



LAURA FONSECA FERREIRA

**DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTOS
BIOPOLIMÉRICOS DE AMIDO E DE QUITOSANA
PARA GRÃOS DE CAFÉ CRU**

LAVRAS – MG

2017

LAURA FONSECA FERREIRA

**DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTOS BIOPOLIMÉRICOS DE
AMIDO E DE QUITOSANA PARA GRÃOS DE CAFÉ CRU**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais, na área de concentração em Produtos e Nanoprodutos Alimentícios para a obtenção do título de Mestre.

Profa. Dra. Marali Vilela Dias

Orientadora

Profa. Dra. Luisa Pereira Figueiredo

Dra Maria Alice Martins

Coorientadoras

Lavras – MG

2017

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

Ferreira, Laura Fonseca.

Desenvolvimento de revestimentos biopoliméricos de amido e de quitosana para grãos de café cru / Laura Fonseca Ferreira. - 2017.

79 p.

Orientador(a): Marali Vilela Dias.

Coorientador(a): Luísa Pereira Figueiredo, Maria Alice Martins.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Lavras, 2017.

Bibliografia.

1. Biomateriais. 2. Nanotecnologia. 3. Conservação de café. I. Dias, Marali Vilela. II. Figueiredo, Luisa Pereira. III. Martins, Maria Alice. IV. Título.

LAURA FONSECA FERREIRA

**DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTOS BIOPOLIMÉRICOS DE
AMIDO E DE QUITOSANA PARA GRÃOS DE CAFÉ CRU
DEVELOPMENT OF STARCH AND CHITOSAN BIOPOLYMERIC
COATINGS FOR GREEN COFFEE**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais, na área de concentração em Produtos e Nanoprodutos Alimentícios para a obtenção do título de Mestre.

Aprovada em 20 de março de 2017

Dra. Marali Vilela Dias, UFLA

Dr. Diego Alvarenga Botrel, UFLA

Dr. Cassiano Rodrigues, UFV

Dra. Marali Vilela Dias

Orientadora

Dra. Luísa Pereira Figueiredo

Dra. Maria Alice Martins

Coorientadoras

Lavras – MG

2017

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Lavras, especialmente ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Biomateriais e ao Departamento de Ciência dos Alimentos.

Às orientadoras, Marali Vilela Dias, pela orientação, paciência e disposição para ajudar, Luísa Pereira Figueiredo, pelos conhecimentos transmitidos e pelo apoio durante a realização deste trabalho e à Maria Alice Martins, pelo apoio durante a realização das análises na Embrapa Instrumentação-São Carlos.

A CAPES e a Embrapa, pela concessão da bolsa.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais, pelos ensinamentos transmitidos.

Aos membros da banca examinadora, Cassiano Rodrigues de Oliveira e Diego Alvarenga Botrel, por gentilmente aceitarem o convite e pela contribuição a este trabalho.

Ao Laboratório de Pós-colheita de Café por ceder o café e equipamentos para a realização deste projeto, à Giselle pelo apoio durante as análises dos grãos de café e pelos conhecimentos transmitidos e à Joyce por estar sempre à disposição para ajudar.

Ao Laboratório de Ultraestruturas e Microscopia Eletrônica, em especial ao professor Eduardo Alves, à Aline e à Elisa.

A todos os colegas do Laboratório de Embalagens pela amizade e apoio, durante a realização deste projeto e, em especial, ao Lucas, pela grande ajuda durante a realização das análises.

Ao Cesar, à Júlia e à Patrícia, pela amizade, pelo apoio e por sempre estar à disposição para ajudar.

A todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

Meu sincero agradecimento, muito obrigada!

RESUMO

O armazenamento dos grãos de café cru é um ponto importante no processamento do café, pois, nessa etapa, deve-se preservar o café com todas as características de qualidade, durante períodos de até 1 ano, garantindo estoque competitivo no período entressafras. Objetivou-se com este trabalho desenvolver revestimentos poliméricos para grãos de café cru como uma alternativa para prolongar a preservação de qualidade. O experimento foi dividido em duas etapas. Na primeira, objetivou-se encontrar o tratamento que menos modificasse as características de teor de água e cor dos grãos de café cru e também qualidade sensorial da bebida. Nessa etapa, foram testados os biopolímeros amido e quitosana, o tempo de pré-secagem em estufa a 100 °C (1 e 3 horas) e o número de imersões dos grãos de café nas suspensões poliméricas (1 e 2). Na segunda etapa, usaram-se diferentes energias de agitação ultrassônica para incorporação do α -tocoferol (TOC) nas suspensões poliméricas e avaliou-se o tamanho de partícula e índice de polidispersividade (IPD) nessas suspensões. A ação antioxidante, hidrofobicidade e energia de superfície também foram avaliadas nos filmes obtidos a partir das suspensões poliméricas. Posteriormente, foram avaliados a permeabilidade ao vapor de água (PVA) e as características mecânicas de filmes de quitosana incorporados com α -tocoferol e argila bentonita (BNT). Como resultados da primeira etapa, o tratamento com amido, três horas de pré-secagem e uma imersão dos grãos foi o que apresentou melhor desempenho. Ambos os biopolímeros amido e de quitosana se mostraram adequados para a aplicação, uma vez que não alteraram as características sensoriais da bebida. As suspensões poliméricas de TOC com amido e com quitosana apresentaram tamanho de partículas médio de 255 nm e 462 nm, respectivamente e apresentaram boa estabilidade em relação ao IPD. As energias superficiais dos biopolímeros não apresentaram estatisticamente diferença significativa ($p < 0,05$) entre si e a energia superficial dos grãos de café cru também não diferiu da energia superficial dos biopolímeros, o que indica boa interação entre as suspensões poliméricas e os grãos de café durante a aplicação do revestimento. O tratamento com maior efeito antioxidante foi o composto de quitosana e TOC obtido com energia de agitação de 960 J.mL^{-1} , apresentando 50,3% de ação antioxidante. A incorporação de BNT no filme selecionado, diminuiu a PVA e a deformação na punctura, recomendando-se o uso desse tratamento para revestir grãos de café cru pela ação antioxidante, com uma menor permeabilidade ao vapor de água.

Palavras-chave: Conservação; α -Tocoferol; Argila bentonita; Qualidade; Café beneficiado.

ABSTRACT

The storage of green coffee is an important item for coffee processing, given that, in this stage, the coffee must be preserved with all its quality characteristics until 1 year, guaranteeing a competitive stock in the interim harvest period. With this work, we aimed at developing polymeric coatings for green coffee as an alternative to prolonging the preservation of its quality. The experiment was divided into two stages. The first had the objective of finding the treatment that least modified that characteristics of water content and color of the raw coffee grains as well as the sensorial quality of the beverage. In this stage, starch and chitosan biopolymers were tested in pre-drying time in oven at 100°C of 1 or 3 hours, and number of immersions of the green coffee in the polymeric suspensions of 1 or 2. In the second stage, different ultrasonic agitation energies were used for incorporating α -tocopherol (TOC) in the polymeric suspensions, evaluating particle size and the polydispersity index (PDI) of these suspensions. The antioxidant action, hydrophobicity and surface energy were also evaluated in the films obtained from the polymeric suspensions. Posteriorly, water vapor permeability (WVP) and the mechanical characteristics of the chitosan films incorporated with α -tocopherol and bentonite clay (BNT) were evaluated. As a result of the first stage, the starch film with 3 hours of pre-drying and one immersion of the grains presented the best performance. Both biopolymers were adequate for application, given that they did not modify the sensorial characteristics of the beverage. The TOC polymeric suspensions with starch and chitosan presented average particle sizes of 255 nm and 462 nm, respectively, and presented good stability in relation to the PDI. The surface energies of the biopolymers presented no significant difference ($p < 0.05$) between each other. The surface energy of the grains also presented no difference from the energy of the surface of the biopolymers, which indicated good interaction between the polymeric suspensions and coffee grain during the application of the coating. The treatment with the greatest antioxidant effect was the chitosan composite and TOC obtained with agitation energy of 960 J.mL⁻¹, presenting 50.3% of antioxidant action. The incorporation of BNT to the selected film decreased WVP and the deformation at the puncture. We recommend the use of this treatment to coat green coffee by antioxidant activity and a lower water vapor permeability.

Keywords: Conservation; α -tocopherol; bentonite clay; quality; processed coffee.

SUMÁRIO

	PRIMEIRA PARTE	7
1	INTRODUÇÃO.....	7
2	REFERENCIAL TEÓRICO	8
2.1	Café	8
2.2	Armazenamento de Grãos de Café Cru	9
2.3	Biopolímeros e revestimentos	11
2.3.1	Quitosana.....	12
2.3.2	Amido	14
2.4	Nanotecnologia e nanopartícula.....	16
2.4.1	Argila Bentonita	17
2.5	α-Tocoferol.....	20
3.8	Propriedades dos revestimentos visando a conservação dos grãos de café cru	21
	REFERÊNCIAS.....	22
	SEGUNDA PARTE – ARTIGOS.....	30
	ARTIGO 1 - ESTUDO DOS EFEITOS DA APLICAÇÃO DE REVESTIMENTOS BIOPOLIMÉRICOS DE AMIDO E DE QUITOSANA PARA GRÃOS DE CAFÉ CRU ESPECIAL QUANTO AS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E SENSORIAIS.....	30
	ARTIGO 2 - INCORPORAÇÃO DE α-TOCOFEROL E ARGILA BENTONITA EM SUSPENSÕES POLIMÉRICAS PARA REVESTIMENTO DE GRÃOS DE CAFÉ CRU.....	54

PRIMEIRA PARTE

1 INTRODUÇÃO

O café é um produto sazonal, portanto, para se ter fornecimento de café, durante todo o ano, é necessário fazer seu armazenamento no período entressafras. Além disso, é um dos poucos produtos agrícolas em que o valor de venda é altamente baseado em parâmetros de qualidade, podendo ter um aumento de preço significativo para cafés especiais em relação ao café commodity (RIBEIRO et al., 2011).

Portanto, o armazenamento é um ponto importante para o processamento do café, pois, nessa etapa, deve-se preservar todas as características de qualidade do café, para não se perder valor comercial.

A melhoria das condições de armazenamento dos grãos de café cru vem sendo tema de inúmeras pesquisas com o objetivo de preservar a qualidade por tempos prolongados.

Estudos comprovaram que, quando a casca e o pergaminho presentes no fruto de café pré-processado são mantidos durante o armazenamento, eles atuam como agentes protetores contra variações ambientais, tornando os grãos menos sujeitos à deterioração, quando comparados ao café beneficiado, sem casca e sem pergaminho. Porém, o armazenamento do café com casaca ou com o pergaminho não é um procedimento usualmente adotado para a comercialização em cooperativas e armazéns, em função do grande aumento do volume no acondicionamento (AFONSO JÚNIOR; CORRÊA, 2003; BOREM et al., 2008).

O uso de revestimentos comestíveis para alimentos é frequentemente utilizado na conservação. Os revestimentos são coberturas muito finas, quase imperceptíveis, de biopolímeros comestíveis depositadas nos alimentos que atuam principalmente como barreira a gases e vapor de água, modificando a atmosfera

interna dos alimentos, reduzindo o processo de deterioração e conservando as características iniciais do alimento, por período de tempo maior (ASSIS; BRITO, 2011).

Com isso, objetivou-se, neste trabalho, desenvolver revestimentos de quitosana e de amido para grãos de café cru especial como uma alternativa para garantir a conservação dos grãos durante o armazenamento e transporte.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Café

O café é um produto muito importante no agronegócio global, pois é uma das bebidas mais consumidas no mundo (TOCI et al., 2013).

No mercado consumidor de café, a demanda está crescendo para bebidas de qualidade com diferentes origens e métodos de preparo (BORÉM et al., 2013).

Para produzir café especial, é essencial o cuidado durante os procedimentos de colheita e pós-colheita, tais como processamento, secagem e armazenamento. Além disso, durante a torração do café, ocorre uma série de reações químicas responsáveis pela formação do sabor e aroma, que são os principais atributos de qualidade, a partir dos precursores encontrados nos grãos crus. A formação e presença desses precursores em grãos de café dependem de fatores genéticos, ambientais e tecnológicas (KREUML et al., 2013).

O Brasil é um grande exportador de café cru, porém internacionalmente ainda é conhecido como fornecedor de cafés comuns, de baixo preço e baixa qualidade. A perda de qualidade durante o período de armazenamento e exportação é um dos responsáveis pela desvalorização do preço do café (RIBEIRO et al., 2011).

No Brasil, o café cru é tradicionalmente exportado e armazenado em sacos de juta, em razão do o baixo custo desse material. Porém, uma desvantagem dessa

embalagem é a alta permeabilidade ao vapor de água e oxigênio, permitindo rápida deterioração da qualidade dos grãos de café, quando armazenados em local sem controle do ar ambiente (RIBEIRO et al., 2011).

Outra embalagem frequentemente utilizada são os *big bags* de polietileno com capacidade de 1.200 Kg ou invólucros com capacidade de 21,6 toneladas para contêiner, em decorrência da facilidade de se adaptar ao manuseio mecanizado, o que diminui a necessidade de mão de obra (BORÉM et al., 2013). Porém, a alta capacidade dos *big bags* pode danificar os grãos, causando defeitos que aceleram a perda de qualidade do café.

2.2 Armazenamento de Grãos de Café Cru

O consumo de café ocorre em grande escala durante o ano todo. No entanto, a produção de café é sazonal. Sendo assim, é necessário o armazenamento em longo prazo, de forma que o fornecimento de café dure o ano todo. Para que melhores preços sejam alcançados, o armazenamento do café deve preservar sua integridade com todas as suas características de qualidade, o maior tempo possível (ISMAIL; ANUAR; SHAMSUDIN, 2013).

