents on apples' surface properties and on the coating/film's wettability, water vapor permeability, opacity and mechanical properties was evaluated. The effects of the studied variables (polysaccharide and surfactant concentrations) were analyzed according to a 2² factorial design. Pareto bar charts were used to understand the most significant factors on the studied properties. The addition of surfactant reduced the cohesion forces, therefore reducing the surface tension and increasing the wettability; this resulted in an improved compatibility between the solution and the fruit skin surface. The opacity was also reduced. The results of each of the analyzed properties were adjusted to a polynomial, multifactor model, which provided a good fitting accuracy. This model is important once it will reduce the characterization work needed in subsequent applications of these coatings/films on foods.

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

In the most recent years, food and packaging industries have been joining efforts to reduce the amount of food packaging materials. This attitude is closely connected with the growing importance of the environmental issues at the consumer level, which are being translated to increasingly restrictive policies by the governments of many countries worldwide. As an answer to these issues, the commercial use of bio-based primary food packaging materials is being implemented, based on the research efforts which are being made by many groups all over the world. Related with the concerns for a safer and healthier environment, consumers also demand for high quality food, without chemical preservatives, and with an extended shelf life, leading to additional efforts to get new natural preservatives and antimicrobials.

The modified atmosphere created by edible coatings protects the food from the moment it is applied until it reaches the final consumer (Durango et al., 2006; Ribeiro et al., 2007). Several researchers have studied the application of coatings on fruits such as apples (Rojas-Grau et al., 2007), strawberries (Mali and Grossmann, 2003; Tanada-Palmu and Grosso, 2005; Ribeiro et al., 2007), mangoes

(Chien et al., 2007; Dang et al., 2008), tomato (Casariego et al., 2008) and kiwi (Xu et al., 2001). Polysaccharide-based coatings are colorless, have an oily-free appearance and a low caloric content and can be used to increase the shelf life of fruits, vegetables, shellfish or meat products avoiding or significantly reducing dehydration, oxidative rancidity and darkening of the surface. Other characteristics that make them attractive are their transport properties (permeability to water vapor), through which they can reduce e.g., the weight loss and the microbial spoilage of the fruits (Dang et al., 2008). The knowledge of the wettability of the coatings is also of particular importance, as it is a parameter that defines the ability of a coating to be uniformly distributed on the surface of the fruit (Lin and Zhao, 2007), thus directly affecting its performance as a preservation agent.

Policaçu gum is a bark exudate from *Anacardium occidentale* L., a tree that grows in tropical and subtropical countries. This gum is a complex polysaccharide, has a highly branched galactan framework consisting of chains of (1 → 3)-linked β-D-galactopyranosyl units with interspersed β (1 → 6) linkages. The main aldobiouronic acid present is 6-O-(β-D-glucopyranosyluronic acid)-D galactose (Zakaria and Rahman, 1996).

The easy access to this inexpensive, non-toxic, hydrophilic, biocompatible and biodegradable polysaccharide from *A. occidentale* L. (cashew tree) gum, presenting interesting biological activity and

* Corresponding author. Tel.: +55 81 21268547; fax: +55 81 21268576.
E-mail address: mgcc@ufpe.br (M.G. Carneiro-da-Cunha).

good rheological properties are factors that also make viable its potential use as immobilization matrix in other applications such as, e.g., cutaneous dressing (Monteiro et al., 2007).

The development of applications from natural products and their use at production sites to increase the fruits' shelf life might be an important contribution for the economy of countries like Brazil.

The objective of this work was to evaluate the effect of Policaçu and Tween 80 concentrations on relevant properties of edible coatings/films, in view of their application on apple fruit. In view of this, the influence of the interactions between those constituents on the coatings'/films' wettability, work of adhesion and cohesion, water vapor permeability, opacity, tensile strength and on elongation at break was evaluated. A polynomial model was used to describe the results obtained for each of these properties.

2. Materials and methods

2.1. Materials

The polysaccharide from *A. occidentale* L. tree gum (collected in the South coast of Pernambuco, Brazil) was obtained according to Menestrina et al. (1998) and termed Policaçu. Sorbitol 97% and Tween 80 were obtained from Acros Organics (Belgium). Apples (cv. Golden) were purchased from a local supermarket (Braga, Portugal).

2.2. Coatings and films preparation

Edible coatings/films were prepared using water, Policaçu, sorbitol and Tween 80. Coatings/films solutions were based on a two level factorial design with Policaçu concentrations of 1.5% and 3.0% (w/v) and Tween 80 concentrations of 0.0% and 0.1% (w/v), together with sorbitol, always present at the concentration of 0.4% (w/v). Policaçu was dissolved in distilled water under agitation, using a magnetic stirrer at 200 rpm for 24 h at room temperature (20 °C), sorbitol (and, eventually, Tween 80) was subsequently dissolved in this solution. A constant amount (13 mL) of each of the solutions obtained was cast onto a 5.7 cm diameter glass plate. The films were then dried in an oven at 35 °C for 16 h and maintained at 20 °C and 50% relative humidity (RH) until characterization. Although the raw materials and the production methods are the same, the designation coatings/films is used throughout the text once the form under which they are characterized varies depending on the test being performed (e.g., mechanical tests and permeabilities need to be made on films, while the tests on wettability need to be performed on the coated fruits).

2.3. Film thickness

Film thickness was measured with a digital micrometer (No. 293–561, Mitutoyo, Japan). The measurements were performed as follows: each film obtained as described in the previous section was divided into five pieces; on each piece, five different, randomly chosen points were measured, thus totaling 25 measurements for each film. The mean values were used to calculate films properties.

2.4. Fruit and their preparation for contact angle measurements

The apples were selected for their uniformity, size, color (paying particular attention at their ripeness state) and absence of physical damages and fungal infection. Before testing, the fruits were left at room temperature (20 °C) and their surface was cleaned with distilled water. Thin portions of the outer surface (skin) of the fruits were cut with a knife and placed on a glass plate for contact angle measurements.

2.5. Critical surface tension

According to Zisman (1964), in systems having a surface tension lower than 100 mN m⁻¹ (low-energy surfaces), the contact angle formed by a drop of liquid on a solid surface will be a linear function of the surface tension of the liquid, γ_{LV} (where phase V is air saturated with the vapor of the liquid, L). Zisman's method is applicable only for low-energy surfaces; therefore it is necessary to determine the surface energy of the apple.

For a pure liquid, if polar (γ_L^p) and dispersive (γ_L^d) interactions are known, and if θ is the contact angle between that liquid and a solid, the interaction can be described in terms of the reversible work of adhesion, W_a , as:

$$W_a = W_a^d + W_a^p \iff W_a = 2 \cdot \left(\sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_L^d} + \sqrt{\gamma_s^p \cdot \gamma_L^p} \right) \quad (1)$$

where γ_s^p and γ_s^d are the polar and dispersive contributions of the surface of the studied solid. Rearranging Eq. (1), yields:

$$\frac{1 + \cos \theta}{2} \cdot \frac{\gamma_L}{\gamma_L^d} = \sqrt{\gamma_s^d} \cdot \sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}} + \sqrt{\gamma_s^p} \quad (2)$$

The contact angle determinations of at least three pure compounds: bromonaphthalene (Merck, Germany), formamide (Merck, Germany) and ultra pure water, on the surface (skin) of the apple combined with the respective dispersive and polar component values, will allow the calculation of both the independent variable, $\left(\sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}} \right)$, and the dependent variable, $\left(\frac{1 + \cos \theta}{2} \cdot \frac{\gamma_L}{\gamma_L^d} \right)$, from Eq. (2).

The surface tension, the dispersive and the polar component are, respectively, 72.10, 19.90 and 52.20 mN m⁻¹ for water, 44.40, 44.40 and 0.00 mN m⁻¹ for bromonaphthalene and 56.90, 23.50 and 33.40 mN m⁻¹ for formamide (Busscher et al., 1984).

The estimation of the critical surface tension (γ_c) was performed by extrapolation from Zisman plots (Zisman, 1964). The critical surface tension (γ_c) is defined as:

$$\gamma_c = \lim_{\theta \rightarrow 0} \gamma_{LV} \quad (3)$$

2.6. Wettability

The wettability was obtained by determining the values of the spreading coefficient (W_s) and the works of adhesion (W_a) and cohesion (W_c). The surface tension of the coating solution was measured by the pendant drop method using the Laplace–Young approximation (Song and Springer, 1996).

The contact angle (θ) of a liquid drop on a solid surface is defined by the mechanical equilibrium of the drop under the action of three interfacial tensions: solid–vapor (γ_{SV}), solid–liquid (γ_{SL}), and liquid–vapor (γ_{LV}). The equilibrium spreading coefficient (W_s) is defined by Eq. (4) (Rulon and Robert, 1993) and can only be negative or zero.

$$W_s = W_a - W_c = \gamma_{SV} - \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (4)$$

where W_a and W_c are the works of adhesion and cohesion, defined by Eqs. (5) and (6), respectively.

$$W_a = \gamma_{LV} + \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (5)$$

$$W_c = 2 \cdot \gamma_{LV} \quad (6)$$

Contact angle (θ) and liquid–vapor surface tension (γ_{LV}) were measured in a face contact angle meter (OCA 20, Dataphysics, Germany). The samples of the coatings were taken with a 500 μ L syringe (Hamilton, Switzerland), with a needle of 0.75 mm of diameter. The contact angle at the fruit surfaces was measured

by the sessile drop method (Newman and Kwok, 1999). Measurements were made in less than 30 s. Twenty replicates of contact angle and surface tension measurements were obtained at 21.1 (±0.4) °C.

2.7. Water vapor permeability (WVP) measurement

Water vapor permeability (WVP) was determined gravimetrically based on ASTM E96-92 method (Guillard et al., 2003). The film was sealed on the top of a permeation cell containing distilled water (100% RH; 2337 Pa vapor pressure at 20 °C), placed in a desiccator at 20 °C and 0% RH (0 Pa water vapor pressure) containing silica. The cells were weighted at intervals of 2 h during 10 h. Steady-state and uniform water pressure conditions were assumed by keeping the air circulation constant outside the test cell by using a miniature fan inside the desiccator. The slope of the weight loss versus time was obtained by linear regression. The thicknesses values used in WVP calculus were presented in Table 1. Three replicates were obtained for each film.