Bucheli et al. (1998) relataram a importância da secagem de forma eficiente para garantir um teor de água entre 10-12% dos grãos antes do processo de armazenamento. Além disso, o teor de água durante o armazenamento não deve ser superior a 14,5%, inibindo o crescimento de bolor, que gera a deterioração da qualidade. Os autores recomendam o armazenamento dos grãos a baixa temperatura e baixa umidade relativa. A alta umidade também pode interferir na cor dos grãos. Estudos mostram que temperatura e umidade relativa a níveis mais elevados ocasionam perda de cor mais acentuada (ABREU et al., 2015; VILELA; CHANDRA; OLIVEIRA, 2000).

A incidência de luz nos grãos de café cru também causa alterações na cor. Lopes et al. (2000) observaram que a presença de luz branca e luz transmitida nos

comprimentos de onda na faixa do violeta-azul causaram alteração da cor dos grãos, fazendo com que estes escurecessem e piorassem a aparência.

Outro fator que causa queda da qualidade do café durante o armazenamento é a hidrólise de lipídeos, liberando ácidos graxos livres. A hidrólise do material graxo inicia-se antes da hidrólise de carboidratos ou proteínas, o que pode ser um indicativo de deterioração dos grãos (CORADI; BORÉM; OLIVEIRA, 2008; JORDÃO et al., 1974). Além disso, Jham et al. (2001) relataram que a oxidação de lipídeos produz um sabor estranho no final de um ano de armazenamento, levando a uma perda de qualidade.

A má estruturação das membranas dos grãos de café ou sua danificação por insetos, microrganismos, maquinários ou também longos períodos de armazenamento, em razão da atividade metabólica dos grãos, podem causar a desorganização das membranas celulares e, conseqüentemente, a perda de constituintes dos grãos, o que causa a perda da qualidade da bebida (MALTA; PEREIRA; CHAGAS, 2005; PRETE, 1992).

Uma forma de reduzir a atividade metabólica dos grãos é diminuindo a respiração celular (RIBEIRO et al., 2011). Estudos realizados utilizando embalagens alternativas às tradicionais (sacos de juta e *big bags*) têm apresentado embalagens com atmosfera artificial que diminuem a concentração de oxigênio, diminuindo, assim, a respiração celular, melhorando de forma significativa a preservação da qualidade por tempo prolongado.

Ribeiro et al. (2011) estudaram o armazenamento de grãos de café cru especial em *big bags* herméticos revestidos com lona de 2 camadas polietileno de alta densidade e uma camada de policloreto de polivinila, com e sem injeção de CO₂ e sacos de juta revestidos com sacos GrainPro® (material também hermético). Todos os tratamentos se apresentaram mais eficientes para a preservação da qualidade que o tratamento saco de juta tradicional, porém todos

os tratamentos apresentam queda da qualidade no final de doze meses de armazenamento.

Borém et al. (2008), estudaram tipos de acondicionamentos para dois lotes de café cereja descascado, sendo um em pergaminho e o outro beneficiado. Os acondicionamentos foram feitos em sacos de náilon (poliamida), sacos de náilon com 40% CO₂, embalagens laminadas a vácuo, sacos de juta e sacos de juta com casca de café moída. As embalagens de sacos de náilon, sacos de náilon com 40% de CO₂ e sacos aluminizados a vácuo, apresentaram maior capacidade de preservar a qualidade da bebida. Já cafês acondicionados nos sacos de juta e sacos de juta com casca de café picada apresentaram queda da qualidade do café. Além disso, os cafês com pergaminho armazenados em saco de juta e saco de juta com casca de café moída inibiram alteração da qualidade, mostrando ser uma alternativa eficiente, quando utilizadas embalagens com alta permeabilidade.

2.3 Biopolímeros e revestimentos

Biopolímeros são polímeros derivados caracteristicamente de fontes renováveis (FERFERA-HARRAR; DAIRI, 2014). Diversas pesquisas vêm sendo realizadas para desenvolver e aplicar biopolímeros obtidos de *commodities* agrícolas e de resíduos de produtos alimentícios, em uma variedade de produtos, tais como: medicamentos, tintas, produtos alimentícios e materiais de embalagem (CRUZ-ROMERO et al., 2013; DELEZUK et al., 2017; FRINDY et al., 2016; HU; HUANG, 2013). Esse interesse foi intensificado, em decorrência das preocupações sobre recursos limitados da reserva de combustível fóssil e o impacto ambiental causado pelo descarte inadequado destes, sendo uma alternativa inovadora para polímeros à base de petróleo, em razão de, em sua maioria, apresentar propriedades de biodegradabilidade, biocompatibilidade, comestibilidade e baixo custo (ELSABEE; ABDU, 2013).

Os revestimentos são coberturas de biopolímeros comestíveis depositadas na superfície dos alimentos. Estes atuam, principalmente, como barreira a gases e ao vapor de água, modificando a atmosfera interna dos alimentos, reduzindo o processo de deterioração e conservando as características iniciais do alimento por período de tempo maior (ASSIS; BRITO, 2011).

Biopolímeros para revestimento podem ser amidos, derivados de celulose, quitosana ou quitina, gomas, proteínas (animal ou vegetal) e lipídeos. Para manter a qualidade dos alimentos de forma eficiente, é necessário selecionar os materiais adequados para o revestimento, tais como, boa aderência do polímero à superfície do alimento revestido, ausência de sabor e odor, boa aparência, adequação às necessidades de conservação do alimento (SOUZA et al., 2013).

Além disso, esses revestimentos podem, por si só, agir como aditivos ou como transportadores de aditivos para o alimento acondicionado como, por exemplo, desempenhando ação antioxidante, antimicrobiana, aromatizante ou nutracêuticos (ELSABEE; ABDU, 2013).

2.3.1 Quitosana

A quitosana é um polissacarídeo catiônico derivado da quitina. A quitina é encontrada no exoesqueleto de crustáceos e insetos, nas paredes celulares dos fungos e em outros materiais biológicos. A estrutura da quitina, poli (β - (1-4) -2-acetamido-D-glucose), é parecida com a celulose, exceto que um grupo hidroxilo secundário no segundo átomo de carbono da unidade de hexose é substituído por um grupo acetamida (CH_3CONH_2) (ELSABEE; ABDU, 2013; LI et al., 2010).

Quitosana é obtida, através da desacetilação da quitina em meios alcalinos, formando o copolímero β -(1-4)-2-acetamido-D-glicose e β -(1-4)-2-amino-D-glicose com o último geralmente superior a 60%. A desacetilação da quitina consiste na perda de grupos acetilas (COCH_3) resultando em grupos amino livres ($-\text{NH}_2$). Tais grupamentos podem adquirir uma carga positiva em presença

de soluções ácidas ($-\text{NH}^{+3}$) fazendo com que a quitosana seja solúvel em soluções de ácidos acético, cítrico, ascórbico, láctico, málico, oxálico, succínico, adípico e propiónicos (ELSABEE; ABDU, 2013; PARK; PARK; KIM, 2015; ZHONG; SONG; LI, 2011). Descreve-se a quitosana em termos de grau de desacetilação e massa molecular média (ELSABEE; ABDU, 2013).

A quitina é obtida, comercialmente, a partir de cascas de caranguejo e camarão descartadas pelas indústrias de conservas. A produção de quitosana é economicamente viável, especialmente se inclui a recuperação de carotenóides. Elas contêm quantidades consideráveis de astaxantina, um carotenóide que é comercializado como um aditivo alimentar para peixes, especialmente para o salmão (KUMAR, 2000).

Para produzir 1 kg de quitosana 70% desacetilada a partir de cascas de camarão, são necessários 6,3 kg de HCl, 1,8 kg de NaOH, 0,5 t de água para o processamento e 0,9 t água de arrefecimento. Itens importantes para estimar o custo de produção incluem também transporte, que varia, dependendo do trabalho e localização (KUMAR, 2000). No Brasil, o preço comercial da quitosana gira em torno de R\$170/kg (Tabela de preços Polymar).

Sua importância reside nas suas propriedades antimicrobianas, em conjunto com suas propriedades catiônica e formação de película (ELSABEE; ABDU, 2013). Além disso, possui propriedades físico-químicas particulares, como, curto tempo de biodegradabilidade, biocompatível, ausência de toxicidade, alta capacidade de barreira de vapor de água. Assim, a quitosana tem um potencial real para aplicações na indústria de alimentos (CRUZ-ROMERO et al., 2013; LIMCHOOWONG et al., 2016; TANG et al., 2015).

A quitosana se degrada *in vivo* pela ação de várias proteases, principalmente lisozima (CROISIER; JÉRÔME, 2013). A biodegradação da quitosana leva à formação de oligossacarídeos não tóxicos de comprimento

variável. Sua taxa de degradação está essencialmente relacionada com o seu grau de desacetilação e também com a massa molecular da quitosana.

As propriedades antifúngicas da quitosana foram observadas para uma ampla gama de concentrações contra várias leveduras. Revestimentos de quitosana tem grande potencial para melhorar a vida útil e controlar a deterioração de frutas (ASSIS; BRITTO, 2011).

2.3.2 Amido

Amido é um biopolímero da classe dos carboidratos, cuja função é reserva energética de plantas, abundante e relativamente barato, que pode ser extraído de cereais, raízes, tubérculos e leguminosas. Os grânulos de amido são compostos por macromoléculas de amilose e amilopectina, sendo ambos os polímeros de glicose. A principal diferença estrutural entre essas macromoléculas é que a amilopectina é uma molécula altamente ramificada com alto peso molecular, ao passo que a amilose é linear, com menor peso molecular (BULEON et al., 1998).

Um dos principais fatores que determinam as propriedades do grânulo de amido é o arranjo das moléculas lineares e ramificadas distribuídas em seu interior. A cristalinidade dos grânulos de amido é atribuída, principalmente, à amilopectina e a parte amorfa à amilose que, embora seja linear, apresenta uma conformação helicoidal, que dificulta sua associação regular com outras cadeias (BULÉON et al., 1998).

A parte amorfa permite a absorção de água pelos grânulos de amido, enquanto a parte cristalina, além de ter maior resistência à entrada de água, mantém a estrutura dos grânulos (DENARDIN; SILVA, 2009).

Quando aquecido na presença de água, o amido sofre uma transição ordem-desordem irreversível denominada gelatinização. Os grânulos absorvem água, gelatinizam e incham até alcançar a capacidade máxima de absorção de

água. Esse processo ocasiona a perda da cristalinidade, e a lixiviação de amilose (JENKINS; DONALD, 1998).

Dentre as principais fontes de amido comercial, destaca-se a mandioca que, em países tropicais e subtropicais, faz parte da cultura alimentar dessas regiões (ADEKUNLE; ORSAT; RAGHAVAN, 2016; KARLSTRÖM et al., 2016). A mandioca é a segunda fonte de amido mais comercializada em todo o mundo, depois do milho. A exportação mundial de amido de mandioca e farinha em 2014 foi de 8,5 milhões de toneladas segundo dados da Organização para Alimentação e Agricultura (FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION, 2016).

No Sul e no Sudeste Asiático, a exportação de amido tem sido um dos promotores da expansão da produção de mandioca e 40% da produção total de mandioca são usados para a extração de amido (KARLSTRÖM et al., 2016). A Nigéria produz mais de 53 milhões de toneladas por ano (ADEKUNLE; ORSAT; RAGHAVAN, 2016). No cenário nacional, a Bahia é um dos principais estados produtores, gerando perto de 1,85 milhões de toneladas, correspondentes a 8,72% da produção nacional, que é 21,22 milhões de toneladas (MAURICIO et al., 2015).

O amido de mandioca tem sido bastante estudado para desenvolvimento de filmes e revestimentos biopoliméricos e vem apresentando bons resultados para a conservação de alimentos, principalmente quando incorporados com agentes ativos. (AQUINO; BLANK; SANTANA, 2015; CHIUMARELLI; HUBINGER, 2014; SOUZA et al., 2013).

Oriani et al. (2014) estudaram a combinação de amido de mandioca com ácido cítrico para revestimentos de manga fresca "Tommy Atkins", com o intuito de inibir o escurecimento enzimático, reduzir a respiração e preservar os parâmetros de qualidade. Os revestimentos promoveram diminuição da taxa de respiração, com valores até 41% menores que os frutos de controle. Também

foram observados: melhor preservação da textura e características de cor das mangas e atraso do escurecimento durante o armazenamento. Além disso, os frutos tratados apresentaram grande aceitação sensorial pelos consumidores, ao longo de todo o período de armazenamento.

2.4 Nanotecnologia e nanopartícula

Nanotecnologia é uma ciência interdisciplinar que envolve o uso de materiais com uma ou mais dimensões menores que 100 nm. Nanopartículas, englobam, desde pontos quânticos sintéticos até enzimas naturais. Esses materiais têm atraído grande interesse tanto da comunidade científica, quanto do público. Estudos do controle de tamanho, forma, composição e dispersibilidade de nanopartículas sintéticas, bem como a extração, purificação e síntese de nanopartículas biológicas naturais e artificiais, estão sendo realizados (YANG; LIU; LIU, 2015).

Devido às suas dimensões nanométricas, esses materiais possuem proporção muito grande de superfície por volume, o que potencializa sua atividade. Quando adicionado a polímeros compatíveis, as nanopartículas podem melhorar as propriedades do material resultante, tais como as propriedades de barreira, resistência mecânica, estabilidade térmica, aumento da condutividade elétrica, de acordo com as propriedades da nanopartícula adicionada (USKOKOVIC, 2007).

A aplicação de nanotecnologia em alimentos é de crescente interesse e abre uma gama de novas possibilidades para a indústria de alimentos. Os nanomateriais são promissores para o desenvolvimento de embalagens para alimentos, além de se apresentarem eficientes para aplicações em embalagens ativas e inteligentes (CRUZ-ROMERO et al., 2013; OTONI et al., 2014; SOUZA et al., 2013). Atualmente, as categorias básicas de aplicações de nanotecnologia e funcionalidades no desenvolvimento de embalagens de alimentos são: a melhoria

das barreiras ao vapor de água e oxigênio, melhoria da resistência, a incorporação de componentes ativos que podem agregar atributos funcionais e a detecção e sinalização de informações relevantes (AZEVEDO et al., 2015; D'AMICO; MANFREDI; CYRAS, 2012; MAHALIK; NAMBIAR, 2010; QUINTANILLA-CARVAJAL et al., 2010; ZAMBRANO-ZARAGOZA et al., 2014). Nanopartículas podem ser usadas em embalagem de alimentos para melhorar a segurança alimentar, alertando os consumidores de que o alimento está contaminado ou estragado, liberar conservantes para prolongar a vida útil do alimento, produzir sabores mais fortes e preservar a cor dos alimentos acondicionados, aumentar as propriedades de barreira das embalagens, dentre outras aplicações. A nanotecnologia, a cada dia, apresenta novas possibilidades de inovação na indústria de alimentos (CRUZ-ROMERO et al., 2013; SEKHON, 2010; SILVESTRE; DURACCIO; CIMMINO, 2011).

As nanopartículas, quando são dispersas em biopolímeros para embalagens, abrem novas possibilidades para melhorar, não só as propriedades, mas também a eficiência, contribuindo para a preservação de alimentos frescos, pois podem estender sua vida útil, além de reduzir os resíduos gerados pelo descarte dessas embalagens. O emprego de partículas de tamanhos nanométricos obtidas por dispersão em biopolímeros, pode apresentar acentuada melhora da embalagem quando comparadas com os biopolímeros convencionais (CRUZ-ROMERO et al., 2013; OTONI et al., 2014; SOUZA et al., 2013).

2.4.1 Argila Bentonita

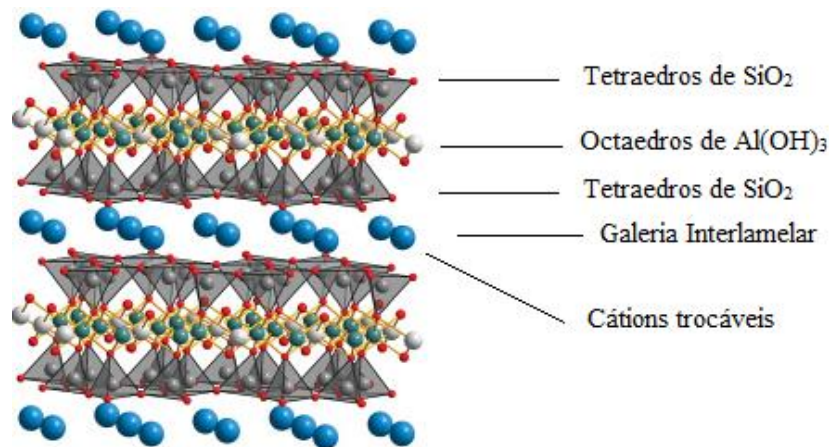
A introdução de agentes de enchimento, em uma matriz polimérica, aumenta a sua resistência e rigidez, em razão de seu pequeno tamanho de partícula e propriedades de intercalação. Entre essas cargas, especial atenção tem sido dada à argila bentonita (ROMERO-BASTIDA et al., 2015)

A argila bentonita (BNT) é pertencente ao grupo estrutural dos filossilicatos e é formada de camadas estruturais compostas por duas folhas tetraédricas de sílica e uma folha central octaédrica de alumina, que se unem por átomos de oxigênio comuns a ambas as folhas (Figura 1), estas apresentam espessura que podem chegar a 1 nanômetro e dimensões laterais que podem variar de 300Å a vários microns (MALAGRINO, 2015).

Em seu estado natural a BNT é altamente hidrofílica, se dispersa facilmente na água em forma de esferas, em decorrência da presença de cátions trocáveis, geralmente cátions de sódio nas galerias interlamelares existentes entre as camadas estruturais (Figura 1), essa característica faz com que a BNT natural se disperse facilmente em polímeros hidrofílicos (MALAGRINO, 2015; RHIM; LEE; HONG, 2011).

Porém, para haver dispersão em polímeros hidrofóbicos, é necessário torná-la organofílica. Esse processo é feito por meio de modificação superficial, onde é feita a substituição dos cátions trocáveis, geralmente cátions de sódio, presentes em galerias interlamelares existentes entre as camadas estruturais (Figura 1), por cátions orgânicos de cadeias com 12 ou mais carbonos, que proporcionam a expansão entre as galerias o que facilita a incorporação das cadeias poliméricas, além de melhorar a miscibilidade da BNT com polímeros hidrofóbicos (RHIM; LEE; HONG, 2011).

Figura 1 - Estrutura Cristalina da Bentonita.



Fonte: Malagrino (2015).

O uso de nanoargila bentonita tem atraído interesse em particular, devido ao seu bom desempenho em baixas cargas de enchimento, grande área superficial, alta resistência e rigidez, boa proporção de plaquetas individuais, abundância na natureza e baixo custo (VARTIAINEN et al., 2010).

Além disso, a bentonita pode melhorar as propriedades de barreira dos filmes biodegradáveis. Azevedo et al. (2015), ao incorporar nanopartículas de bentonita em filmes à base de isolado proteico de soro de leite, obtiveram uma diminuição de 50% da permeabilidade ao vapor de água dos filmes.

Porém, para que a melhora das propriedades dos polímeros seja garantida, é importante que as lamelas de BNT estejam esfoliadas e bem dispersas no polímero. Uma maneira de garantir essa dispersão é a utilização de homogeneização ultrassônica. Li, Zhao e Guo (2005) estudaram a incorporação de argila BNT em poliamida com e sem uso de agitação ultrassônica, os resultados mostram que as oscilações ultrassônicas afetaram a microestrutura de argila, fazendo com que mais regiões da argila fossem esfoliadas em relação ao tratamento sem agitação ultrassônica. Em decorrência da melhor dispersão de

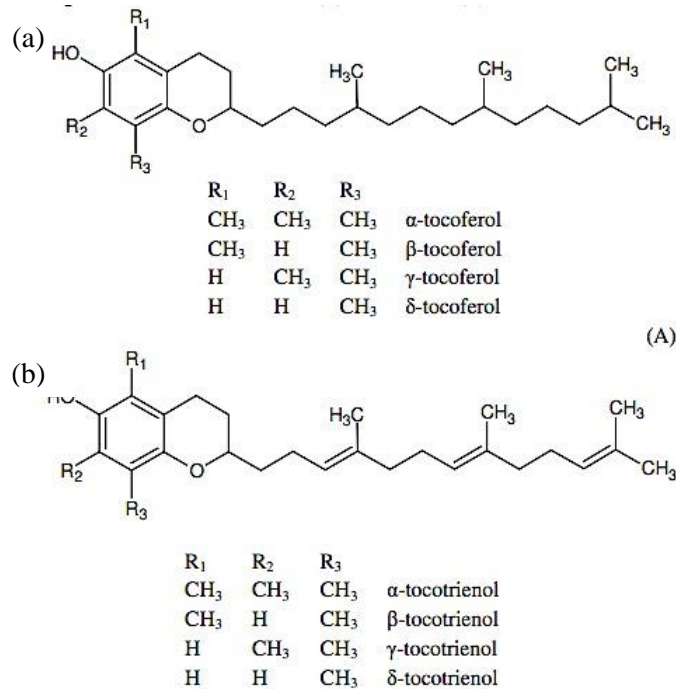
argila e tamanhos menores do cristal, melhorou a resistência à tração e resistência ao impacto do polímero (MAINARDES; EVANGELISTA, 2005).

2.5 α -Tocoferol

O tocoferol é também denominado de vitamina E, é reconhecido pelo seu efeito de inibição da oxidação lipídica em presença de radicais livres nos alimentos e em sistemas biológicos (KAMAL-ELDIN; APPELQVIST, 1996).

A Vitamina E consiste na denominação genérica de oito compostos lipossolúveis, α , β , γ e δ tocoferóis (Figura 2a) e α , β , γ e δ tocotrienóis (Figura 2b), cada um com atividades biológicas específicas; porém, com especificidades, sendo que α -tocoferol é o mais potente antioxidante (HUSSAIN et al., 2013).

Figura 2 - Estruturas dos tocoferóis (a) e tocotrienóis (b)



Fonte: Shahidi e Zhong (2005)

Os tocoferóis são encontrados em oleaginosas, carnes e partes verdes dos vegetais, enquanto os tocotrienóis são encontrados no gérmen e farelo de sementes e cereais e no óleo de palma (JAMSHIDIAN; TEHRANY; DESOBRY, 2012).

A maior procura por aditivos naturais em alimentos fez aumentar o uso de α -tocoferol como antioxidante. Dessa forma, há um crescente interesse no uso de α -tocoferol como um aditivo para polímeros visando ao desenvolvimento de embalagens ativas para a proteção de alimentos contra oxidação lipídica. Além disso, por ser um óleo, o α -tocoferol, quando adicionado em polímeros, pode aumentar a hidrofobicidade do polímero, melhorando a resistência à umidade (GRANDA-RESTREPO et al., 2009; HAN et al., 2008).

Pesquisas têm mostrado sucesso na incorporação de α -tocoferol em biopolímeros, quanto ao efeito antioxidante, na forma de filmes e revestimentos poliméricos (GEORGANTELIS et al., 2007; MARCOS et al., 2014; ZAMBRANO-ZARAGOZA et al., 2014).

3.8 Propriedades dos revestimentos visando a conservação dos grãos de café cru

A hidrofobicidade de polímeros está relacionada com a sua resistência à umidade, sendo assim, filmes com maior hidrofobicidade, conferem maior proteção para o produto acondicionado. O grau de hidrofobicidade da superfície dos grãos pode ser avaliado por técnicas específicas, como a medida da molhabilidade, definida pelo ângulo de contato que faz uma gota de água em contato com a superfície (ASSIS; BRITO, 2011).

O armazenamento dos grãos de café cru em altos teores de umidade pode favorecer o crescimento de microrganismos, que causam a perda da qualidade (BUCHELI et al., 1998). Portanto, é importante que a película que irá revestir os grãos tenha baixa umidade e boa resistência ao vapor de água.

As propriedades mecânicas desejadas de um polímero dependem tanto de suas aplicações, como de seu posterior transporte e manuseio do produto. Geralmente, a resistência mecânica é necessária para manter a integridade da barreira e propriedades estruturais do filme (CHEN; LAI, 2008).

As propriedades de punctura expressam a resistência do filme a um estresse agudo (CHEN; KUO; LAI, 2010). Durante o manuseio, os grãos de café são expostos a estresses mecânicos, em razão do atrito entre os grãos. Para que o revestimento mantenha suas propriedades de barreira é importante que tenha boa resistência à perfuração. Além disso, os grãos de café podem sofrer fraturas, devido a compressão, durante acondicionamento em sacos de juta ou *big bags*, o que pode causar a perda de seus constituintes, ocasionando a queda da qualidade da bebida (MALTA; PEREIRA; CHAGAS, 2005).

REFERÊNCIAS

ABREU, G. F. et al. Alterações na coloração de grãos de café submetidos a diferentes métodos de processamento e armazenamento. **Coffee Science**, Lavras, v. 10, n. 4, p. 429–436, abr. 2015.

ADEKUNLE, A.; ORSAT, V.; RAGHAVAN, V. Lignocellulosic bioethanol: a review and design conceptualization study of production from cassava peels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Montreal, v. 64, p. 518–530, jun./jul. 2016.

AFONSO JÚNIOR, P. C. A.; CORRÊA, P. C. Influência do tempo de armazenagem na cor dos grãos de café pré-processados por “via seca” e “via úmida”. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 27, n. 6, p. 1268-1276, nov./dez. 2003.

AQUINO, A. B. de; BLANK, A. F.; SANTANA, L. C. L. A. de. Impact of edible chitosan–cassava starch coatings enriched with *Lippia gracilis* Schauer genotype mixtures on the shelf life of guavas (*Psidium guajava* L.) during storage at room temperature. **Food Chemistry**, São Cristóvão, v. 171, p. 108–116, mar. 2015.

ASSIS, O. B.; BRITTO, D. Evaluation of the antifungal properties of chitosan coating on cut apples using a non-invasive image analysis technique. **Polymer International**, São Carlos, v. 60, n. 6, p. 932–936, June 2011.

AZEREDO, H. M. C. de. **Fundamentos de estabilidade de alimentos**. 2. ed. rev. e ampl. Brasília: Editora Técnica, 2012. 95 p.

AZEVEDO, V. M. et al. Whey protein isolate biodegradable films: Influence of the citric acid and montmorillonite clay nanoparticles on the physical properties. **Food Hydrocolloids**, Lavras, v. 43, p. 252–258, jun. 2015.

BORÉM, F. M. et al. Avaliação sensorial do café cereja descascado, armazenado sob atmosfera artificial e convencional. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 32, n. 6, p. 1724-1729, nov./dez. 2008.

BORÉM, F. M. et al. Evaluation of the sensory and color quality of coffee beans stored in hermetic packaging. **Journal of Stored Products Research**, Lavras, v. 52, p. 1–6, ago. 2013.

BUCHELI, P. et al. Industrial storage of green robusta coffee under tropical conditions and its impact on raw material quality and ochratoxin a content. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Vevey, v. 46, n. 11, p. 4507–4511, July 1998.

BULEON, A. et al. Starch granules: structure and biosynthesis. **International Journal of Biological Macromolecules**, Villeneuve D'Ascq, v. 23, n. 2, p. 85–112, Oct. 1998.

CARMANINI, F. et al. Storage of green coffee in hermetic packaging injected with CO₂. **Journal of Stored Products Research**, Lavras, v. 47, n. 4, p. 341–348, out. 2011.

CHEN, C. H.; KUO, W. S.; LAI, L. S. Water barrier and physical properties of starch/decolorized hsian-tsao leaf gum films: impact of surfactant lamination. **Food Hydrocolloids**, Taichung, v. 24, n. 2–3, p. 200–207, Sept. 2010.