2.8. Opacity

The films were whitish and not completely opaque. Their opacity was determined using a Minolta color meter (CR 400; Minolta, Japan) and according to the Hunterlab color scale. Following this method the opacity (Y) was calculated as the ratio between the opacity of each sample on the black standard (Y_b) and the opacity of each sample on the white standard (Y_w). From three replicates of each film sample were determined at random three Y_b and Y_w and an average of them were used for calculations. The results were expressed as a percentage: $Y (\%) = 100 (Y_b/Y_w)$.

2.9. Tensile strength (TS) and elongation at break (EB)

TS and EB were measured with an Instron Universal Testing Machine (Model 4500, Instron Corporation) following the guidelines of ASTM Standard Method D 882-91. The initial grip separation was set at 30 mm and the crosshead speed was set at 5 mm min⁻¹. TS was expressed in MPa and calculated by dividing the maximum load (N) by the initial cross-sectional area (m²) of the specimen. EB was calculated as the ratio of the final length at the point of sample rupture to the initial length of a specimen (30 mm) and expressed as a percentage. According to the ASTM standard, film strips with a length of 45 mm and a width of 20 mm were used. TS and EB tests were replicated at least five times for each type of film.

2.10. Statistical analysis

2.10.1. Design of experiments

A design of 2-levels was applied, giving a total of four non-center-points runs. The independent variables were Policaçu concen-

tration (1.5% and 3.0% (w/v)) and Tween 80 concentration (0.0% and 0.1% (w/v)).

2.10.2. Data and graphical analysis

All data and graphical analyses were performed using Microsoft Windows Excel 2003 and Statistica software (release 7, edition 2004, Statsoft, Tulsa, OK, USA). Pareto charts were used to evaluate the statistical significance of each factor and the interactions between the factors.

2.10.3. Modelling

The experimental data were fitted to a multifactor model, represented by Eq. (7):

$$Y = a + bX_1 + cX_2 + e \cdot X_1X_2 \quad (7)$$

where Y represents the dependent variables: W_s , W_a , W_c , WVP, Opacity, TS and EB; and X_1 , X_2 are the independent variables, Policaçu and Tween 80 concentrations, respectively.

The fitting accuracy of the models was evaluated by the determination of the following coefficients: coefficient of determination (R^2), mean relative deviation modulus (E) and by the accuracy factor (A_f). The goodness of fit was quantified by the R^2 which gives the percentage of the variance of the data that is explained by the model:

$$R^2 = 1 - \frac{SSR}{SSD} \quad (8)$$

where SSD is the variance times the degrees of freedom:

$$SSD = \sum_{i=1}^n (y_e - \bar{y}_e)^2 \quad (9)$$

with $\bar{y}_e$ being the average of all experimental data points:

$$\bar{y}_e = \frac{\sum_{i=1}^n y_e}{n} \quad (10)$$

The higher the R^2 value, the better the model fits the experimental data (Neter et al., 1996).

The mean relative percentage deviation modulus, E , in Eq. (11), indicates the goodness of fit between the observed and predicted values of the analyzed parameters for the independent variables used, being N the number of data points, R_{obs} the observed values of each parameter, and R_{pre} the values predicted by the model. Values below 10% are indicative of a good fit (McLaughlin and O'Brien, 1999).

$$E = \frac{100}{N} \cdot \sum_{i=1}^N \frac{|(R_{obs} - R_{pre})|}{R_{obs}} \quad (11)$$

Table 1

Values of wettability, adhesion and cohesion coefficients, water vapor permeability, opacity, tensile strength, elongation at break and thickness obtained for Policaçu coating/film.

Properties	1.5% Policaçu + 0.0% Tween 80	1.5% Policaçu + 0.1% Tween 80	3.0% Policaçu + 0.0% Tween 80	3.0% Policaçu + 0.1% Tween 80
W_s (mN m ⁻¹)	53.85 ± 1.41 ^a	29.01 ± 0.51 ^b	52.98 ± 0.81 ^a	26.16 ± 0.48 ^c
W_a (mN m ⁻¹)	38.55 ± 1.14 ^a	36.09 ± 0.63 ^b	42.69 ± 0.91 ^c	35.40 ± 0.83 ^b
W_c (mN m ⁻¹)	93.21 ± 0.10 ^a	65.47 ± 0.14 ^b	95.97 ± 0.17 ^c	61.61 ± 0.33 ^d
WVP × 10 ⁻¹¹ g m ⁻¹ s ⁻¹ Pa ⁻¹	7.83 ± 0.63 ^a	10.83 ± 0.22 ^b	8.84 ± 0.31 ^c	13.56 ± 0.67 ^d
Opacity (%)	8.81 ± 0.56 ^a	4.16 ± 0.28 ^b	8.64 ± 1.21 ^a	4.89 ± 0.66 ^b
TS (MPa)	4.61 ± 0.33 ^a	8.67 ± 0.41 ^b	3.50 ± 0.31 ^c	5.40 ± 0.37 ^d
EB (%)	15.01 ± 1.12 ^a	15.24 ± 1.54 ^b	9.08 ± 1.94 ^c	5.93 ± 0.27 ^d
Thickness × 10 ⁻⁴ (m)	0.083 ± 0.006 ^a	0.109 ± 0.002 ^b	0.122 ± 0.006 ^c	0.164 ± 0.019 ^a

^{a–d}Different superscript letters in the same line indicate a statistically significant difference (Turkey test $p < 0.05$). Data are averages ± standard deviation: W_s , W_a and W_c , $n = 20$; WVP, $n = 3$; opacity and mechanical properties, $n = 5$.

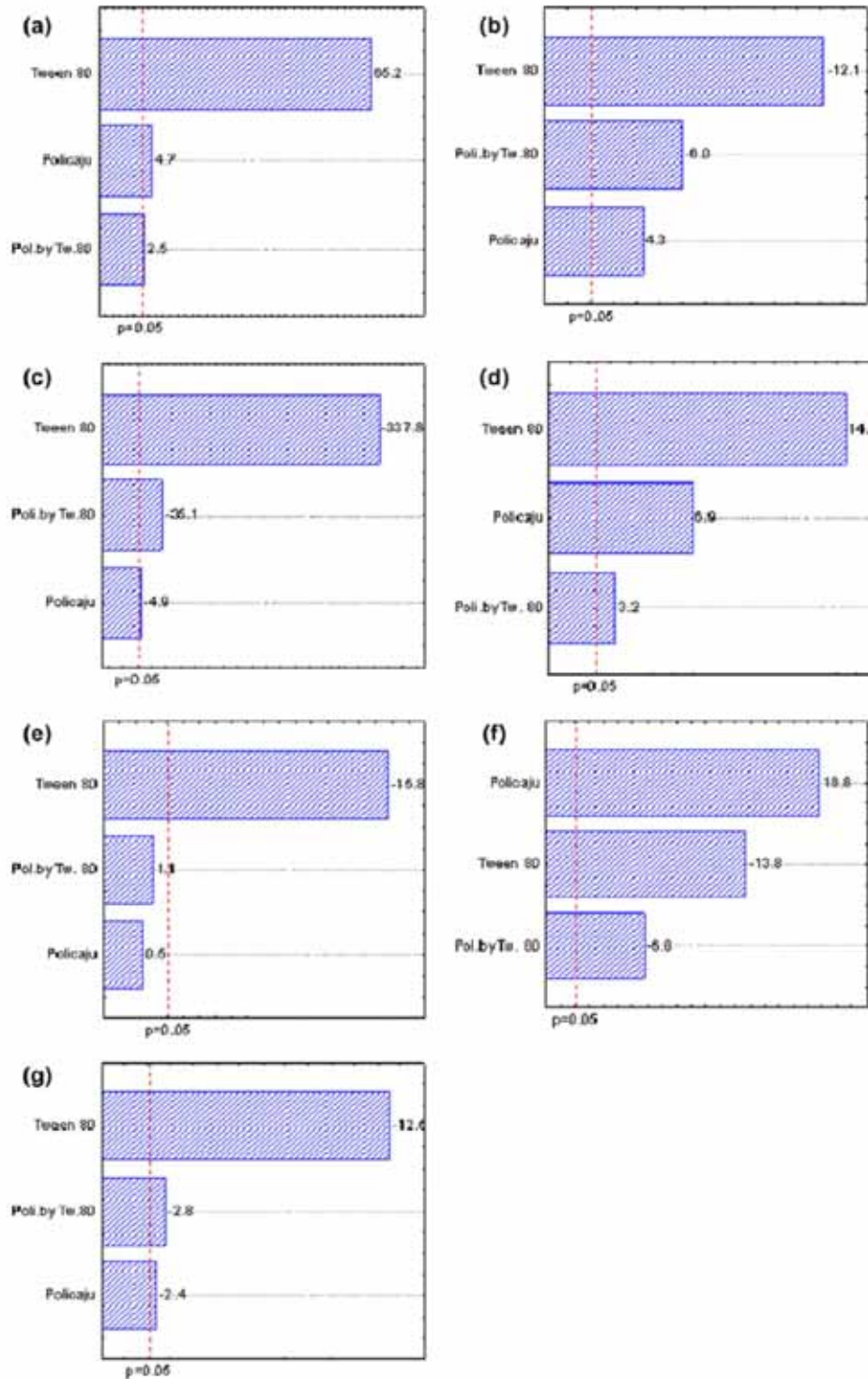


Fig. 1. Pareto charts for the analyzed properties: W_s (a), W_a (b), W_c (c), water vapor permeability (d), opacity (e), tensile strength (f) and elongation at break (g).