CHEN, C. H.; LAI, L. S. Mechanical and water vapor barrier properties of tapioca starch/decolorized hsian-tsao leaf gum films in the presence of plasticizer. **Food Hydrocolloids**, Taichung, v. 22, n. 8, p. 1584-1595, 2008.

CHIUMARELLI, M.; HUBINGER, M. D. Evaluation of edible films and

coatings formulated with cassava starch, glycerol, carnauba wax and stearic acid. **Food Hydrocolloids**, Campinas, v. 38, p. 20–27, jul. 2014.

CORADI, P. C. et al. Efeito das condições de secagem e armazenamento sobre a qualidade do café natural e despolpado. **Coffee Science**, Lavras, v. 2, n. 1, p. 38-47, jan./jun. 2007.

CORADI, P. C.; BORÉM, F. M.; OLIVEIRA, J. A. Qualidade do café natural e despolpado após diferentes tipos de secagem e armazenamento. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 12, n. 2, p. 181-188, Nov. 2008.

CROISIER, F.; JÉRÔME, C. Chitosan-based biomaterials for tissue engineering. **European Polymer Journal**, Liège, v. 49, n. 4, p. 780–792, Jan. 2013.

CRUZ-ROMERO, M. C. et al. Antimicrobial activity of chitosan, organic acids and nano-sized solubilisates for potential use in smart antimicrobially-active packaging for potential food applications. **Food Control**, Cork, v. 34, n. 2, p. 393–397, Apr. 2013.

D'AMICO, D. A.; MANFREDI, L. B.; CYRAS, V. P. Relationship between thermal properties, morphology, and crystallinity of nanocomposites based on polyhydroxybutyrate. **Journal of Applied Polymer Science**, Mar del Plata, v. 123, n. 1, p. 200–208, July 2012.

DELEZUK, J. A. M. et al. Silk fibroin organization induced by chitosan in layer-by-layer films: Application as a matrix in a biosensor. **Carbohydrate Polymers**, São Carlos, v. 155, p. 146–151, Aug. 2017.

DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 39, n. 3, p. 945- 954, set. 2009.

ELSABEE, M. Z.; ABDU, E. S. Chitosan based edible films and coatings: a review. **Materials Science and Engineering. C**, Giza, v. 33, n. 4, p. 1819–1841, Jan. 2013.

FERFERA-HARRAR, H.; DAIRI, N. Green nanocomposite films based on cellulose acetate and biopolymer-modified nanoclays: studies on morphology and properties. **Iranian Polymer Journal**, Algiers, v. 23, n. 12, p. 917–931, Nov. 2014.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION - FAO. **Food outlook:** biannual report on global foodmarkets october 2016. Rome: FAO, 2016.

FRINDY, S. et al. Insightful understanding of the role of clay topology on the stability of biomimetic hybrid chitosan-clay thin films and CO₂-dried porous aerogel microspheres. **Carbohydrate Polymers**, Morocco, v. 146, p. 353–361, Mar. 2016.

GEORGANTELIS, D. et al. Effect of rosemary extract, chitosan and α -tocopherol on lipid oxidation and colour stability during frozen storage of beef burgers. **Meat Science**, Thessaloniki, v. 75, n. 2, p. 256–264, 2007.

GRANDA-RESTREPO, D. et al. Migration of α -Tocopherol from an active multilayer film into whole milk powder. **Food Research International**, Sonora, v. 42, n. 10, p. 1396–1402, Mar. 2009.

HAN, J. H. et al. Coating of peanuts with edible whey protein film containing α -tocopherol and ascorbyl palmitate. **Journal of Food Science**, Moscow, v. 73, n. 8, p. 349–355, 2008.

HU, B.; HUANG, Q. Biopolymer based nano-delivery systems for enhancing bioavailability of nutraceuticals. **Chinese Journal of Polymer Science**, Nanjing, v. 31, n. 9, p. 1190–1203, Sept. 2013.

HUSSAIN, N. et al. Detection of tocopherol in oilseed rape (brassica napus L.) using gas chromatography with flame ionization detector. **Journal of Integrative Agriculture**, Hangzhou, v. 12, n. 5, p. 803–814, 2013.

ISMAIL, I.; ANUAR, M. S.; SHAMSUDDIN, R. Effect on the physico-chemical properties of liberica green coffee beans under ambient storage. **International Food Research Journal**, Malaysia, v. 20, n. 1, p 255-264, June 2013.

JAMSHIDIAN, M.; TEHRANY, E. A.; DESOBRY, S. Release of synthetic phenolic antioxidants from extruded poly lactic acid (PLA) film. **Food Control**, Vandoeuvre Les Nancy, v. 28, n. 2, p. 445-455, Dec. 2012.

JENKINS, P. J.; DONALD, A. M. Gelatinisation of starch: a combined SAXS/WAXS/DSC and SANS study. **Carbohydrate Research**, Cambridge, n. 1/2, v. 308, p. 133–147, 1998.

JHAM, G. N. et al. Lipid classes and triacylglycerols in coffee samples from Brazil: effects of coffee type and drying procedures. **Food Research International**, Viçosa, v. 34, n. 2/3, p. 111–115, jun. 2001.

JORDÃO, B. A. et al. Armazenamento de café a granel em silo com ventilação natural. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISAS CAFEEIRAS, 2., 1974, Poços de Caldas. **Anais...** Poços de Caldas: MIC-IBC, 1974. p. 253- 385.

KAMAL-ELDIN, A.; APPELQVIST, L. The chemistry and antioxidant properties of tocopherols and tocotrienols. **Lipids**, Uppsala, v. 31, n. 7, p. 671-701, May 1996.

KARLSTRÖM, A. et al. Biological implications in cassava for the production of amylose-free starch: impact on root yield and related traits. **Frontiers in Plant Science**, Palmira, v. 7, n. 604, p. 1-8, May 2016.

KREUML, M. T. L. et al. Changes in sensory quality characteristics of coffee during storage. **Food Science & Nutrition**, Vienna, v. 1, n. 4, p. 267–272, July 2013.

KUMAR, M. N. V. R. A review of chitin and chitosan applications. **Reactive and Functional Polymers**, Maryland, v. 46, n. 1, p. 1–27, Nov. 2000.

LI, J.; ZHAO, L.; GUO, S. Ultrasonic preparation of polymer/layered silicate nanocomposites during extrusion. **Polymer Bulletin**, Chengdu, v. 55, n. 3, p. 217–223, July 2005.

LI, L. H. et al. Synthesis and characterization of chitosan/ZnO nanoparticle composite membranes. **Carbohydrate Research**, Xiangtan, v. 345, n. 8, p. 994-998, May 2010.

LIMCHOOWONG, N. et al. An iodine supplementation of tomato fruits coated with an edible film of the iodide-doped chitosan. **Food Chemistry**, Khon Kaen, v. 200, p. 223–229, June 2016.

LOPES, R. P. et al. Efeito da luz na qualidade (cor e bebida) de grãos de café beneficiados (*Coffea arabica* L.) durante a armazenagem. **Revista Brasileira de Armazenamento**, Viçosa, v. 25, n. 1, p. 9-17, 2000.

MAHALIK, N. P.; NAMBIAR, A. N. Trends in food packaging and manufacturing systems and technology. **Trends in Food Science & Technology**, Fresno, v. 21, n. 3, p. 117–128, Mar. 2010.

MAINARDES, R. M.; EVANGELISTA, R. C. PLGA nanoparticles containing praziquantel: effect of formulation variables on size distribution. **International Journal of Pharmaceutics**, Araraquara, v. 290, n. 1, p. 137-144, 2005.

MALAGRINO, T. R. S. **Estudo da variação da resistência química em nanocompósitos de policarbonato com argila sódica natural e argila organofílica através da análise da energia livre de superfície**. 2015. 112 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2015.

MALTA, M. R.; PEREIRA, R. G. F. A.; CHAGAS, S. J. de R. Condutividade elétrica e lixiviação de potássio. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 29, n. 5, p. 1015-1020, out. 2005.

MARCOS, B. et al. Development of biodegradable films with antioxidant properties based on polyesters containing α -tocopherol and olive leaf extract for food packaging applications. **Food Packaging and Shelf Life**, Monells, v. 1, n. 2, p. 140–150, 2014.

MAURICIO, R. S. S. et al. Phytosociological survey of weed in cassava cultivation in Southwestern Bahia, Brazil. **African Journal of Agricultural Research**, Vitória da Conquista, v. 10, n. 20, p. 2120–2129, maio 2015.

ORIANI, V. B. et al. Properties of cassava starch-based edible coating containing essential oils. **Journal of Food Science**, Campinas, v. 79, n. 2, p. 189–194, fev. 2014.

OTONI, C. G. et al. Antimicrobial and physical-mechanical properties of pectin/papaya puree/cinnamaldehyde nanoemulsion edible composite films. **Food Hydrocolloids**, São Carlos, v. 41, p. 188–194, dez. 2014.

PARK, C.-E.; PARK, D.; KIM, B. Effects of a chitosan coating on properties of retinol-encapsulated zein nanoparticles. **Food Science and Biotechnology**, Gyeonggi v. 24, n. 5, p. 1725–1733, July 2015.

PRETE, C. E. C. **Condutividade elétrica do exsudato de grãos de café (*Coffea arabica* L.) e sua relação com a qualidade da bebida**. 1992. 125 p. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, 1992.

QUINTANILLA-CARVAJAL, M. X. et al. Nanoencapsulation: a new trend in food engineering processing. *food engineering reviews*. Delegación Miguel Hidalgo, v. 2, n. 1, p. 39-50, Mar. 2010.

RHIM, J.-W.; LEE, S.-B.; HONG, S.-I. Preparation and characterization of agar/clay nanocomposite films: the effect of clay type. **Journal of Food Science**, Mokpo Natl, v. 76, n. 3, p. 40–48, Mar. 2011.

RIBEIRO, F. C. et al. Storage of green coffee in hermetic packaging injected with CO₂. **Journal of Stored Products Research**, Lavras, v. 47, n. 4, p. 341–348, out. 2011.

ROMERO-BASTIDA, C. A. et al. Effect of the addition order and amylose content on mechanical, barrier and structural properties of films made with starch and montmorillonite. **Carbohydrate Polymers**, Querétaro, v. 127, p. 195–201, Aug. 2015.

SEKHON, B. S. Food-nanotechnology - an overview. **Dove Press Journal: nanotechnology, science and applications**, Ludhiana, v. 10, p. 1-15, May 2010.

SHAHIDI, F.; ZHONG, Y. Antioxidants: regulatory status. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**, Newfoundland, v. 1, n. 12, p. 491-510, July 2005.

SILVESTRE, C.; DURACCIO, D.; CIMMINO, S. Food packaging based on polymer nanomaterials. **Progress in Polymer Science**, Pozzuoli Naples, v. 36, n. 12, p. 1766–1782, Dec. 2011.

SOUZA, A. C. et al. Cassava starch composite films incorporated with cinnamon essential oil: antimicrobial activity, microstructure, mechanical and barrier properties. **LWT - Food Science and Technology**, São Paulo, v. 54, n. 2, p. 346–352, dez. 2013.

TANG, Y. et al. Preparation and antibacterial activity of quaternized chitosan with iodine. **Materials Science and Engineering C**, Shanghai, v. 48, p. 1–4, Mar. 2015.

TOCI, A. T. et al. Changes in triacylglycerols and free fatty acids composition during storage of roasted coffee. **LWT - Food Science and Technology**, Rio de Janeiro, v. 50, n. 2, p. 581-590, abr. 2013.

USKOKOVIC, V. Nanotechnologies: what we do not know. **Technology in Society**, Ljubljana, v. 29, n. 1, p. 43-61, Jan. 2007.

VARTIAINEN, J. et al. Biohybrid barrier films from fluidized pectin and nanoclay. **Carbohydrate Polymers**, Finland, v. 82, n. 3, p. 989–996, Oct. 2010.

VILELA, E. R.; CHANDRA, P. K.; OLIVEIRA, G. A. Efeito da temperatura e umidade relativa no branqueamento de grãos de café. **Revista Brasileira de Armazenamento**, Viçosa, v. 1, nesp., p. 31-37, jun. 2000.

YANG, Z.; LIU, H.; LIU, D. Spatial regulation of synthetic and biological nanoparticles by DNA nanotechnology. **NPG Asia Materials**, Beijing, v. 7, n. 2, p. e161, Feb. 2015.

ZAMBRANO-ZARAGOZA, M. L. et al. The effect of nano-coatings with α -tocopherol and xanthan gum on shelf-life and browning index of fresh-cut “Red Delicious” apples. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, Edo de México, v. 22, p. 188–196, Apr. 2014.

ZHONG, Y.; SONG, X.; LI, Y. Antimicrobial, physical and mechanical properties of kudzu starch–chitosan composite films as a function of acid solvent types. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 84, p. 335-342, Feb. 2011.

SEGUNDA PARTE – ARTIGOS

**ARTIGO 1 - ESTUDO DOS EFEITOS DA APLICAÇÃO DE
REVESTIMENTOS BIOPOLIMÉRICOS DE AMIDO E DE
QUITOSANA PARA GRÃOS DE CAFÉ CRU ESPECIAL QUANTO
AS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E SENSORIAIS**

**Artigo elaborado conforme as normas da revista *LWT - Food Science and
Technology***

RESUMO

Foram desenvolvidos revestimentos poliméricos de amido e de quitosana para grãos de café cru como alternativa para preservar as características durante o armazenamento destes. Teve-se como objetivo encontrar o tratamento que melhor preservasse as características dos grãos de café cru. Amido e quitosana foram testados como biopolímeros para revestimentos dos grãos de café cru, avaliando o tempo de pré-secagem em estufa (1 e 3h) e quantidade de imersões (1 e 2 imersões). Foram analisadas a resistência à umidade dos biopolímeros (hidrofobicidade e umidade), viscosidade das soluções poliméricas após o processo de pré-secagem e alterações nas características de cor e umidade dos grãos de café cru e qualidade da bebida após a aplicação dos revestimentos. Os tratamentos com amido apresentaram, de modo geral, maior resistência à umidade que os tratamentos com quitosana, nas análises de ângulo de contato e umidade. O tratamento de pré-secagem alterou apenas a viscosidade do tratamento de amido com 3h de pré-secagem. O tratamento de amido com 3h de pré-secagem na estufa e 1 imersão foi o que menos alterou as características de cor e teor de água dos grãos de café cru revestidos, porém os dois polímeros se mostraram aptos a aplicação, quanto a análise sensorial.

Palavras-chave: Revestimentos comestíveis; Conservação; Café beneficiado; Análise sensorial.

1. Introdução

O café é um produto agrícola comercializado de acordo com seus parâmetros qualitativos, sendo um dos mais importante, o aspecto sensorial da bebida. A preservação dos compostos químicos nos grãos crus depende das boas condições de armazenamento, já que praticamente toda a produção de café passa por um período de estocagem (Figueiredo, et al. 2013).

Dependendo das condições do armazenamento, o café pode ter suas características iniciais alteradas, ocorrendo reações nos grãos que podem afetar negativamente a bebida. Qualidade inicial do produto, teor de água, intensidade de luz, temperatura e umidade relativa do ambiente de armazenamento e embalagem em que os grãos foram acondicionados são os principais fatores que podem reduzir a qualidade sensorial (Borém et al., 2013; Ribeiro et al., 2011).

Os fatores ambientais exercem maior influência em grãos armazenados em embalagens permeáveis, que é a forma em que a maior parte do café é armazenado no mundo (sistema convencional de armazenamento). Neste sistema, os grãos são acondicionados em sacos de juta, embalagem permeável a gases e ao vapor de água. Como os grãos são produtos higroscópicos, as trocas são intensificadas neste sistema uma vez que o produto tem maior exposição às oscilações climáticas acelerando a perda de qualidade (Corrêa et al., 2003; Vieira et al., 2001).

Estudos têm sido realizados buscando tecnologias para minimizar o efeito da interação do ambiente de armazenamento com os grãos de café e que conservem a qualidade do produto por maior de tempo. Alguns exemplos são as embalagens de alta barreira, como os sacos plásticos herméticos (GrainPro®) e os *big bags* impermeáveis a gases, com e sem adição de CO₂ (Borém et al., 2013; Ribeiro et al., 2011). Além disso, empresas brasileiras exportadoras de café tem utilizado o acondicionamento à vácuo com sucesso na preservação da qualidade

dos grãos (Borém et al., 2008). Contudo, ainda não existem embalagens que garantam a manutenção da qualidade inicial dos grãos de café ao longo do armazenamento.

Na indústria de alimentos, especificamente de frutas, verduras, carnes, ovos, castanhas e pescados, os revestimentos comestíveis têm sido utilizados com eficiência na conservação destes produtos (Cerqueira et al., 2009; Chien, Sheu, & Yang, 2007; Aquino, Blank, & Aquino Santana, 2015; Limchoowong, Sricharoen, Techawongstien, & Chanthai, 2016). Os revestimentos são coberturas depositadas nos alimentos que atuam principalmente como barreira a gases e vapor de água, modificando a atmosfera interna dos alimentos, reduzindo o processo de deterioração e conservando as características iniciais do alimento por período de tempo maior (Assis & Britto, 2011).

Diante do exposto, objetivou-se com este trabalho desenvolver e avaliar revestimentos poliméricos para grãos de café cru como uma alternativa para auxiliar no processo de armazenamento.

2. Material e métodos

2.1 Material

Quitosana, fornecida pela Polymar Science e Nutrition S/A, com grau de desacetilação de 85,9%. Ácido cítrico fornecido pela Proquímios. Amido modificado de mandioca, fornecido pela Cassava S/A. Glicerol fornecido pela Sigma-Aldrich. Foram utilizados grãos de café (*Coffea arabica L.*), provenientes de um único lote comercial, com nota entre 82 e 85 pontos, de acordo com a escala da Specialty Coffee Association of América (SCCA).

2.2 Delineamento Experimental

Foi utilizado um delineamento experimental em que os fatores estudados foram tipo de biopolímero, amido (A) e quitosana (Q), tempo de pré-secagem em estufa, 1 e 3h, e quantidade de imersões dos grãos de café cru nas suspensões poliméricas, 1 e 2 imersões. O experimento foi conduzido, usando um delineamento inteiramente casualizado, com 3 repetições. Na Tabela 1 encontra-se a descrição dos biopolímeros desenvolvidos (Tabela 1).

Tabela 1

Tratamentos aplicados nos grãos de café cru e suas respectivas siglas

Sigla	Biopolímero	Tempo (h)	Imersão (n^o)
A11	Amido	1	1
A12	Amido	1	2
A31	Amido	3	1
A32	Amido	3	2
Q11	Quitosana	1	1
Q12	Quitosana	1	2
Q31	Quitosana	3	1
Q32	Quitosana	3	2

Além dos testes realizados nos grãos de café cru revestidos, foram realizados testes nos filmes e soluções poliméricas (Tabela 2), neste caso não foi avaliado número de imersões, apenas biopolímero e tempo.

Tabela 2

Tratamentos e respectivas siglas para caracterização dos biopolímeros

Sigla	Biopolímero	Tempo na Estufa (h)
A0	Amido	0
A1	Amido	1
A3	Amido	3
Q0	Quitosana	0
Q1	Quitosana	1
Q3	Quitosana	3

Para análise sensorial foram selecionados dois tratamentos além o controle (sem revestimento) e foi utilizado delineamento inteiramente casualizado com três repetições e três provadores certificados.

2.4 Desenvolvimento dos Revestimentos

As suspensões para revestimento dos grãos com quitosana foram preparadas por adaptação das metodologias de Dias et al., (2014) e Liu et al., (2016), como a seguir. 2,0% (p/v) de quitosana foi dispersa em solução aquosa de ácido cítrico a concentração de 1,6 % (p/v), a mistura (quitosana + solução aquosa) ficou em repouso por 2h para hidratação da quitosana e posteriormente as suspensões foram homogeneizadas em homogeneizador Ultra-Turrax (T 25, Ika-Werke, Germany) a 1200 rpm à temperatura ambiente (25°C) durante 30 minutos. Em seguida, as suspensões foram filtradas em organza para retirada de partículas que não solubilizaram.

As suspensões para revestimento dos grãos com amido foram preparadas dispersando amido modificado de mandioca a 3% (p/v) e 20% de glicerol em relação ao peso do polímero em água destilada. As suspensões foram agitadas em

agitador magnético a 750 rpm sob aquecimento até temperatura de gelatinização (70°C) e mantida a agitação por mais 5 min nesta temperatura (Soares *et al*, 2007).

As suspensões passaram por pré-secagem em estufa a 100°C nos tempos, 1 e 3h, a fim de obter menor absorção de umidade dos grãos durante o processo de revestimento e facilitar o processo de secagem.

Essas suspensões foram utilizadas para aplicação dos revestimentos, formação dos filmes poliméricos e análise de viscosidade.

2.5 Aplicação dos Revestimentos

Os revestimentos dos grãos foram feitos pela técnica de imersão (Assis & Britto, 2011). Os grãos de café foram imersos nas suspensões poliméricas na proporção de 200 mL de suspensão para cada 100 g de grãos. Posteriormente foram secos em leito semi-fluidizado adaptado em secador de café por 30 min a 30°C. No caso dos tratamentos com 2 imersões, a segunda imersão foi realizada após a secagem da primeira aplicação. Na secagem da segunda aplicação foram repetidas as mesmas condições da primeira.

2.6 Formação dos Filmes

Os filmes para análise foram feitos por *casting*. As suspensões filmogênicas foram vertidas em placas circulares de 13,5 cm de diâmetro e mantidas a temperatura ambiente até completa evaporação do solvente.

2.7 Condicionamento

O condicionamento das amostras foi feito conforme método D618-00 (ASTM, 2000), em atmosfera padrão de laboratório, com temperatura de 25 ± 2

°C e umidade relativa de $50 \pm 5\%$ UR, controlada por BOD por 48 h antes das análises.

2.8 Análise dos filmes

2.8.1 Ângulo de contato com a água

As medidas de ângulo de contato com a água foram realizadas em sistema CAN101 Optical Contact Angle Meter (KSV Instruments). Três gotas de água deionizada (5 μ L) foram avaliadas em cada superfície. Os ângulos foram registrados por sistema óptico imediatamente após a disposição das gotas. Todas as medidas foram determinadas digitalmente. Os ensaios foram realizados ao ar e em temperatura ambiente (Li, Ye, Liu, & Zhao, 2015).

2.8.2 Umidade

A umidade dos filmes foi determinada por secagem em estufa. Os filmes foram cortados em amostras de aproximadamente 0,2g, colocados em placas de Petri e levados a estufa a 105 °C, por 24 h. foram feitas pesagens antes e depois da secagem. Os valores de umidade serão determinados em relação ao peso inicial e o peso perdido durante a secagem pela equação 1 (ASTM, 2007):

$$U\% = \frac{P_i - P_f}{P_i} \times 100 \quad (1)$$

Em que, U% é a porcentagem de umidade calculada, P_i é o peso inicial e P_f é o peso após a secagem.

2.9 Comportamento reológico das suspensões poliméricas

A análise reológica das suspensões poliméricas foi realizado com o objetivo de avaliar o efeito do tratamento de pré-secagem na viscosidade das suspensões.

O estudo do comportamento reológico das suspensões poliméricas foi realizado à temperatura ambiente de 25°C, utilizando o reômetro HAAKE ReoStress 6000 (marca Thermo Scientific, Karlsruhe, Alemanha), equipado com um banho termostático HAAKE A10 (marca Thermo Scientific) e um sistema de controle de temperatura universal HAAKE UTM Controller (marca Thermo Scientific, Karlsruhe, Alemanha), acoplado a um conjunto de sensor de geometria de cilíndricos concêntricos (CC25 DIN Ti e CCB25 DIN) com GAP de 5,3 mm, para todas as amostras. O copo do conjunto possui diâmetro de $D = 27,2$ mm e o rotor utilizado possui as seguintes especificações: $L = 37,6$ mm; $D = 25,1$; e um ângulo do cone de $\beta = 120$. Para a realização do experimento utilizou-se um volume de $V = 16,1$ mL para cada amostra por repetição.

Para reduzir o efeito da tixotropia, cada amostra foi submetida a uma rampa contínua de taxa de deformação na faixa de 0 a 300 s^{-1} , durante 3 minutos para a curva ascendente e 3 minutos para a curva descendente. Após este procedimento, gerou-se a curva de fluxo (tensão de cisalhamento versus taxa de deformação), para a caracterização reológica de cada amostra, através da variação a taxa de deformação de 0 a $300 \text{ (s}^{-1}\text{)}$, durante um período de 3 minutos para a temperatura de refrigeração (López, García, & Zaritzky, 2008).

Os modelos Lei de Newton, Lei da Potência e *Herschell-Buckley*, foram ajustados aos dados experimentais das curvas de fluxo.

2.10 Análise dos grãos de café cru revestidos

2.10.1 Análises microscópicas

Com o objetivo de verificar a presença do revestimento na superfície do grão foram realizadas análises microscópicas:

2.10.1.1 Microscopia em Estereoscópio

As imagens dos grãos revestidos foram realizadas sob o microscópio estereoscópio (Meiji Techno Co, LTD. - JAPAN) Modelo: RZT/100 STAND e fotografadas no próprio aparelho, do Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural (LME) DFP/PRP/UFLA.

2.10.1.2 Microscopia eletrônica

Os grãos foram cortados em seção transversal com aproximadamente 5 mm de espessura para se obter as micrografias de MEV em Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL JSM 6510, com voltagem de aceleração de 10 kV. As amostras foram colocadas em “*stubs*” com fita de carbono e revestidas em ouro, sob vácuo por 180 segundos.

2.10.2 Teor de água

Com o intuito de avaliar a absorção de água dos grãos de café após aplicação dos revestimentos, o teor de água dos grãos de café cru foi determinado pelo método de estufa, a $105\pm 1^\circ\text{C}$, por $16\pm 0,5$ horas, seguindo o método padrão da ISO 6673 (1999).

2.10.3 Cor

Foram medidos os parâmetros de cor L (luminosidade), a e b (coordenadas de cromaticidade) em colorímetro Minolta® CR 310 (iluminante C e ângulo 10°) pela metodologia de Nobre (2005). A fim de se avaliar possíveis mudanças de cor com a aplicação dos revestimentos.

2.10.4 Análise sensorial

A análise sensorial foi realizada em dois tratamentos, sendo um de amido e um de quitosana, para verificar a influência dos diferentes biopolímeros na

qualidade sensorial da bebida dos grãos revestidos, e comparou-se com os grãos sem revestimento (controle).

A análise sensorial foi realizada por três Juízes Certificados pela SCAA com a utilização do protocolo da Associação Americana de Cafés Especiais (SCAA), de acordo com a metodologia proposta por Lingle (2011), para avaliação sensorial de cafés especiais. A torra, moderadamente leve foi realizada em 100g de grãos de café peneira 16 e acima, monitorando-se a temperatura para que o tempo de torração não seja inferior a 8 minutos ou superior a 12 minutos.

Nesta metodologia há a atribuição de notas para fragrância/aroma, acidez, corpo, sabor, sabor residual, doçura, uniformidade, xícara limpa, balanço e impressão global. A nota final da avaliação sensorial foi constituída pela soma de todos os atributos.