Also the accuracy factor (A_f) gives us information of the fitting accuracy. The closer the A_f value is to 1, the better the accuracy (Ross, 1996):

$$A_f = 10 \cdot \frac{\left| \frac{\sum_{j=1}^J \left(\frac{y_j - \hat{y}_j}{\hat{y}_j} \right)^2}{J} \right|}{J} \quad j = 1, 2, 3, \dots, J \quad (12)$$

3. Results and discussion

Preliminary experiments (data not shown) have shown that a Policaju content lower than 1.5% (w/v) would render the film too brittle, therefore only polysaccharide concentrations of 1.5% or above were used here. Different plasticizers such as glycerol, polyethylene glycol and sorbitol were also subjected to a preliminary evaluation, being sorbitol the one that provided a better flexibility to the film, at a concentration of 0.4 g/g of Policaju. It is known that the plasticizer decreases the interaction forces between adjacent polymeric chains and increases the chain mobility, becoming the coating/film more flexible. The addition of sorbitol therefore improves the mechanical properties of the coating/film once it is formed, and made it possible to form stand-alone films with good flexibility and easily removable from the Petri dishes where they were cast, making them easier to handle. Tween 80 was added to the solution due to its surface active properties, aiming at improving the wettability of the coatings/films.

3.1. Surface tension and critical surface tension

As described in the Materials and Methods, the determination of the surface tension and of the critical surface tension allows the characterization of the surface properties of the apples' skin. The critical surface tension values that are reported in the literature are generally lower than the surface tension values. In our work, the apple surface presents values of the critical surface tension and of the surface tension of 25.4 mN m^{-1} and 27.81 mN m^{-1} , respectively. The apple surface is therefore a low-energy surface (values well below 100 mN m^{-1}). Being so, its surface interacts with liquids primarily through dispersion forces as reported by Rulon and Robert (1993). Under this circumstance, Zisman's method was used to determine the wettability of the apples' surface, which presented a high dispersive component (27.13 mN m^{-1}), and a low polar component (0.68 mN m^{-1}), demonstrating the ability of the apple's surface to participate in non-polar interactions.

3.2. Wettability (W_s), work of adhesion (W_a) and work of cohesion (W_c)

Wettability (W_s) is one of the most important properties when evaluating the capacity of a solution to coat a surface of interest, where higher values of W_s (closer to zero) are considered the most suitable to coat the surface. The obtained results are reported in Table 1. Summarizing, the best W_s values were found with the addition of 0.1% (w/v) Tween 80 as follows: -29.01 ± 0.51 and -26.16 ± 0.48 , for 1.5% and 3.0% (w/v) Policaju, respectively. The addition of Tween 80 to the solution reduced the surface tension of the liquid through a reduction of the cohesion forces; this provoked an increase of W_s thus improving the compatibility between the solution and the fruits skin surface.

This behavior has already been found by Zhang and Quantick (1997) when working with chitosan coatings. They have added, as reported, 0.1% (v/v) Tween 80 to improve the wettability. Choi

et al. (2002) have also reported that the addition of 0.1% (w/v) of Tween 80 improved the compatibility of the chitosan coating solution and the apple skin.

The Pareto bar charts of standardized effect estimates (absolute values) showed the magnitude of the positive effect of Tween 80 concentration on W_s (Fig. 1a). Pareto charts also showed that the Policaju concentration and the interaction between Tween 80 and Policaju influences the W_s values.

The influence of the addition of Tween 80 on W_a was relatively poor (Table 1). The Pareto bar chart of effects showed a negative effect of Tween 80, thus reinforcing the idea that this factor does not have a favorable influence on that variable (Fig. 1b). Also in this case the interaction between Tween 80 and Policaju concentration influences the W_a values. The best W_a values, compatible with the best W_s values, were found to be 36.09 ± 0.63 and 35.40 ± 0.83 for the films containing 1.5% and 3.0% (w/v) Policaju, respectively.

The influence of Tween 80 concentration on W_c was considerable (Table 1). The Pareto bar chart of effects (Fig. 1c) showed that Tween 80 was by far the most important factor influencing the values of W_c , with a negative effect, followed by the interaction of Tween 80 and Policaju, also showing a negative effect. Policaju concentration, in turn, has only a marginal effect when compared with the other two. The addition of Tween 80 decreased substantially the cohesion forces, thus increasing the spreading coefficient.

Table 2 shows the parameters of the model presented in Eq. (7) that provided the better fit to the obtained results. The quality of the fitting for W_s , W_a and W_c is also displayed, being the values of R^2 always above 0.93, those of E always below 10% and those of A_f very close to 1 at all times, showing that the models provide a very good fit to the data. Casariego et al. (2008) used a similar model to adjust the values of W_s , W_a and W_c in tomato and carrot, with values of R^2 higher than 0.85.

3.3. Water vapor permeability (WVP)

The water vapor permeability is the most extensively studied property of edible films, mainly because of the importance of the water in deteriorative reactions. The Pareto bar chart (Fig. 1d) shows that Tween 80, followed by Policaju and by the interaction of both (in a lesser extent), are important factors influencing the value of WVP. The addition of surfactant provoked an increase of WVP (Table 1), this was somewhat unexpected since the surfactant has a hydrophobic component.

Similar behaviors were reported by Rodriguez et al. (2006) and Ziani et al. (2008). These authors also reported the considerable synergetic effect between the plasticizer and the surfactant both under low and high levels of surfactant. However Chen et al. (2009) found a decrease of WVP in starch/decolorized hsian-tsao gum (dHg) composite films in the presence of sucrose ester surfactant. According to these authors the effect of surfactant on the WVP of edible films would be strongly dependent on the types and concentrations of surfactants as well as the material properties of the film-forming materials.

Table 2
Model equations and the corresponding quality of the fit evaluation parameters.

Model equations	R^2	E	A_f
$W_s = -54.7252 + 0.5811 \times \text{Policaju} + 228.5957 \times \text{Tween80} + 13.2069 \times \text{Policaju} \times \text{Tween80}$	0.99	0.0001	1.00
$W_a = 34.4107 + 2.7596 \times \text{Policaju} + 23.7146 \times \text{Tween80} - 32.1912 \times \text{Policaju} \times \text{Tween80}$	0.93	0.0002	0.99
$W_c = 90.4440 + 1.843 \times \text{Policaju} - 213.1600 \times \text{Tween80} - 42.8770 \times \text{Policaju} \times \text{Tween80}$	0.99	0.0407	0.99
$WVP = 6.8229 + 0.6745 \times \text{Policaju} + 12.9829 \times \text{Tween80} + 11.3770 \times \text{Policaju} \times \text{Tween80}$	0.97	0.5957	0.99
$\text{Opacity} = 8.9868 - 0.1155 \times \text{Policaju} - 52.2887 \times \text{Tween80} + 4.0130 \times \text{Policaju} \times \text{Tween80}$	0.94	0.0013	1.00
$TS = 0.5438 + 2.7079 \times \text{Policaju} + 9.1820 \times \text{Tween80} - 13.5107 \times \text{Policaju} \times \text{Tween80}$	0.97	0.0015	0.99
$EB = 14.7800 + 0.1547 \times \text{Policaju} - 25.5340 \times \text{Tween80} - 22.5347 \times \text{Policaju} \times \text{Tween80}$	0.91	0.0008	0.99

The WVP of edible films depends on many factors including, the integrity of the films, the polymeric chain mobility and the hydrophilic–hydrophobic ratio. The properties of the surfactant molecules are differently affected by the hydrophilic head group and hydrophobic tail. Their total effect is known as the Hydrophilic–Lipophilic Balance (HLB). This Balance is defined by a number that ranges from 0 to 40. Generally, an HLB number <10 indicates that a surfactant has low solubility in water while an HLB number between 10 and 20 indicates that the surfactant is readily soluble in water. The HLB of the Tween 80 surfactant is 15 and the WVP increase on Policaju film suggests that the hydrophilic part of the surfactant was probably the responsible for permeability increase as discussed in the section on mechanical properties, below.

Also the thickness of the films can influence the values of WVP. With the increase of Policaju concentration, the solid content in the films increased and the films presented higher values of thickness (Table 1). Other works were performed to better understand the influence of film thickness in the WVP values (Morillon et al., 2002). Further work has to be done to understand how the thickness of Policaju films can influence their WVP values, and if a correlation exists between the obtained WVP values and the increase of thickness.

The WVP values obtained in the present work are in agreement with other polysaccharide based films. Cerqueira et al. (2009) presented values of WVP for galactomannan and glycerol films, ranging between 4.89 and $6.05 \times 10^{-11} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$; in the same work Souza et al. (2009) obtained values of WVP for chitosan films with Tween 80 of $3.69 \times 10^{-11} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$.

When the model equation (Eq. (7)) was fitted to the WVP experimental data a good fit, with R^2 above 0.97, E below 10% and A_f very close to 1, was obtained (Table 2), thus satisfactorily describing the behavior of WVP under the influence of the factors under consideration.

3.4. Opacity

The average values of opacity of Policaju and sorbitol films in the presence and in the absence of the surfactant Tween 80, were reported in Table 1. The presence of Tween 80 in the solution reduced the opacity (or increased the transparency). The higher reduction of opacity was found with 1.5% (w/v) Policaju and 0.1% (w/v) of Tween 80, reaching an expressive 47% reduction.

The opacity is an important element to control the light incidence on a food (apple, in this case), being a relevant property since it has a direct impact on the appearance of the coated product. The opacity of starch/dH₂O films in the presence of different sucrose ester surfactants was evaluated by Chen et al. (2009) and they did not find a significant opacity change; however, the opacity values of those films were lower when compared with other biodegradable films without addition of surfactants. These authors also found that the concentration increase of S-1170 surfactant from 0% to 25% led to an increase of opacity of about 43%.

The decrease of the opacity with the addition of Tween 80 can be related with the influence of the surfactant on the film plasticization. The presence of surfactants could reduce the interactions between polymer molecules, which resulted in a microstructure with apparent cracks (Chen et al., 2009), increasing the light that passes through the film, thus decreasing the overall opacity. This does not mean that opacity would be the same all over the film; in fact, it may increase locally in the area between the cracks. However, once these are micro-cracks our equipment does not allow determining the opacity values for such small areas in order to avoid crack presence.

The Pareto bar chart (Fig. 1e) showed that Tween 80 concentration was the most important factor influencing the value of opacity (with a negative effect, meaning that the surfactant decreased the

opacity). The effect of the concentration of Tween 80 in opacity is evident, however it is also evident that Policaju concentration (or its interaction with Tween 80) do not significantly influence that property (Fig. 1e).