2.11 Análise Estatística

Para análise dos resultados dos testes nos filmes, nas soluções poliméricas e análise sensorial da bebida foi realizado a análise de variância e as médias foram comparadas entre si, pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade, pelo software SISVAR® (Ferreira, 2011). Para discriminação dos tratamentos dos grãos de café cru revestidos, a fim de encontrar o tratamento com características mais similares ao controle (grãos de café cru sem revestimento), foi realizada a análise de componentes principais (PCA) pelo software Chemoface (Nunes, Freitas, Pinheiro, & Bastos, 2012).

3. Resultados e discussão

3.1 Análise dos filmes

Os filmes de amido apresentaram ângulo de contato com a água maior que os filmes de quitosana ($p < 0,05$), ou seja, foram menos hidrofílicos que os filmes de quitosana. Para umidade também foi observada diferença significativa ($p < 0,05$) entre os biopolímeros, sendo que os filmes de amido apresentaram umidade menor que os filmes de quitosana, e não foi observada diferença significativa ($p < 0,05$) para os tempos de pré-secagem na estufa (tabela 3).

Tabela 3

Ângulo de contato e umidade dos filmes. Médias seguidas de mesmas letras minúsculas na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Polímero	Ângulo de Contato (°)	Umidade
Amido	79,09 ^b ± 1,2	18,0 ^a ± 1,2
Quitosana	53,96 ^a ± 0,9	21,3 ^b ± 0,9

O grau de hidrofobicidade da superfície pode ser avaliado pelo ângulo de contato que uma gota de água faz quando em contato com a superfície, o aumento desse ângulo indica maior hidrofobicidade (Assis & Britto, 2011; Yuan & Lee, 2013).

Segundo Yuan & Lee, (2013), valores de ângulo de contato menores que 90° podem ser um indicativo de hidroflicidade, ou seja, todos os filmes apresentaram caráter hidrofílico.

A menor hidrofobicidade dos filmes de quitosana, pode ser atribuída à presença de ácido cítrico. Liu et al. (2016) estudaram a modificação da superfície de filmes de quitosana utilizando ácido cítrico e observaram a diminuição da hidrofobicidade e consequente aumento da absorção de água pelos filmes. Eles

discutiram que o ácido cítrico participa de ligações de hidrogênio, o que aumenta a interação dos filmes com as moléculas de água, devido ao aumento do número de grupos carboxílicos.

Zhou, Tong, Su, & Ren, (2016) observaram claramente a natureza mais hidrofóbica de nanocristais de amido modificado de ligação cruzada, quando comparado com nanocristais de amido nativo.

A hidrofobicidade do material diminuí de acordo com a facilidade de interação deste com a água, portanto, esses resultados corroboram com os resultados de umidade, uma vez que os filmes de amido apresentaram umidade média menor que os filmes de quitosana. Li et al., (2015), observaram valores mais baixos para a solubilidade em água e a permeabilidade de vapor de água para filmes que apresentaram valores mais elevados de ângulo de contato.

3.2 Comportamento Reológico

O modelo da Lei de Newton se ajustou a todos os resultados de viscosidade das suspensões poliméricas (tabela 4), apresentando um perfil de comportamento newtoniano. Porém, para o tratamento A3, o modelo da Lei das Potências foi o que apresentou melhor ajuste aos dados experimentais (tabela 4), indicando um comportamento pseudoplástico, que pode ser observado na figura 1.

Tabela 4

Parâmetros reológicos das suspensões poliméricas submetidas ao processo de pré-secagem μ = viscosidade (Pa.s-1); K = índice de consistência (Pa.s-1); n = índice de comportamento de fluxo (adimensional); R^2 = coeficiente de determinação; RMSE = quadrado médio do resíduo. Médias seguidas de mesmas letras minúsculas na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Tratamento	Lei de Newton			
	μ^*	RMSE	R^2	
A0	0,0033 ^a	0,0113	0,998	
A1	0,0079 ^a	0,0223	0,999	
A3	0,0279 ^b	0,3078	0,981	
Q0	0,0239 ^b	0,0278	0,999	
Q1	0,0257 ^b	0,0622	0,999	
Q3	0,0283 ^b	0,0227	0,999	
Tratamento	Lei da Potência			
	K	n	RMSE	R^2
A3	0,0724	0,822	0,0462	0,998

O amido granular não apresenta comportamento pseudoplástico, porém quando aquecimento com água exibe comportamento de viscosidade pseudoplástico, que pode variar com mudança de temperatura, concentração e taxa de cisalhamento (Nurul, Mohd. Azemi, & Manan, 1999).

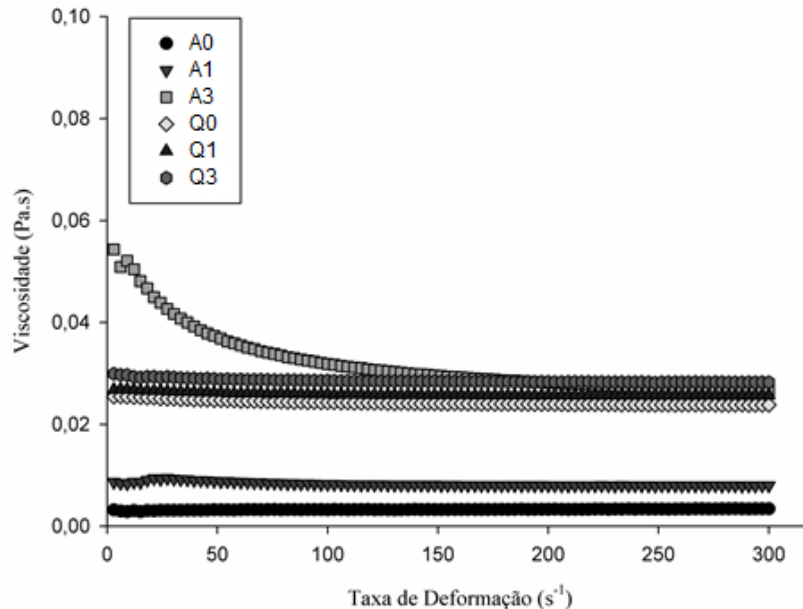


Fig. 1. Comportamento reológico das suspensões poliméricas submetidas ao processo de pré-secagem. Tratamentos A0 - amido sem estufa; A1 – amido 1h na estufa; A3 - amido 3h na estufa e 1 imersão; Q0 – quitosana sem estufa; Q1 - quitosana 1h na estufa; Q3 – quitosana 3h na estufa.

Para as suspensões de amido o tratamento em estufa por 3 h, foi eficiente para aumentar a viscosidade. Já para as suspensões de quitosana o tratamento em estufa não teve efeito significativo a viscosidade. Sendo assim, para as formulações com quitosana, não é necessário o tratamento em estufa. A pré-secagem em estufa, tem como finalidade a evaporação parcial da água para menor absorção de água pelos grãos durante a imersão.

Nurul et al., (1999) avaliaram a viscosidade aparente de suspensões de amido em diferentes concentrações e observaram que a viscosidade aparente aumentou com o aumento da concentração de amido.

Quanto maior a concentração de amido na suspensão, maior é a oposição ao fluxo viscoso, devido ao aumento no grau de emaranhamento e nos pontos de contato entre as cadeias (Corradini, et al. 2007).

3.3 Análises dos grãos de café revestidos

Os revestimentos ficaram imperceptíveis a olho nu (Figura 2), mostrando bom desempenho neste quesito, pois os aspectos físicos apresentados pelos grãos de café cru, principalmente a cor, são de extrema importância, uma vez que deles dependerão a aceitação ou a rejeição do produto (Ribeiro et al., 2011).



Fig. 2. Fotografia de um grão de café cru sem revestimento e um grão revestido com o tratamento Q11 (1h na estufa e 1 imersão)

Ao serem observados em microscópio estereoscópio foi possível notar a superfície revestida com maior brilho e pontos esbranquiçados enquanto a superfície sem revestimento se apresenta mais opaca e com uma coloração mais uniforme, o que evidencia a presença do revestimento (Figura 3). Isso torna essa análise uma maneira simples e de baixo custo de verificar a presença do biopolímero na superfície do grão, já que este é imperceptível a olho nu.

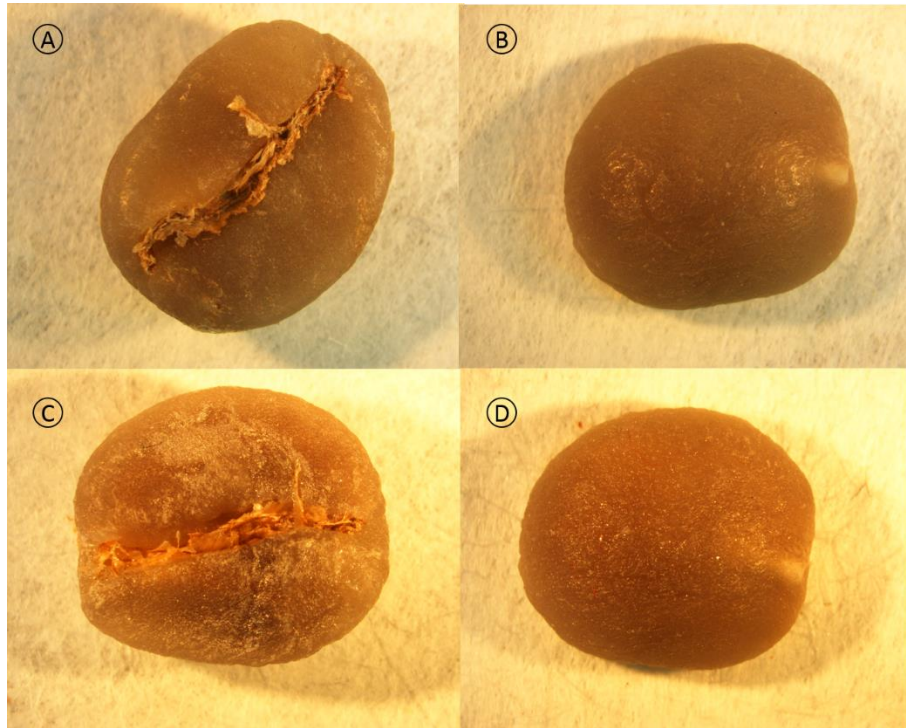


Fig. 3. Imagens em microscópio estereoscópio realizadas em (A) e (B) grãos de café cru antes da aplicação do revestimento e após a aplicação dos tratamentos (C) A32 - amido 3h na estufa e 2 imersões e (B) Q31 – quitosana 3h na estufa e 1 imersão, respectivamente.

Já em imagens de microscopia eletrônica de varredura, foi possível observar de forma clara a presença do revestimento na superfície do grão. Os revestimento se mostram uniformes e bem aderidos aos grãos (Figura 4).

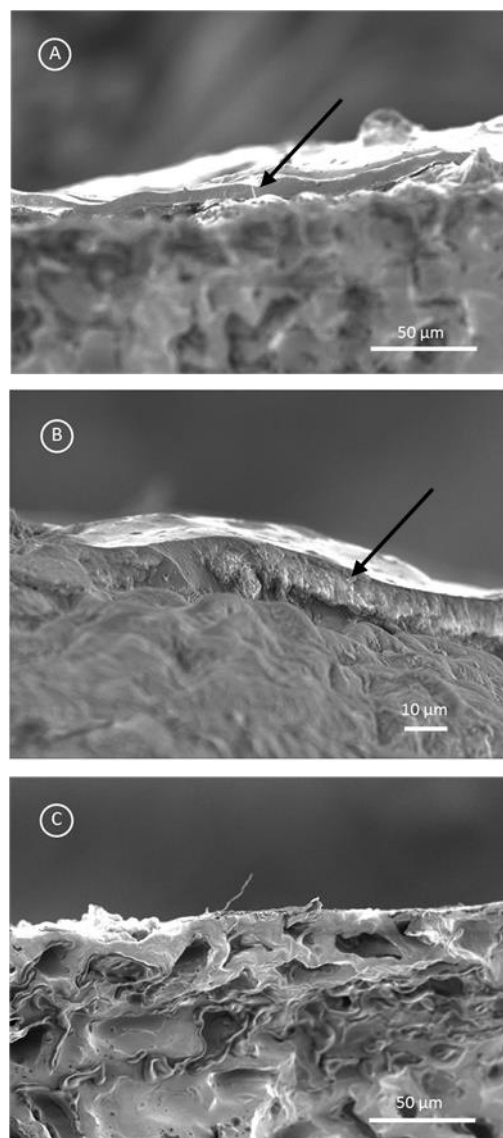


Fig. 4. Imagens de MEV de cortes transversais dos grãos de café submetidos aos tratamentos (A) A11- amido 1h na estufa e 1 imersão; (B) Q31 - quitosana 3h na estufa e 1 imersão e (C) controle – grão sem revestimento.

3.3.1 Cor e teor de água dos grãos

Na Figura 5, observa-se o gráfico da componente principal 1 versus a componente principal 2, que explicaram 56,14% e 20,01% respectivamente, da variação dos dados. Dessa forma, verifica-se a formação de três grupos distintos, em que a formação dos grupos é em função da similaridade apresentada pelos dados. O revestimento de amido com pré-secagem em estufa por três horas e uma imersão dos grãos (A31) conferiu aos grãos maior semelhança quanto à características de cor e teor de água dos grãos não revestidos (controle).