The fitting of the model equation (Eq. (7)) to the experimental values of opacity shows very good results (Table 2), with values of R^2 above 0.94, A_f very close to 1 and E always above 10%.

3.5. Mechanical properties

The tensile strength (TS) is the ability of a material to resist breaking under tensile stress. The Pareto bar chart (Fig. 1f) shows that Policaju concentration is the most important factor influencing this property, with a positive effect. Tween 80 concentration also has an influence on TS but with a negative effect (an increase of Tween 80 concentration decreases the value of TS).

The fitting of the model equation (Eq. (7)) to the experimental values of TS shows a very good quality of the fit, with values of R^2 above 0.97 and A_f very close to 1; E presented values above 10% in both cases (Table 2).

The elongation at break (EB) of an engineering material is the length increase, expressed as a percentage, which occurs before it breaks under tension. The Pareto analysis (Fig. 1g) demonstrates that Tween 80 concentration is by far the most important factor, showing a negative effect on the values of EB.

The fitting of the model equation (Eq. (7)) to the experimental values of EB shows quite good results, with values of R^2 above 0.91%, E below 10% and A_f very close to 1 in both cases (Table 2).

A reduction on TS values from 4.61 ± 0.33 to 3.50 ± 0.31 MPa and from 8.67 ± 0.41 to 5.40 ± 0.37 , was observed when Policaju concentration was increased from 1.5% to 3.0% in films without and with Tween 80, respectively (Table 1). Equally, a corresponding reduction was also found on EB, from $15.01 \pm 1.12\%$ to $9.08 \pm 1.94\%$ and from $15.24 \pm 1.54\%$ to $5.93 \pm 0.27\%$, respectively.

Similar behaviors were reported by Rodriguez et al. (2006), Ziani et al. (2008) and Chen et al. (2009). Both TS and EB decreased by incorporation of a surfactant. The loss of mechanical strength may be a significant disadvantage for films in some applications but its importance is relatively lower if the material is used for coatings on a supporting material. The surfactants hold hydrophilicity and hydrophobicity simultaneously and one possible explanation for the behavior observed in our work is that the hydrophilic part of the surfactant established interactions with the solvent (water) or with the hydrophilic parts of the polysaccharide (e.g., through Hydrogen bonding), a further possibility is that the establishment of these interactions caused a disruption of the structure as it was prior to their occurrence that affected the mechanical properties of the material. The values obtained for mechanical properties are in agreement with those of other polysaccharide based films. Cerqueira et al. (2009) presented values of for TS values that ranged between 2.56 and 3.96 MPa and EB values ranging from 28.26% to 46.36%. Casariego et al. (2009) obtained values, for films of 1% of chitosan, of approximately 10 MPa and 14% for TS and EB, respectively.

4. Conclusion

This work shows how Policaju-based coating/films properties can be affected by the concentration of Policaju and the presence of Tween 80 in coating/film. Tween 80 was found to be the most significant factor in these coating/films properties.

The obtained values of the measured properties were: the spreading coefficient ranged from -26.16 to -53.85 mN m^{-1} ; the adhesion work ranged from 35.40 to 42.69 mN m^{-1} ; the cohesion work ranged from 61.61 to 95.97 mN m^{-1} ; the water vapor perme-

ability ranged from 7.83×10^{-11} to $13.56 \times 10^{-11} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$; the opacity ranged from 4.16% to 8.81%; the tensile strength ranged from 3.50 to 8.67 MPa; and the elongation at break ranged from 5.93% to 15.24%. The multifactor model gave good fitting accuracy with coefficient of determination above 0.91, a mean relative deviation modulus below 0.60 and an accuracy factor with values between 0.99 and 1.00, allowing the further optimization of this kind of coating/films, depending on the desired optimum value. This model is important once it will reduce the characterization work needed in subsequent applications of these coatings/films on foods.

These findings provided important information on properties of Policaju-based coating/films in view of their use by the food industry e.g., as coatings and films for the improvement of fruits storage conditions.

Acknowledgments

The author M.A. Cerqueira is recipient of a fellowship from Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT, SFRH/BD/23897/2005). B.W.S. Souza is a recipient of a fellowship from the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes, Brazil) and Marthyna P. Souza is a recipient of a fellowship from the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Brazil.

References

- Busscher, H.J., Van Pelt, A.W., de Boer, P., de Jong, H.P., Arends, J., 1984. The effect of surface roughening of polymers on measured contact angles of liquids. *Colloids and Surfaces* 9 (4), 319–331.
- Casariello, 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 the surface properties of tomato and carrot. *Food Hydrocolloids* 22, 1452–1459.
- Casariello, 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*. doi:10.1016/j.foodhyd.2009.02.007.
- Cerqueira, M.A., Lima, A., Teixeira, J.A., Moreira, R.A., Vicente, A.A., 2009. Suitability of novel galactomannans as edible coatings for tropical fruits. *Journal of Food Engineering* 94, 372–378.
- Chen, C.H., Kuo, W.S., Lai, L.S., 2009. Effect of surfactants on water barrier and physical properties of tapioca starch/decolorized hsian-tso leaf gum films. *Food Hydrocolloids* 23, 714–721.
- Chien, P., Sheu, F., Yang, F., 2007. Effects of edible chitosan coating on quality and shelf life of sliced mango fruit. *Journal of Food Engineering* 78, 225–229.
- Choi, W., Park, H., Anh, D., Lee, J., Lee, C., 2002. Wettability of chitosan coating solution on "Fuji" apple skin. *Journal of Food Science* 67 (7), 2668–2672.
- Dang, K.T.H., Singh, Z., Swinny, E.E., 2008. Edible coatings influence ripening, quality, and aroma biosynthesis in mango fruit. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 56 (4), 1361–1370.
- Durango, A., Soares, N., Andrade, N., 2006. Microbiological evaluation of an edible antimicrobial coating on minimally processed carrots. *Food Control* 17 (5), 336–341.
- Guillard, V., Broyart, B., Bonazzi, C., Guilbert, S., Gontard, N., 2003. Preventing moisture transfer in a composite food using edible films: experimental and mathematical study. *Journal of Food Science* 68 (7), 2267–2277.
- Lin, D., Zhao, Y., 2007. Innovations in the development and application of edible coatings for fresh and minimally processed fruits and vegetables. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 6 (3), 60–75.
- Mali, S., Grossmann, M.V., 2003. Effects of yam starch films on storability and quality of fresh strawberries (*Fragaria ananassa*). *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 51 (24), 7005–7011.
- McLaughlin, C.P., O'Beirne, D., 1999. Respiration rate of a dry coleslaw mix as affected by storage temperature and respiratory gas concentrations. *Journal of Food Science* 64 (1), 116–119.
- Menestrina, J.M., Lacomini, M., Jones, C., Gorin, P.A.J., 1998. Similarity of monosaccharide, oligosaccharide and polysaccharide structure in gum of *Anacardium occidentale* L. *Phytochemistry* 47 (5), 714–721.
- Monteiro, F.M.F., Silva, G.M.M., Silva, J.B.R., Porto, C.S., Carvalho Jr., L.B., Lima Filho, J.L., Carneiro-Leão, A.M.A., Carneiro-da-Cunha, M.G., Porto, A.L.F., 2007. Immobilization of trypsin on polysaccharide film from *Anacardium occidentale* L. and its application as cutaneous dressing. *Process Biochemistry* 42, 884–888.
- Morillon, V., Debeaufort, F., Blond, G., Capelle, M., Voilley, A., 2002. Factors affecting the moisture permeability of lipid-based edible films: a review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 42 (1), 67–89.
- Neter, J., Kutner, M.H., Nachtsheim, C.J., Wasserman, W., 1996. *Applied Linear Regression Models*. The McGraw-Hill Co., Chicago, pp. 78–85.
- Newman, A.W., Kwok, D.Y., 1999. Contact angle measurement and contact angle interpretation. *Advances in Colloid and Interface Science* 81, 167–249.
- Ribeiro, C., Vicente, A.A., Teixeira, J.A., Miranda, C., 2007. Optimization of edible coating composition to retard strawberry fruit senescence. *Postharvest Biology and Technology* 44, 63–70.
- Rodríguez, M., Osés, J., Ziani, K., Mate, J.L., 2006. Combined effect of plasticizers and surfactants on the physical properties of starch based edible films. *Food Research International* 39, 840–846.
- Rojas-Grau, M.A., Raybaudi-Massilia, R.M., Soliva-Fortuny, R.C., Avena-Bustillos, R.J., McHugh, T.H., Martín-Belloso, O., 2007. Apple puree-alginate edible coating as carrier of antimicrobial agents to prolong shelf-life of fresh-cut apples. *Postharvest Biology and Technology* 45 (2), 254–264.
- Ross, T., 1996. Indices for performance evaluation of predictive models in food microbiology. *Journal of Applied Bacteriology* 81 (5), 501–508.
- Rulon, J., Robert, H., 1993. Wetting of low-energy surfaces. In: Berg, J.C. (Ed.), *Wettability*. Marcel Dekker, ISBN 0-8247-9046-4, pp. 4–73.
- Song, B., Springer, J., 1996. Determination of interfacial tension from the profile of a pendant drop using computer-aided image processing. *Journal Colloid Interface Science* 184, 64–91.
- Souza, B.W.S., Cerqueira, M.A., Casariello, A., et al., 2009. Effect of moderate electric fields in the permeation properties of chitosan coatings. *Food Hydrocolloids*. doi:10.1016/j.foodhyd.2009.03.021.
- Tanada-Palmu, P.S., Grosso, C.R., 2005. Effect of edible wheat gluten-based films and coatings on refrigerated strawberry (*Fragaria ananassa*) quality. *Postharvest Biology and Technology* 36 (2), 199–208.
- Xu, S., Chen, X., Sun, D., 2001. Preservation of kiwifruit coated with an edible film at ambient temperature. *Journal of Food Engineering* 50 (4), 211–216.
- Zakaria, M.B., Rahman, Z.A., 1996. Rheological properties of cashew gum. *Carbohydrate Polymers* 29 (1), 25–27.
- Zhang, D., Quantick, P., 1997. Effects of chitosan coating on enzymatic browning and decay during postharvest storage of litchi (*Litchi chinensis* Sonn.) fruit. *Postharvest Biology Technology* 12, 195–202.
- Ziani, K., Osés, J., Coma, V., Maté, J.L., 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 Science and Technology* 41 (10), 2159–2165.
- Zisman, W.A., 1964. Contact angle wettability and adhesion. In: Fowkes, F.M. (Ed.), *Advances in Chemistry Series*, vol. 43. American Chemical Society, Washington, DC, pp. 1–51.

CAPÍTULO 3

**Polysaccharide from *Anacardium occidentale* L. tree gum (Policaju) as a coating
for Tommy Atkins mangoes**

Artigo publicado na Chemical Paper

ORIGINAL PAPER

Polysaccharide from *Anacardium occidentale* L. tree gum (Policaju)
as a coating for Tommy Atkins mangoes

^aMarthyna P. Souza, ^bMiguel A. Cerqueira, ^bBartolomeu W. S. Souza,
^bJosé A. Teixeira, ^{c,d}Ana L. F. Porto, ^bAntónio A. Vicente,
^{a,c}Maria G. Carneiro-da-Cunha*

^aDepartamento de Bioquímica, Universidade Federal de Pernambuco,
Av. Prof Moraes Rego, s/n, Cidade Universitária, 50670-420 Recife, PE – Brazil

^bIBB – Institute for Biotechnology and Bioengineering, Centre of Biological Engineering, Universidade do Minho,
Campus de Gualtar, 4710-057 Braga, Portugal

^cLaboratório de Imunopatologia Keizo Asami, Universidade Federal de Pernambuco, Campus Universitário, s/n,
Cidade Universitária, 50670-901 Recife, PE – Brazil

^dDepartamento de Morfologia e Fisiologia Animal, Universidade Federal Rural de Pernambuco-UFRPE,
Av. Dom Manoel de Medeiros, s/n, 52171-900 Recife, PE – Brazil

Received 30 September 2009; Revised 17 November 2009; Accepted 19 November 2009

Policaju-based coatings were applied on “Tommy Atkins” mangoes and the effects of four different treatments on mango shelf-life were evaluated under storage condition at 4°C and 82 % of relative humidity over 28 days. The surface tension of mangoes was found to be 29.04 mN m⁻¹; the dispersive and polar components were 27.57 mN m⁻¹ and 1.47 mN m⁻¹, respectively, and the critical surface tension was 22.7 mN m⁻¹. A significantly lower mass loss was observed in all mangoes treated with Policaju-based coatings. For all applied treatments, no significant variation in the total soluble solids and pH was detected over the experimental storage time. The results show that Policaju-based coatings have a positive effect on the shelf-life extension of mangoes at low storage temperatures (4°C).

© 2010 Institute of Chemistry, Slovak Academy of Sciences

Keywords: Policaju, edible coating, shelf-life, mango

Introduction

Increase of the demand for fresh fruits and vegetables, great losses of quality occurring from the harvesting to the final consumption, and short shelf-life of fruits force the food industry to develop new and better methods of food quality preservation and to extend the shelf-life as well. Besides, all over the world, consumers demand high quality food without chemical preservatives and with extended shelf-life. These factors, taken together, raise the demand for new natural preservatives and antimicrobials (Chien et al.,

2007; Lin & Zhao, 2007). Implementation of optimum storage conditions through refrigeration and modified atmosphere or combination of both can be quite effective in maximizing shelf-life and quality of food products. This requires the control of factors such as temperature, relative humidity, gas composition, light, and mechanical/physical stress. However, there is a need for new methods that can be easily applied to smaller amounts of the product at a lower price, while maintaining the preservation efficiency. Edible coatings creating a modified atmosphere surrounding the commodity, with a similar effect to that achieved by

*Corresponding author, e-mail: mgcc@ufpe.br

controlled or modified atmospheric storage conditions, have been considered. Modified atmosphere created by edible coatings protects the food from the moment it is applied until it reaches the final consumer (Durango et al., 2006; Ribeiro et al., 2007). Several researchers have studied the application of coatings on fruits such as apple (Rojas-Graü et al., 2007), strawberries (Ribeiro et al., 2007), mango (Chien et al., 2007; Dang et al., 2008), fresh-cut melon (Oms-Oliu et al., 2008), tomato (Casariego et al., 2008), avocados (Maftoonazad & Ramaswamy, 2005), and litchi fruit (Jiang et al., 2005). Polysaccharide-based coatings are colorless with an oil-free appearance and low caloric content and can be used to increase the shelf-life of fruits, vegetables, shellfish or meat products avoiding or significantly reducing dehydration, oxidative rancidity, and darkening of the surface. Other characteristics that make them attractive are their transport properties, permeability to CO_2 , O_2 , and water vapor, reducing e.g. the mass loss and the microbial spoilage of fruits (Dang et al., 2008). The knowledge of the wettability of coatings is also of particular importance as it is a parameter that defines the ability of a coating to be uniformly distributed on the surface of the fruit (Lin & Zhao, 2007) thus directly affecting its performance as a preservation agent.

Mango is a seasonal fruit that ripens quickly after harvest (between 3 days and 9 days) and, consequently, presents serious restrictions to long distance marketing (Gomez-Lim, 1997). Sensitivity to disease and low temperature as well as the deterioration due to ripening or softening of the fruit, limit its potential in terms of storage, packaging, and transport (Mitra & Baldwin, 1997). However, Shivashankara et al. (2004) showed that lower storage temperatures can be used with Irwin mangoes to improve their shelf-life.

The polysaccharide obtained from cashew gum (Policaçu) is a complex polysaccharide formed by galactose (73.0 %), glucose (11.0 %), arabinose (5.0 %), rhamnose (4.0 %), mannose (1.0 %), and glucuronic acid (6.3 %) with a highly branched galactan framework consisting of chains of (1→3)-linked β -D-galactopyranosyl units with interspersed β (1→6) linkages (Paula & Rodrigues, 1995). This nontoxic, hydrophilic, biocompatible, and biodegradable polysaccharide presenting interesting biological activities such as anti-inflammatory and wound healing, has been reported as a potential constituent agent of films (Carneiro-da-Cunha et al., 2009) and suggested as a support for the immobilization of biomolecules (Schirato et al., 2006; Monteiro et al., 2007).

This polysaccharide is a cheap alternative to existing (mostly synthetic) substances and has the advantage of being produced locally, near the harvesting sites of mango. The development of these applications from natural products and its use in the production sites to increase the fruit shelf-life can be an important contribution to the economy of countries like Brazil.

In this work, coatings based on the polysaccharide from *Anacardium occidentale* L. tree gum (Policaçu) were evaluated as edible coatings extending the shelf-life of mangoes, at a low storage temperature of 4 °C, following closely the chemical changes of mangoes over 28 days of storage. Prior to the application of different coatings, the mangoes surface properties were evaluated and the coating composition was optimized in terms of its wettability.

Experimental

“Tommy Atkins” mangoes were purchased from a local producer (Pernambuco, Brazil). Sorbitol 97 % and Tween 80 were obtained from Acros Organics, Belgium. Polysaccharide from *A. occidentale* L. tree gum (collected from cashew in the South coast of Pernambuco, Brazil) was obtained according to the modified method of Menestrina et al. (1998) and termed Policaçu. Briefly, cashew gum (20 g) was crushed and dissolved in distilled water (100 mL) under magnetic stirring (200 min^{-1}) for 2–3 h at room temperature (25 °C). The solution was filtered through a Vual tissue followed by a new filtration using screen printing cloth (90 thread type), and precipitated with ethanol (1 : 3). The precipitate (Policaçu) was dissolved in distilled water, filtered using screen printing cloth (110 thread type) and finally dried at 30 °C to remove residual ethanol.

Properties of mangoes

As uniform as possible, the mangoes were selected according to the same semi-mature state (color and smell) with similar size, absence of damage and fungal infection and then washed with distilled water. Thin portions of the outer surface (skin) of mangoes were cut with a knife and placed on a glass plate for contact angle measurement.

According to Zisman (1964), in systems with a surface tension lower than 100 mN m^{-1} (low-energy surfaces), the contact angle formed by a liquid drop on a solid surface will be a linear function of the surface tension of the liquid, γ_{LV} , (where phase V is air saturated with the vapor of liquid L). The Zisman method is applicable only for low energy surfaces; therefore it is necessary to determine the surface energy of mangoes.

For a pure liquid, if polar (γ_L^p) and dispersive (γ_L^d) interactions are known, and if θ is the contact angle between that liquid and a solid, the interaction can be described in terms of the reversible work of adhesion, W_a , as

$$W_a = W_a^d + W_a^p \Leftrightarrow W_a = 2 \left(\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + \sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \right) \quad (1)$$

where γ_S^p and γ_S^d are the polar and dispersive contributions of the surface of the studied solid. Rearranging

Eq. (1), the following equation is obtained

$$\frac{1 + \cos \theta}{2} \frac{\gamma_L}{\sqrt{\gamma_L^d}} = \sqrt{\gamma_S^p} \sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}} + \sqrt{\gamma_S^d} \quad (2)$$

Contact angle determinations of at least three pure compounds: bromonaphthalene (Merck, Germany), formamide (Merck, Germany), and ultra pure water, on the surface of mangoes (fruit skin) combined with the dispersive and polar component values allow calculating both the independent $\left(\sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}}\right)$ and the dependent $\left(\frac{1 + \cos \theta}{2} \frac{\gamma_L}{\sqrt{\gamma_L^d}}\right)$ variables in Eq. (2).

Surface tension, the dispersive and the polar component were, respectively, 72.10 mN m⁻¹, 19.90 mN m⁻¹, and 52.20 mN m⁻¹ for water, 44.40 mN m⁻¹, 44.40 mN m⁻¹, and 0.00 mN m⁻¹ for bromonaphthalene, and 56.90 mN m⁻¹, 23.50 mN m⁻¹, and 33.40 mN m⁻¹ for formamide (Busscher et al., 1984).