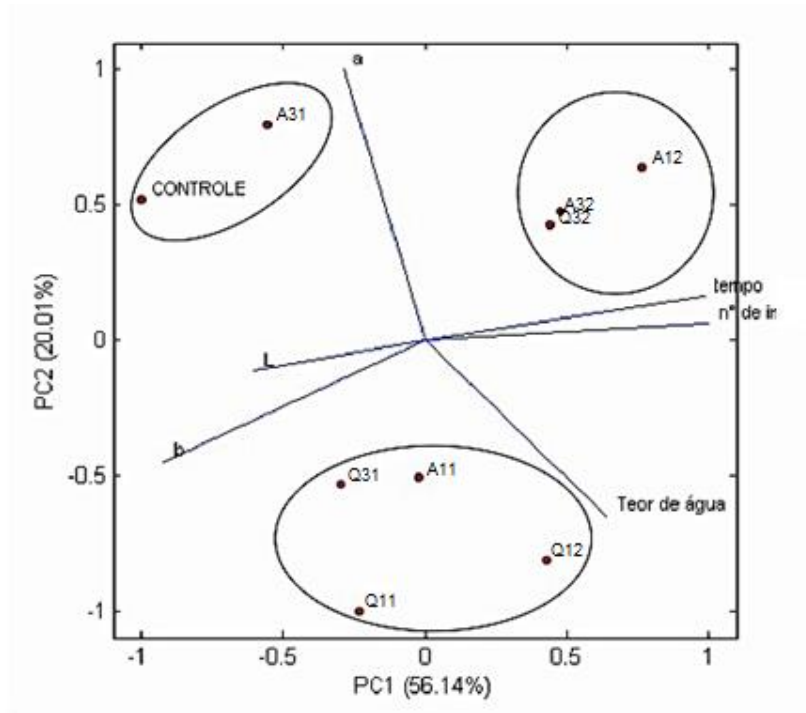


Fig. 5. - PCA para análises de cor e teor de umidade dos grãos. A11 - amido 1h na estufa e 1 imersão; A12 – amido 1h na estufa e duas imersões; A31 - amido 3h na estufa e 1 imersão; A32 - amido 3h na estufa e 2 imersões; Q11 – quitosana 1h na estufa e 1 imersão; Q12 - quitosana 1h na estufa e 1 imersão; Q31 – quitosana 3h na estufa e 1 imersão; Q32 - quitosana 3h na estufa e 2 imersões; Controle – grão sem revestimento.

A manutenção do teor de água dos grãos próximos aos valores do tratamento controle indica a eficiência do tratamento A31 em não alterar o conteúdo de água dos grãos. Isto é uma característica positiva, já que o aumento poderia favorecer a deterioração do produto no armazenamento. A proximidade com os parâmetros de cor que o tratamento A31 conferiu aos grãos pode ser explicada por ter sido feita apenas uma imersão. Possivelmente isso resultou em uma película mais homogênea, e também pode ser atribuído ao menor teor de água nos grãos, pois alta umidade pode causar mudança na tonalidade dos grãos (Nobre et al., 2007).

Além do tratamento A31, também foi selecionado o tratamento Q11, por ser o tratamento que demanda menor processamento, para análise sensorial, para detectar se o revestimento de ambos os polímeros (amido e quitosana) confere algum sabor desagradável aos grãos de café antes mesmo do armazenamento.

3.3.2 Análise sensorial

As notas finais da análise sensorial dos cafés de café revestidos com os tratamentos Q11 e A31, e do controle estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6.

Nota final da análise sensorial dos cafés com e sem revestimentos. Médias seguidas de mesmas letras minúsculas na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Revestimento	Nota final
Controle	82,66 ^a
Q11	83,05 ^a
A31	83,55 ^a

Observa-se que a nota final dos grãos revestidos com quitosana ou amido igual ao controle (café sem revestimento). Desse modo, pode-se inferir que estes revestimentos não prejudicam a qualidade sensorial dos grãos de café, mostrando-se aptos para esta aplicação.

4. Conclusão

Diante dos resultados dos parâmetros físicos (cor e umidade) dos grãos e sensorial da bebida, recomenda-se o uso de amido com pré-secagem de 3 horas e 1 imersão para manter as características mais próximas ao grão não revestido.

Devido os filmes de quitosana terem maior umidade, estes alteraram mais as características físicas de umidade e cor dos grãos. Porém não alteraram a característica sensorial da bebida.

Portanto a incorporação de aditivos que diminuam a hidroflicidade desses filmes, como por exemplo α -tocoferol, é uma alternativa para aplicação de quitosana para revestimento dos grãos.

REFERÊNCIAS

- ASTM. American society standard testing and materials (2000) *Standard practice for conditioning plastics for testing*. D618-00. Philadephia,PA: 4 p.
- ASTM. American society standard testing and materials (2007). *Standard test method for moisture content of paper and paperboard by oven drying*. ASTM D644- 99R07.
- Aquino, A. B., Blank, A. F., & Aquino Santana, L. C. L. (2015). Impact of edible chitosan–cassava starch coatings enriched with *Lippia gracilis* Schauer genotype mixtures on the shelf life of guavas (*Psidium guajava* L.) during storage at room temperature. *Food Chemistry*, 171, 108–116.

- Assis, O. B. G., & Britto, D. (2011). Evaluation of the antifungal properties of chitosan coating on cut apples using a non-invasive image analysis technique. *Polymer International*, 60(6), 932–936.
- Borém, F. M., Nobre, G. W., Fernandes, S. M., Gualberto, R., Pereira, F. A., & Damasceno De Oliveira, P. (2008). Avaliação sensorial do café cereja descascado, armazenado sob atmosfera artificial e convencional *Ciênc. Agrotec. Lavras*, 32(6), 1724–1729.
- Borém, F. M., Ribeiro, F. C., Figueiredo, L. P., Giomo, G. S., Fortunato, V. A., & Isquierdo, E. P. (2013). Evaluation of the sensory and color quality of coffee beans stored in hermetic packaging. *Journal of Stored Products Research*, 52, 1–6.
- Cerqueira, M. A., Lima, A. M., Souza, B. W. S., Teixeira, J. A., Moreira, R. A., & Vicente, A. A. (2009). Functional polysaccharides as edible coatings for cheese. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(4), 1456–62.
- Chien, P.-J., Sheu, F., & Yang, F.-H. (2007). Effects of edible chitosan coating on quality and shelf life of sliced mango fruit. *Journal of Food Engineering*, 78(1), 225–229.
- Corradini, E., Teixeira, E. D. M., Agnelli, J. A. M., & Mattoso, L. H. C. (2007). Amido termoplástico. *Embrapa Instrumentação Agropecuária*, 2.
- Corrêa, P. C., Afonso Júnior, P. C., Silva, F. S., & Ribeiro, D. M. (2003). Qualidade dos grãos de café (*Coffea arabica* L.) durante o armazenamento em condições diversas. *Revista brasileira de armazenamento*, 7, 137-147.
- Dias, M. V., Machado Azevedo, V., Borges, S. V., Soares, N. de F. F., de Barros Fernandes, R. V., Marques, J. J., & Medeiros, E. A. A. (2014). Development of chitosan/montmorillonite nanocomposites with encapsulated α -tocopherol. *Food Chemistry*, 165, 323–329.
- Ferreira, D. F. (2011). Sisvar: a computer statistical analysis system. *Ciência e agrotecnologia*, 35(6), 1039-1042.

- Figueiredo, L. P., Borém, F. M., Cirillo, M. Â., Ribeiro, F. C., Giomo, G. S., & de JG Salva, T. (2013). The potential for high quality bourbon coffees from different environments. *Journal of Agricultural Science*, 5(10), 87.
- Garrido Assis, O. B., & de Britto, D. (2011). Evaluation of the antifungal properties of chitosan coating on cut apples using a non-invasive image analysis technique. *Polymer International*, 60(6), 932–936.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. (1999). Green coffee: determination of loss in mass at 105°C: ISO 6673, 17 p.
- Li, J., Ye, F., Liu, J., & Zhao, G. (2015). Effects of octenylsuccination on physical, mechanical and moisture-proof properties of stretchable sweet potato starch film. *Food Hydrocolloids*, 46, 226–232.
- Li, X., Wang, C., Lu, F., Zhang, L., Yang, Q., Mu, J., & Li, X. (2015). Physicochemical properties of corn starch isolated by acid liquid and l-cysteine. *Food Hydrocolloids*, 44, 353–359.
- Lingle, T. R. (2011). The coffee cupper's handbook: a systematic guide to the sensory evaluation of coffee's flavor. Long Beach, CA: *Specialty Coffee Association of America*.
- Limchoowong, N., Sricharoen, P., Techawongstien, S., & Chanthai, S. (2016). An iodine supplementation of tomato fruits coated with an edible film of the iodide-doped chitosan. *Food Chemistry*, 200, 223–9.
- Liu, K., Liu, J., Li, H., Yuan, C., Zhong, J., & Chen, Y. (2016). Influence of postharvest citric acid and chitosan coating treatment on ripening attributes and expression of cell wall related genes in cherimoya (*Annona cherimola* Mill.) fruit. *Scientia Horticulturae*, 198, 1–11.
- López, O. V., García, M. A., & Zaritzky, N. E. (2008). Film forming capacity of chemically modified corn starches. *Carbohydrate Polymers*, 73(4), 573–81.
- Nobre, G. W. (2005). *Alterações Qualitativas Do Café Cereja Descascado Durante O*. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia) - Universidade Federal de

- Lavras, 124p.
- Nobre, G. W., Borém, F. M., Fernandes, S. M., & Pereira, R. G. F. A. (2007). Alterações químicas do café-cereja descascado durante o armazenamento. *Coffee Science*, 2(1), 1-9.
- Nunes, C. A., Freitas, M. P., Pinheiro, A. C. M., & Bastos, S. C. (2012). Chemoface: a novel free user-friendly interface for chemometrics. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 23(11), 2003–2010.
- Nurul I, M., Mohd. Azemi, B. M. ., & Manan, D. M. . (1999). Rheological behaviour of sago (Metroxylon sago) starch paste. *Food Chemistry*, 64(4), 501–505.
- Ribeiro, F. C., Borém, F. M., Giomo, G. S., De Lima, R. R., Malta, M. R., & Figueiredo, L. P. (2011). Storage of green coffee in hermetic packaging injected with CO₂. *Journal of Stored Products Research*, 47(4), 341–348.
- Soares, N. D. F., Lopes, F. A., Alves Medeiros, E. A., Fontes, F., & Aparecida, E. (2007). Avaliação de revestimento contendo extrato de mostarda e da sanitização na conservação de batata-baroa. *Revista Ceres*, 54(314), 383-388.
- Vieira, G., Silva, J. N. D., SILVA, J., & Vilela, E. R. (2000). Avaliação da qualidade de café beneficiado armazenado em silo metálico modular. In SIMPOSIO de Pesquisa dos Cafés do Brasil, 1. Pocos de Caldas (Brasil), Setembro 26-29, 2000. Resumos expandidos...
- Yuan, Y., & Lee, T. R. (2013). Contact angle and wetting properties. *In Surface science techniques* p. 3-34. Springer Berlin Heidelberg.
- Zhou, J., Tong, J., Su, X., & Ren, L. (2016). Hydrophobic starch nanocrystals preparations through crosslinking modification using citric acid. *International Journal of Biological Macromolecules*, 91, 1186–1193.

**ARTIGO 2 - INCORPORAÇÃO DE α -TOCOFEROL E ARGILA
BENTONITA EM SUSPENSÕES POLIMÉRICAS PARA
REVESTIMENTO DE GRÃOS DE CAFÉ CRU**

Artigo formatado conforme normas da revista *Food Chemistry*

RESUMO

Com o objetivo de avaliar a incorporação α -tocoferol (TOC) em suspensões de amido e de quitosana, diferentes energias de agitação foram testadas, e, a partir dos resultado foi incorporada argila bentonita (BNT) nos melhores tratamentos para reforçar as propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água. Inicialmente foram aplicadas diferentes energias de agitação ultrassônica (960, 1920 e 3840 J.mL⁻¹) para incorporação do TOC (10 %) em filmes de amido e de quitosana. Avaliou-se o diâmetro médio das partículas (DMP), índice de polidispersividade (IPD) e potencial zeta (ζ) das soluções poliméricas e os filmes foram caracterizados quanto à ação antioxidante (AA) e energia de superfície (ES). Posteriormente, o tratamento selecionado na primeira etapa foi utilizado para aplicação da BNT, com as variáveis BNT (0 e 2%) e TOC (0 e 10%). Estes tratamentos foram avaliados quanto à resistência à punctura (RP), à compressão (RC) e permeabilidade ao vapor de água (PVA). Os compósitos de amido e de quitosana apresentaram DMP e ζ médios de 255,5nm e -15,1 mV e 462nm e 29,1 mV, respectivamente. O IPD e a ES não apresentaram diferença significativa e a ES dos grão de café cru também não diferiu da ES dos filmes avaliados, o que indica boa interação entre as suspensões e os grãos de café durante o revestimento. O tratamento que se destacou quanto à AA foi o compósito de quitosana e TOC obtido com energia de agitação de 960 J.mL⁻¹, o que é uma característica desejável para aplicação nos grãos de café, por isso este tratamento foi selecionado para incorporação de BNT. A incorporação de BNT no filme selecionado, diminuiu a PVA e a RP, e aumentou a RC, portanto recomenda-se o uso deste tratamento para revestir grãos de café cru para se ter ação antioxidante, com uma menor permeabilidade ao vapor de água.

Palavras-chave: Quitosana; amido; conservação; nanotecnologia

1. Introdução

Formas alternativas de armazenamento de grãos de café cru, vem sendo bastante estudados com o intuito de manter a qualidade do café por tempo mais prolongado (Figueiredo et al., 2013). Dois pontos importantes durante o armazenamento são manter baixa a umidade dos grãos e evitar a oxidação lipídica. O aumento excessivo da umidade dos grãos durante o armazenamento favorece o crescimento de fungos. O ideal é que o teor de água não ultrapasse 14% durante o armazenamento (Bucheli, Meyer, Pittet, Vuataz, & Viani, 1998). A oxidação lipídica também é um ponto que deve ser observado. Os ácidos graxos saturados, incluindo aráquico, esteárico e palmítico estão relacionados com a boa qualidade sensorial da bebida (Figueiredo et al., 2015) e por isso devem ser preservados ao longo do armazenamento.