Estimation of the critical surface tension (γ_C) was performed by extrapolation from Zisman plots (Zisman, 1964). These plots allow calculating the critical surface tension (γ_C) defined as

$$\gamma_C = \lim \gamma_{LV} \quad \text{as } \theta \rightarrow 0^\circ \quad (3)$$

Wettability was studied determining the values of the spreading coefficient (W_s) and the works of adhesion (W_a) and cohesion (W_c). Adhesive forces promote the liquid spreading in a solid surface and cohesive forces promote their contraction. Wetting behavior of the solutions mainly depends on the balance between these forces. Surface tension of the coating solution was measured by the pendant drop method using the Laplace-Young approximation (Song & Springer, 1996).

The contact angle (θ) of a liquid drop on a solid surface is defined by the mechanical equilibrium of the drop under the action of three interfacial tensions: solid-vapor (γ_{SV}), solid-liquid (γ_{SL}), and liquid-vapor (γ_{LV}). The equilibrium spreading coefficient (W_s) is defined by Eq. (4) (Rulon & Robert, 1993) and its value can only be negative or zero

$$W_s = W_a - W_c = \gamma_{SV} - \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (4)$$

where the works of adhesion, W_a , and cohesion, W_c , are defined by Eqs. (5) and (6), respectively,

$$W_a = \gamma_{LV} + \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (5)$$

$$W_c = 2\gamma_{LV} \quad (6)$$

The contact angle (θ) and the liquid-vapor surface tension (γ_{LV}) were measured in a face contact angle

meter (OCA 20, Dataphysics, Germany). Samples of the coatings were taken with a 0.75 mm diameter 500 μ L syringe (Hamilton, Switzerland). The contact angle at the mangoes' skin surface was measured by the sessile drop method (Kwok & Neumann, 1999). Measurements were done in less than 30 s. Ten replicates of contact angle and surface tension measurements were obtained at $(21.3 \pm 0.5)^\circ\text{C}$. Wettability determinations were performed with Policaju concentrations of 0.015 g mL⁻¹ and 0.03 g mL⁻¹. Tween 80 was used as surfactant to improve the wettability of the solution on the mangoes' surface, five different concentrations were used (0.25×10^{-3} g mL⁻¹, 0.5×10^{-3} g mL⁻¹, 0.75×10^{-3} g mL⁻¹, 1.0×10^{-3} g mL⁻¹, and 2.0×10^{-3} g mL⁻¹). All coatings contained sorbitol as a plasticizer at the concentration of 0.004 g g⁻¹.

Mangoes treatment and shelf-life analysis

Coating solutions were prepared by dissolving 0.015 g mL⁻¹ or 0.03 g mL⁻¹ Policaju in distilled water under agitation using a magnetic stirrer for 24 h at room temperature (25°C). Subsequently, sorbitol as a plasticizer and Tween 80 were added to the Policaju solution in concentrations of 0.004 g g⁻¹ and between 0.2×10^{-3} g mL⁻¹, respectively.

Washed mangoes were dipped into a 0.5 vol. % sodium hypochlorite solution for 3 min, washed twice with distilled water and left to dry. After drying, they were kept at room temperature (25°C, close to the temperature of the wettability tests) and at the relative humidity (RH) of 66.6 % until coating application.

Mangoes were arranged into five groups according to the applied coatings: 0.015 g mL⁻¹ of Policaju (P1.5%), 0.03 g mL⁻¹ of Policaju (P3.0%), 0.015 g mL⁻¹ of Policaju with Tween 80 (P1.5%tw), 0.03 g mL⁻¹ of Policaju with Tween 80 (P3.0%tw), and the control group without coating. All coatings contained sorbitol as a plasticizer at the concentration of 0.004 g g⁻¹. Each group was dipped into the corresponding treatment solution for 2 min, the residual coating being allowed to drip off.

The mangoes were randomly divided into five groups of twelve mangoes each and they were stored at 4°C and 82 % RH for 28 days. On the 1st, 7th, 15th, and 28th day of storage, three mango samples were peeled off and cut lengthwise to remove the stones. The juice samples were squeezed from the two slices of each mango and collected in sterilized jars in aseptic conditions. Afterwards, the juice was centrifuged at 402 g for 5 min and the flesh total soluble solids (TSS) were determined on the supernatant using a refractometer (Atago Automatic – Master T, Japan). For pH determination, mango flesh was triturated and gauged with a potentiometer (Analyses pH 300 M, Brazil).

The mass loss was evaluated with a semi-precision balance (B-TEC-500, Brazil); all mangoes were indi-

vidually weighed at the beginning of the study and during the storage time. The mass loss was expressed as

$$W_a = \Delta W = \frac{m_i - m_t}{m_i} 100 \% \quad (7)$$

where m_i is the initial mass and m_t is the mass at time t . Each physico-chemical analysis was performed in three replicates.

All data for the variables were analyzed and compared using ANOVA (for W_a , W_c , W_s , mass loss, TSS) and the Tukey test ($p = 0.05$) (for pH) (SigmaStat, trial version, USA) to determine the significance of differences found between the treatments (corresponding to the five groups described here). Regression analysis used for determination of the surface and critical surface tension was performed using SigmaStat (USA).

Results and discussion

The mangoes' skin dispersive component ($(27.57 \pm 0.01) \text{ mN m}^{-1}$) is higher than the polar component ($(1.47 \pm 0.01) \text{ mN m}^{-1}$), which shows the ability of this fruit's surface to participate in non-polar interactions; the surface tension of mangoes was $(29.04 \pm 0.02) \text{ mN m}^{-1}$. The obtained value of the mangoes' critical surface tension was $(22.7 \pm 0.02) \text{ mN m}^{-1}$, allowing to conclude that the mangoes have a low-energy surface (i.e., below 100 mN m^{-1}) and that the Zisman method is therefore applicable. On the other hand, values of critical surface tension must be lower than those of the surface tension (Dann, 1970), which holds true for all mangoes used in this study.

The wettability of mangoes' skin was studied determining the values of the work of adhesion (W_a), work of cohesion (W_c), and the spreading coefficient (W_s). The presence of Tween 80 decreases the values of W_a and W_c (Fig. 1) and allows a better (higher) value of W_s to be achieved (Fig. 2). The addition of Tween 80 to the solution decreased the cohesion forces substantially, as expressed by W_c (Fig. 1), with a statistically significant difference ($p < 0.05$). Tween 80 reduces the surface tension of the liquid and increases W_s , improving thus the compatibility of the solution and the fruit's skin surface. Other authors show the ability of Tween 80 to decrease W_c in the fruits improving the wettability of the solutions (Ribeiro et al., 2007). Fig. 2 shows that with the increase of Tween 80 concentration, the value of W_s increases as well reaching an optimal value at the Tween 80 concentration of $2.0 \times 10^{-3} \text{ g mL}^{-1}$, both with Policaaju concentrations of 0.015 g mL^{-1} and 0.03 g mL^{-1} . Similar findings were reported by Carneiro-da-Cunha et al. (2009) using the Tween 80 concentration of $1.0 \times 10^{-3} \text{ g mL}^{-1}$. In our work, a statistically significant difference ($p < 0.05$) was also found between these Policaaju concentrations and values of W_s obtained in the absence of Tween 80.

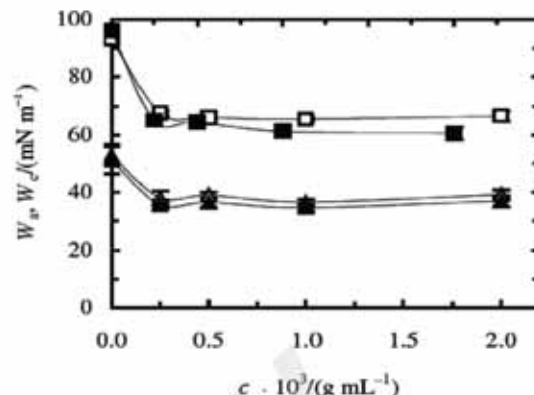


Fig. 1. Values of the work of adhesion (W_a) and work of cohesion (W_c) of Policaaju-based coatings applied on mangoes; Policaaju concentrations of 0.015 g mL^{-1} and 0.03 g mL^{-1} and different concentrations (c) of Tween 80. Key: ($\square$) W_c P1.5%tw, ($\blacksquare$) W_c P3.0%tw, ($\triangle$) W_a P1.5%tw and ($\blacktriangle$) W_a P3.0%tw. Each data point is an average of 10 experiments; error bars show standard deviation.

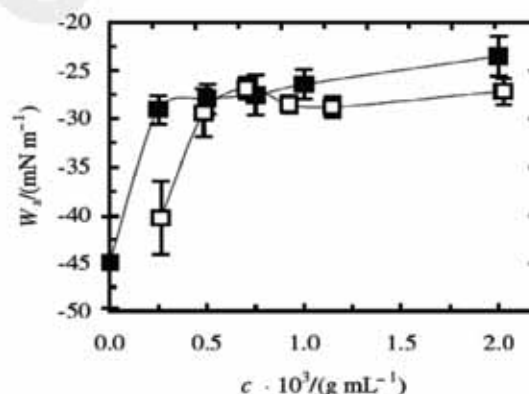


Fig. 2. Values of the spreading coefficient (W_s) of Policaaju-based coatings applied on mangoes; Policaaju concentrations of 0.015 g mL^{-1} and 0.03 g mL^{-1} and different concentrations (c) of Tween 80. Key: ($\square$) W_s P1.5%tw and ($\blacksquare$) W_s P3.0%tw. Each data point is an average of 10 experiments; error bars show standard deviation.

Four solutions were chosen for further application on mangoes' skin and for the study of the effect of Policaaju coatings on mango shelf-life. The solutions were prepared with Policaaju concentrations of 0.015 g mL^{-1} and 0.03 g mL^{-1} , both without and with $0.5 \times 10^{-3} \text{ g mL}^{-1}$ Tween 80. This concentration of Tween 80 was selected because no statistically significant difference was observed between the values of W_s for coatings with the Policaaju concentration of 0.015 g mL^{-1} containing $0.5 \times 10^{-3} \text{ g mL}^{-1}$ or more of Tween 80. For coatings with the Policaaju concentration of 0.03 g mL^{-1} , the optimal value of Tween 80 concentration was found to be $2.0 \times 10^{-3} \text{ g mL}^{-1}$,

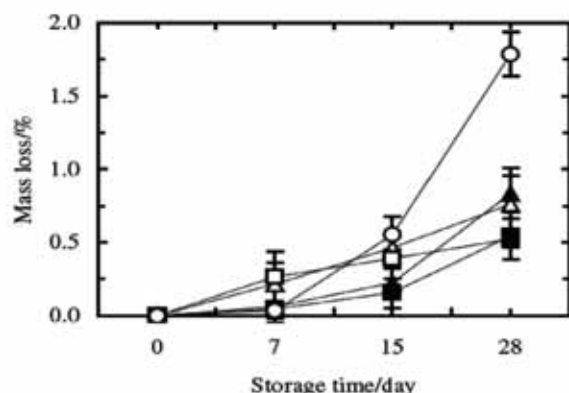


Fig. 3. Mass loss of “Tommy Atkins” mangoes treated with the following coatings: (○) control, (△) P1.5%, (▲) P1.5%tw, (□) P3.0%, and (■) P3.0%tw. Each data point is an average of 3 experiments; error bars show standard deviation.

corresponding to the W_s value of (-23.48 ± 2.09) mN m⁻¹. Though being statistically different from the W_s value obtained for the Tween 80 concentration of 0.5×10^{-3} g mL⁻¹ (-27.92 ± 1.55) mN m⁻¹, the gain in W_s does not justify a four-fold increase in the concentration of Tween 80. Thereby, the Tween 80 concentration of 0.5×10^{-3} g mL⁻¹ was chosen for both Policaaju solutions (0.015 g mL⁻¹ and 0.03 g mL⁻¹) thus reducing the cost of the coating. Coatings with lower values of W_s (i.e., those without Tween 80) were also tested on mangoes to evaluate the influence of a decrease of approximately 30 % of the W_s value on the shelf-life of the coated mangoes.

Physico-chemical analysis

Change in the mass of the coated fruit has to be monitored during the storage time to determine how effective the coating is as a moisture barrier. It can be considered that mass loss corresponds almost exclusively to water loss since other components that can be lost, such as aromas or flavors, and gaseous products of respiration, are practically undetectable in terms of mass (Olivas & Barbosa-Cánovas, 2005). Fig. 3 shows that on the 28th day of storage there are statistically significant differences ($p < 0.05$) between the mangoes without coating (control group) and the mangoes with coating. The mangoes with coating presented lower mass loss in comparison with the control group and the difference ranged between 53.2 % and 70.6 %. The best value in terms of mass loss reduction was obtained with the coating containing 0.03 g mL⁻¹ Policaaju. These differences can be related to the water vapor permeability of the Policaaju coating which decreases the water loss of the mango and, consequently, the mass loss. Similar results were obtained by Sothornvit and Rodsamran (2008), showing that

a mango film applied on the whole fruit reduces its mass loss significantly. Assis and Leoni (2003) showed that the mass loss of apples was reduced by 10 % when a chitosan-based coating was used. Furthermore, Ribeiro et al. (2007) presented good results using starch- and carrageenan-based coatings on strawberries and Dang et al. (2008) showed that the mass loss in mangoes covered with a carnauba-based coating was reduced compared with the control group and other coatings.

Differences between the coatings with and without Tween 80 can also be observed in Fig. 3. Coatings with Tween 80 showed a lower mass loss of coated mangoes until the 15th day of storage. However, such difference becomes not statistically significant on the 28th day of storage. As explained by Carneiro-da-Cunha et al. (2009), it is expected that the presence of Tween 80 lowers the WVP of the films, which was observed in the present work.

It is also worthwhile to notice that from the 15th day of storage onwards, the concentration of Policaaju seems to be determinant for the observed mass loss, which is higher for 0.015 g mL⁻¹ Policaaju films than for 0.03 g mL⁻¹ Policaaju films.

Total soluble solids (TSS) are used as an indicator of total sugar content in fruits providing information about the fruit maturation state. TSS is formed by water-soluble compounds of substances like sugars, acids, vitamin C, and some pectins (Oliveira et al., 1999). In the present work, no significant differences ($p > 0.05$) of the obtained TSS values, ranging between 11.00° Brix and 12.66° Brix, were observed indicating that the coating had no effect on this parameter. These values are in agreement with Brunini et al. (2002) for “Tommy Atkins” mangoes, where the TSS values were also found to be constant during the storage time for all treatments considered. Chien et al. (2007) presented similar results, without variation of TSS, when chitosan-based coatings were used to extend the shelf-life of mangoes. Also Ribeiro et al. (2007) showed that the content of solids in strawberries did not vary significantly during the storage. Sothornvit and Rodsamran (2008) found that the storage temperature was the only factor affecting the TSS in mangoes (*Mangifera indica* L.) during the ripening. Shivashankara et al. (2004) working with mangoes (cv. Irwin) previously exposed to high electric field treatment and then stored for 20 days and 30 days at 5 °C, did not find changes in TSS and concluded that mangoes of cv. Irwin are more suitable for low temperature storage and can be successfully stored for up to 20 days at 5 °C without any significant losses in the functional properties and quality attributes.

According to Olivas and Barbosa-Cánovas (2005), water content and water loss in the fruits during the storage should always be considered for the interpretation of soluble solids values. Water loss causes an apparent increase of the concentration of soluble solids

Table 1. pH of “Tommy Atkins” mangoes depending on storage time at 4 °C

Storage time/days	pH				
	Control	P1.5%	P1.5 %tw	P3.0%	P3.0 %tw
1	4.92 ± 0.36 ^a	5.02 ± 0.02 ^a	4.76 ± 0.22 ^a	5.06 ± 0.15 ^a	4.66 ± 0.18 ^a
7	4.93 ± 0.19 ^a	5.10 ± 0.10 ^a	5.11 ± 0.18 ^a	4.89 ± 0.25 ^a	4.62 ± 0.21 ^a
15	5.31 ± 0.39 ^a	5.28 ± 0.15 ^a	5.11 ± 0.04 ^a	4.99 ± 0.41 ^a	4.74 ± 0.31 ^a
28	5.11 ± 0.14 ^a	5.22 ± 0.26 ^a	5.17 ± 0.04 ^a	5.04 ± 0.02 ^a	5.23 ± 0.41 ^a

a) Equal superscript letters indicate the absence of statistically significant differences (Tukey test $p < 0.05$).

that may be incorrectly interpreted as a true change in the amount of sugar present in the fruits. Since the mangoes without Policaju-based coatings (control group) showed a higher mass loss, consequently, higher soluble solids concentration occurred in them. As the TSS values were found to be equal for all four treatments and the control group (data not shown), it can be concluded that higher consumption of the previously cited components occurred in the uncoated mangoes during the ripening.

Usually during the storage, an increase of pH occurs as a consequence of the fruits' ripening (Antunes et al., 2003). In general, food decomposition processes caused by hydrolysis, oxidation, or fermentation modify almost always the concentration of hydrogen ion in the food (Oliveira et al., 1999). Therefore, pH is an important parameter in the fruit ripening evaluation. The final organic acid content of the fruit is determined by the net balance of acid synthesis, degradation, utilization and compartmentalization (Müller et al., 1996). Both the citric and the malic acids are the major organic acids present in mangoes and their content decreases during the ripening (Medlicott & Thompson, 1985; Selvaraj et al., 1989; Chen et al., 2009).

Despite the statement above, pH did not change (no statistically significant difference was observed) during the experimental time (Table 1) in all tested groups of mangoes.

The content decrease of O₂ and the consequent increase of CO₂ caused by modified atmosphere decrease the loss of acidity during the storage due to the reduction of enzymatic activity related to respiratory metabolism, increasing the pH of fruits under lower relative humidity (Lima et al., 1996). The fact that the mangoes covered with Policaju-based coatings were stored at 4 °C suggests that such low temperature induced the diminution in the activity of enzymes of the citric acid cycle (Krebs' cycle). Antunes et al. (2003) found similar results when studying the shelf-life of blackberries at the storage temperature of 2 °C. In this way, in our work, the low storage temperature (4 °C) was the cause of pH stability.

Conclusions

Mangoes skins are low-energy surfaces with the

surface tension of (29.04 ± 0.02) mN m⁻¹ (with polar and dispersive components of 1.47 mN m⁻¹ and 27.57 mN m⁻¹, respectively). Critical surface tension for mangoes is (22.7 ± 0.02) mN m⁻¹. Increasing concentrations of Tween 80 resulted in decreasing values of cohesion and adhesion coefficients, thus improving wettability.

Throughout the experiments, mangoes treated with Policaju-based coatings showed lower mass loss in all tested groups, no statistically significant variation was observed for TSS and pH.

Results show that Policaju-based coatings have a positive effect on the shelf-life of mangoes at the storage temperature of 4 °C. From the 15th day of storage onwards, the concentration of Policaju seems to be determinant for the observed mass loss, which is higher for 0.015 g mL⁻¹ Policaju films than for 0.03 g mL⁻¹ Policaju films, independently of the presence of Tween 80.

Acknowledgements. Authors Marthyna P. Souza and Bartolomeu W. S. Souza are recipients of a fellowship from the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, Brazil (Capes, Brazil), Miguel A. Cerqueira is recipient of a fellowship from the Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT, SFRH/BD/23897/2005); financial support from CAPES/Procad/1415/2007 is also gratefully acknowledged.

References

- Antunes, L. E. C., Duarte Filho, J., & Souza, C. M. (2003). Conservação pós-colheita de frutos de amoreira-preta. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 38, 413–419. DOI: 10.1590/S0100-204X2003000300011.
- Assis, O. B. G., & Leonil, A. M. (2003). Filmes comestíveis de quitosana. *Revista Biotecnologia, Ciência e Desenvolvimento*, 30, 33–38.
- Brunini, M. A., Durigan, J. F., & Oliveira, A. L. (2002). Avaliação das alterações em polpa de manga ‘Tommy-Atkins’ congeladas. *Revista Brasileira de Fruticultura*, 24, 651–653. DOI: 10.1590/S0100-29452002000300019.
- Busscher, H. J., van Pelt, A. W. J., de Boer, P., de Jong, H. P., & Arends, J. (1984). The effect of surface roughening of polymers on measured contact angles of liquids. *Colloids and Surfaces*, 9, 319–331. DOI: 10.1016/0166-6622(84)80175-4.
- 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. *Journal of Food Engineering*, 95, 379–385. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2009.05.020.

- Casariello, 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 the surface properties of tomato and carrot. *Food Hydrocolloids*, 22, 1452–1459. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2007.09.010.
- Chen, F. X., Liu, X. H., & Chen, L. S. (2009). Developmental changes in pulp organic acid concentration and activities of acid-metabolising enzymes during the fruit development of two loquat (*Eriobotrya japonica* Lindl.) cultivars differing in fruit acidity. *Food Chemistry*, 114, 657–664. DOI: 10.1016/j.foodchem.2008.10.003.
- Chien, P., Sheu, F., & Yang, F. (2007). Effects of edible chitosan coating on quality and shelf life of sliced mango fruit. *Journal of Food Engineering*, 78, 225–229. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2005.09.022.
- Dang, K. T. H., Singh, Z., & Swinny, E. E. (2008). Edible coatings influence fruit ripening, quality, and aroma biosynthesis in mango fruit. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56, 1361–1370. DOI: 10.1021/jf072208a.
- Dann, J. R. (1970). Forces involved in the adhesive process 1. Critical surface tensions of polymeric solids as determined with polar liquids. *Journal of Colloid and Interface Science*, 32, 302–319. DOI: 10.1016/0021-9797(70)90054-8.
- Durango, A. M., Soares, N. F. F., & Andrade, N. J. (2006). Microbiological evaluation of an edible antimicrobial coating on minimally processed carrots. *Food Control*, 17, 336–341. DOI: 10.1016/j.foodcont.2004.10.024.
- Gomez-Lim, M. A. (1997). Postharvest physiology. In R. E. Litz (Ed.), *The Mango: Botany, production and uses* (pp. 425–446). New York, NY, USA: CAB International.
- Jiang, Y., Li, J., & Jiang, W. (2005). Effects of chitosan coating on shelf life of cold-stored litchi fruit at ambient temperature. *LWT - Food Science and Technology*, 38, 757–761. DOI: 10.1016/j.lwt.2004.09.004.
- Kwok, D. Y., & Neumann, A. W. (1999). Contact angle measurement and contact angle interpretation. *Advances in Colloid and Interface Science*, 81, 167–249. DOI: 10.1016/S0001-8686(98)00087-6.
- Lima, C. O., Scalón, S. P. Q., & Santos, J. E. S. (1996). Qualidade de mangas (*Mangifera indica*) cv. 'Haden' embaladas com filme de PVC durante o armazenamento. *Revista Brasileira de Fruticultura*, 18, 55–63.
- Lín, D., & Zhao, Y. (2007). Innovations in the development and application of edible coatings for fresh and minimally processed fruits and vegetables. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 6, 59–75. DOI: 10.1111/j.1541-4337.2007.00018x.
- Medlicott, A. P., & Thompson, A. K. (1985). Analysis of sugars and organic acids in ripening mango fruits (*Mangifera indica* L. var. Keitt) by high performance liquid chromatography. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 36, 561–566. DOI: 10.1002/jsfa.2740360707.
- Maftoonazad, N., & Ramaswamy, H. S. (2005). Postharvest shelf-life extension of avocados using methyl cellulose-based coating. *LWT - Food Science and Technology*, 38, 617–624. DOI: 10.1016/j.lwt.2004.08.007.
- Menestrina, J. M., Iacomini, M., Jones, C., & Gorin, P. A. J. (1998). Similarity of monosaccharide, oligosaccharide and polysaccharide structure in gum of *Anacardium occidentale* L. *Phytochemistry*, 47, 714–721. DOI: 10.1016/S0031-9422(97)00666-3.
- Mitra, S. K., & Baldwin, E. A. (1997). Mango. In S. K. Mitra (Ed.), *Postharvest physiology and storage of tropical and subtropical fruit* (pp. 85–122). New York, NY, USA: CAB International.
- Monteiro, F. M. F., Silva, G. M. M., Silva, J. B. R., Porto, C. S., Carvalho, L. B., Jr., Lima Filho, J. L., Carneiro-Leão, A. M. A., Carneiro-da-Cunha, M. G., & Porto, A. L. F. (2007). Immobilization of trypsin on polysaccharide film from *Anacardium occidentale* L. and its application as cutaneous dressing. *Process Biochemistry*, 42, 884–888. DOI: 10.1016/j.procbio.2007.01.006.
- Müller, M. L., Irkens-Kiesecker, U., Rubinstein, B., & Talz, L. (1996). One the mechanism of hyperacidification in lemon. *The Journal of Biological Chemistry*, 271, 1916–1924. DOI: 10.1074/jbc.271.4.1916.
- Oliveira, G. L., & Barbosa-Cánovas, G. V. (2005). Edible coatings for fresh-cut fruits. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 45, 657–670. DOI: 10.1080/10408690490911837.
- Oliveira, M. E. B., Bastos, M. S. R., Feitosa, T., Branco, M. A. A. C., & Silva, M. G. G. (1999). Avaliação de parâmetros de qualidade físico-químicos de polpas congeladas de acerola, cajá e caju. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 19, 326–332. DOI: 10.1590/S0101-20611999000300006.
- Oms-Oliu, G., Soliva-Fortuny, R., & Martín-Belloso, O. (2008). Edible coatings with antibrowning agents to maintain sensory quality and antioxidant properties of fresh-cut pears. *Postharvest Biology and Technology*, 50, 87–94. DOI: 10.1016/j.postharvbio.2008.03.005.
- Paula, R. C. M., & Rodrigues, J. F. (1995). Composition and rheological properties of cashew tree gum, the exudate polysaccharide from *Anacardium occidentale* L. *Carbohydrate Polymers*, 26, 177–181. DOI: 10.1016/0144-8617(95)00006-S.
- Ribeiro, C., Vicente, A. A., Teixeira, J. A., & Miranda, C. (2007). Optimization of edible coating composition to retard strawberry fruit senescence. *Postharvest Biology and Technology*, 44, 63–70. DOI: 10.1016/j.postharvbio.2006.11.015.
- Rojas-Grañ, M. A., Raybaudi-Massilia, R. M., Soliva-Fortuny, R. C., Avena-Bustillos, R. J., McHugh, T. H., & Martín-Belloso, O. (2007). Apple puree-alginate edible coating as carrier of antimicrobial agents to prolong shelf-life of fresh-cut apples. *Postharvest Biology and Technology*, 45, 254–264. DOI: 10.1016/j.postharvbio.2007.01.017.
- Rulon, J., & Robert, H. (1993). Wetting of low-energy surfaces. In J. C. Berg (Ed.), *Wettability* (Surfactant Science, Vol. 49). New York, NY, USA: Marcel Dekker.
- Schirato, G. V., Monteiro, F. M. F., Silva, F. O., Lima-Filho, J. L., Carneiro-Leão, A. M. A., & Porto, A. L. F. (2006). O polissacarídeo do *Anacardium occidentale* L. na fase inflamatória do processo cicatricial de lesões cutâneas. *Ciência Rural*, 36, 149–154. DOI: 10.1590/S0103-84782006000100022.
- Selvaraj, Y., Kumar, R., & Pal, D. K. (1989). Changes in sugars, organic acids, amino acids, lipid constituents and aroma characteristics of ripening mango (*Mangifera indica* L.) fruit. *Journal of Food Science and Technology*, 26, 308–313.
- Shivashankara, K. S., Isobe, S., Al-Haq, M. I., Takenaka, M., & Shiina, T. (2004). Fruit antioxidant activity, ascorbic acid, total phenol, quercetin, and carotene of Irwin mango fruits stored at low temperature after high electric field pretreatment. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 1281–1286. DOI: 10.1021/jf030243l.
- Song, B., & Springer, J. (1996). Determination of interfacial tension from the profile of a pendant drop using computer-aided image processing: 1. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, 184, 64–76. DOI: 10.1006/jcis.1996.0597.
- Sothornvit, R., & Rodsamran, P. (2008). Effect of a mango film on quality of whole and minimally processed mangoes. *Postharvest Biology and Technology*, 47, 407–415. DOI: 10.1016/j.postharvbio.2007.08.005.
- Zisman, W. A. (1964). Contact angle, wettability and adhesion. In F. M. Fowkes (Ed.), *Advances in chemistry* (Vol. 43, pp. 1–51). Washington, DC, USA: American Chemical Society.

CONCLUSÃO

- Foi possível otimizar a extração do polissacarídeo da goma do cajueiro (*Anacardium occidentale* L.).
- As propriedades (capacidade molhante, opacidade, permeabilidade ao vapor de água, força de tensão e elongação) dos revestimentos a base de Policaju podem ser afetadas pelas concentrações do polissacarídeo e do Tween 80, sendo o último o fator mais significativo. Os filmes com concentrações inferiores a 1,5% (p/v) de Policaju mostraram-se quebradiços e entre os diferentes plastificantes testados (sorbitol, glicerol e polietilenoglicol) o sorbitol, na concentração de 0,4% (p/v), promoveu uma maior flexibilidade aos filmes de Policaju com 1,5 e 3,0% (p/v) tanto na presença quanto na ausência de Tween 80.
- O modelo multifatorial desenvolvido mostrou-se eficiente permitindo a otimização dos revestimentos.
- Ao longo dos experimentos (28 dias) as mangas revestidas apresentaram menor perda de massa em todos os grupos testados e não foram observadas variações para os teores de sólidos solúveis totais e pH. Dentre as coberturas estudadas, aquelas contendo 3,0% de Policaju independente da presença de Tween 80 foram as que se mostraram mais eficientes na preservação das características físico-químicas das mangas ‘Tommy atkins’.