Embalagens frequentemente utilizadas para armazenamento e exportação dos grãos de café cru são os sacos de juta. Estas embalagens não oferecem barreira ao vapor de água e ao oxigênio, o que favorece o aumento da umidade dos grãos e a oxidação lipídica, respectivamente. Outra embalagem utilizada são os *big bags*, normalmente produzidos de polietileno, que podem ter capacidade de 1.200 Kg a 21,6 toneladas. O *big bag* facilita o manuseio mecanizado, o que diminui a necessidade de mão de obra (Borém et al., 2008). Entretanto, a alta capacidade destas embalagens pode danificar os grãos, devido ao empilhamento dos mesmos, causando defeitos que aceleram a perda de qualidade do café.

A incorporação de agentes ativos, como agentes antioxidantes, em biopolímeros para embalagens e revestimento de alimentos, geram novas alternativas para manter a qualidade dos alimentos acondicionados e prolongar sua vida útil (Cruz-Romero, Murphy, Morris, Cummins, & Kerry, 2013). Esta tecnologia é conhecida como embalagem ativa e vem sendo muito aplicada para manter ou até mesmo melhorar as características dos alimentos (Dias et al., 2014).

A incorporação de α -tocoferol em biopolímeros, em filmes e revestimentos poliméricos tem sido bastante estudado, devido ao seu efeito antioxidante, com o intuito de prevenir a oxidação lipídica do alimento acondicionado (Georgantelis, Blekas, Katikou, Ambrosiadis, & Fletouris, 2007; Granda-Restrepo, Peralta, Troncoso-Rojas, & Soto-Valdez, 2009; Han, Hwang, Min, & Krochta, 2008; Marcos et al., 2014; Zambrano-Zaragoza et al., 2014).

Nanoemulsões podem ser geradas por uso de homogeneizador ultrassônico. O tratamento de ultrassom facilita a dispersão das cadeias poliméricas auxiliando na formação de uma suspensão homogênea (Cheng, Chen, Liu, Ye, & Ke, 2010). Partículas agregadas podem ser divididas e serem dispersas novamente em meio aquoso e assim obter a estabilidade a longo prazo (Wang, Wang, & Chen, 2005).

A argila bentonita (BNT) é uma argila com alta hidrofilicidade, que se dispersa facilmente na maioria dos biopolímeros, já que estes são hidrofílicos em sua maioria. A BNT têm atraído um interesse em particular devido ao seu bom desempenho em baixas cargas de enchimento, pois apresenta grande área superficial, alta resistência e rigidez, boa proporção de plaquetas individuais, abundância na natureza e baixo custo (Vartiainen, Tammelin, Pere, Tapper, & Harlin, 2010).

Com isso, objetivou-se com este trabalho avaliar suspensões de amido e de quitosana incorporados com α -tocoferol, submetidos a diferentes energias de agitação, quanto a estabilidade da emulsão, hidrofobicidade e ação antioxidante, para aplicação em grãos de café cru. E também avaliar a influencia da incorporação de BNT, na permeabilidade ao vapor de água, resistencia à punctura e à compressão.

2. Material e métodos

2.1 Material

Quitosana, fornecida pela Polymar Ciência e Nutrição S / A, com grau de desacetilação de 85,9%. Ácido cítrico fornecido pela Pró-químios. Amido modificado de mandioca, fornecido pela Cassava S/A. Glicerol fornecido pela Sigma-Aldrich. α -Tocoferol fornecido pela DMS nutrition. Argila bentonita (Cloisite Na⁺) foi fornecida pela Southern Clay Products, Inc. Lecitina de soja fornecida pela Pró-químios. Grãos de café (*Coffea arabica L.*), provenientes de um único lote comercial, com nota entre 82 e 85 pontos, de acordo com a escala da Specialty Coffee Association of América (SCCA).

2.2 Delineamento experimental

Foi realizada uma experimentação sequencial em que os fatores estudados foram energia de agitação (960, 1920 e 3840 J.mL⁻¹), e tipo de biopolímero, amido (A) e quitosana (Q). O experimento foi conduzido, usando um delineamento inteiramente casualizado, com 3 repetições. Na Tabela 1 encontra-se a descrição dos tratamentos desenvolvidos.

Tabela 1

Tratamentos aplicados para incorporação de α -tocoferol nas suspensões poliméricas e suas respectivas siglas

Tratamento	Polímero	Energia (J.mL ⁻¹)
A960	Amido	960
A1920	Amido	1920
A3840	Amido	3840
Q960	Quitossana	960
Q1920	Quitossana	1920
Q3840	Quitossana	3840

Para avaliação da incorporação da argila BNT foram estudados os fatores BNT em concentração de 0 e 2% e α -tocoferol (TOC) em concentração de 0 e 10% em delineamento inteiramente casualizado, com 3 repetições. Na Tabela 2 estão apresentados os tratamentos e suas respectivas siglas.

Tabela 2

Tratamentos para primeira etapa e suas respectivas siglas

Sigla	BNT (%)	TOC (%)
QUI	0	0
BNT	2	0
TOC	0	10
BNT/TOC	2	10

1ª ETAPA

2.3 Desenvolvimento dos filmes

As suspensões poliméricas foram obtidas nas mesmas condições do artigo 1. Foi realizada a dispersão de 10% (p/p) de α -tocoferol em 50 mL de solução em agitador Ultra-turrax (T 25, Ika-werke, Germany) por 45min a 1500 rpm e em seguida agitação ultrassônica em equipamento SonifierCellDisruptorBranson - Model 450D, Manchester, UK, com potência de 400 W por 15 min com amplitude de 20, 40 e 60% (Ren, Park, Kim, & Lim, 2016), que correspondem às energias de 960, 1920 e 3840 J.mL⁻¹, respectivamente de acordo com a equação 1 (Christensen, 1985):

$$EA = \frac{P \times t}{V} \quad (1)$$

Em que, EA é a energia ultrassônica aplicada à amostra (J.mL⁻¹); P é a potência emitida pelo aparelho (W); t é o tempo de agitação ultrassônica (s) e V é o volume de suspensão (mL).

Para facilitar a incorporação do α -tocoferol nas suspensões de amido, foi utilizado emulsificante lecitina de soja na proporção de 1:1 em relação ao tocoferol.

Para formação dos filmes biopoliméricos, as suspensões poliméricas foram vertidas em placas mantendo-se uma proporção de 25 mL de solução para 100 cm².

2.4 Análises nas suspensões poliméricas

2.4.1 Diâmetro médio das partículas, índice de polidispersividade e potencial zeta

As medições foram realizadas em um instrumento de dispersão dinâmica de luz (Zetasizer Nano ZS, Malvern Instruments, Malvern, Reino Unido), com um feixe de laser (633 nm) a um ângulo de 90°. Antes das medições, para evitar a multiplicação dos efeitos de dispersão e a fim de assegurar o livre movimento Browniano das partículas, as amostras foram diluídas (100x) utilizando uma solução tampão (pH 3,0). O diâmetro médio das partículas (DMP) e o índice de polidispersibilidade (PDI) foram calculados a partir da distribuição de tamanho de partícula e os valores de potencial zeta (ζ) foram determinados pela medição da mobilidade eletroforética, a 25°C e expressos em mV. Todas as medições foram realizadas à temperatura ambiente (Jadhav, Holkar, Karekar, Pinjari, & Pandit, 2015).

2.5 Análises nos filmes

2.5.1 Ângulo de contato e energia de superfície

As medidas de ângulo de contato foram realizadas nos filmes e na superfície dos grãos em equipamento Drop Shape Analyzer – DSA25. Para determinação da energia superficial, energia polar e dispersiva ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$), foram também medidos os ângulos de contato com o glicerol e com o tolueno e foi calculada pelo software através do método OWRK.

2.5.2 Ação Antioxidante

Para determinação da ação antioxidante do α -tocoferol foi utilizado o método de eliminação do radical livre estável 1,1-difenil-2-picrilhidrazil (DPPH), adotando a metodologia de Byun et al. (2010). Foram cortados 0,2 g de filme em pedaços pequenos e adicionados em 2 mL de etanol 80% (v/v) em tubos de ensaio revestidos com papel alumínio para evitar a entrada de luz. A mistura foi agitada

em Vortex por três minutos e permaneceu em repouso a temperatura ambiente por três horas, em um ambiente escuro. Em seguida, foram agitadas novamente por três minutos em Vortex. Foi coletado 0,1 mL do extrato etanólico e adicionado em 3,9 mL de DPPH a 0,1 mM em etanol 80% (v/v) também em tubos de ensaio revestidos com papel alumínio e agitou-se em Vortex por um minuto. A mistura ficou novamente em repouso em um ambiente escuro por 30 min. Para quantificação da atividade sequestradora de radicais foi medida a absorbância das soluções a 517 nm em espectrômetro (SPECTROPHOTOMETER SP 2000UV), usando o etanol 80% com DPPH 0,1 mM como controle. A atividade antioxidante (% AA) foi calculada pela diferença entre absorbâncias medidas da solução DPPH com a amostra e o controle, dividido pelo controle.

2ª ETAPA

2.6 Desenvolvimento dos filmes

Para incorporação da argila BNT a 0 e 2% (p/p) e TOC a 0 e 10% (p/p), utilizou-se a mesma metodologia usada para incorporação do α -tocoferol no tratamento Q960. E o tratamento controle (QUI) não passou por agitação ultrassônica.

Para revestimento dos grãos de café as suspensões passaram por pré-secagem em estufa por 1 hora antes da aplicação. Os revestimentos foram aplicados pelo método de imersão e secos em secador com leito semi-fluidizado por 30 minutos a 30°C.

2.7 Análise de punctura

A resistência à punctura foi avaliada nos filmes em analisador de textura (Stable Microsystems, modelo TATX2i, Inglaterra), seguindo a metodologia de Azevedo et al. (2015). A resistência máxima a ruptura foi dividida pela espessura, para eliminar o efeito de diferentes espessuras ao longo dos filmes confeccionados, e a deformação máxima antes da ruptura foi observada.

2.8 Permeabilidade ao vapor de água

As análises de permeabilidade ao vapor de água (PVA) foram realizadas em cápsulas com área de permeação de 21 cm² em câmara de umidade contendo água destilada pura, que manteve a umidade relativa externa a 90% UR e temperatura de 20° C ± 2°C. No interior das cápsulas foi colocada sílica, para manter umidade relativa interna sempre inferior a externa, induzindo o transporte de vapor de água para o interior das capsulas conforme o método E96 ASTM (1995).

Para determinação da taxa transporte de vapor de água, foram realizadas pesagens de 24 em 24h durante 7 dias. Foi gerada uma reta com os valores de ganho de peso em função do tempo e a inclinação da reta foi ajustada por regressão linear ($R^2 > 0,9$), e a taxa de transporte de vapor de água (TTVA, g/h/m²) foi calculada a partir da inclinação da reta dividida pela área de permeação dos filmes (m²). A PVA do filme foi calculada segundo a equação:

$$PVA = (TTVA \cdot \delta) / \Delta P \quad (\text{Eq. 1})$$

em que δ é a espessura dos filmes e ΔP é a diferença de pressão de vapor interna e externa da capsula: $\Delta P = S \cdot (R_1 - R_2)$. Onde S é a pressão de vapor saturado na temperatura do

teste (2809 kPa), R_1 é a UR do lado externo da cápsula (90%) e R_2 é a UR dentro da cápsula que continha sílica (0%).

2.9 Difração de raios X

As análises foram realizadas nos filmes em difratômetro Philips modelo PW1840, usando como fonte de irradiação o cobalto ($\lambda = 1.725 \text{ \AA}$), operando a 35 kV e 25 mA. Os dados foram registrados ao longo de um intervalo 2θ de $2 - 35^\circ$.

2.10 Compressão nos grãos de café cru revestidos

Com o intuito de avaliar o desempenho dos revestimentos quanto à proteção dos grãos durante o armazenamento, foi realizados ensaios de compressão nos grãos de café cru revestidos, em analisador de textura (Stable Microsystems, modelo TATX2i, Inglaterra) com probe de 314 mm^2 de área, velocidade de teste de 2 mm/s e com desencadeador de força 30g .

2.10 Análise Estatística

Para análise dos resultados dos testes foi realizado a análise variância e as médias foram comparadas entre si, pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade, pelo software SISVAR® (Ferreira, 2011).

3. Resultados e discussão

1ª Etapa

3.1 Análise nas suspensões poliméricas

3.1.1 Tamanho de partícula, índice de polidispersividade e potencial zeta

Não foi observado diferença significativa ($p > 0,05$) entre as amostras para IPD e o valor médio foi de 0,3. Segundo Lemarchand, *et al.* (2003), valores de IPD abaixo 0,3 indicam uma distribuição homogênea de tamanho das partículas dispersas na suspensão, o que é interessante para garantir ação antioxidante dos revestimentos de forma homogênea para todos os grãos (Park, Park, & Kim, 2015).

Não foi observada diferença significativa ($p < 0,05$) para energia de agitação ($p < 0,05$) no DMP e ζ .

Tabela 3

Medias de diâmetro médio das partículas (nm) e potencial zeta (mV) dos tratamentos de amido e de quitosana. Médias seguidas de mesmas letras minúsculas na coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Polímero	DMP (nm)	ζ (mV)
Amido	255,5 ^a ($\pm 58,4$)	-15,1 ^a ($\pm 0,05$)
Quitosana	462,2 ^b ($\pm 55,3$)	29,1 ^b ($\pm 0,11$)

O ζ reflete as mudanças na interface das partículas quando em contato com meio dispersante, em razão da dissociação de grupos funcionais na superfície da partícula ou da adsorção de íons presentes no meio aquoso. Assim, quanto maior o potencial na superfície das partículas, maior a repulsão entre as mesmas, e conseqüentemente, mais difícil de se aglomerarem. Portanto, a estabilidade da emulsão, está relacionada com o aumento do ζ em valores absolutos (Schaffazick, Guterres, Freitas, & Pohlmann, 2003).

Ren et al. (2016) observaram a redução dos valores DMP e ζ que foram de 1253 para 416 nm e -6 para -22,40 mV, respectivamente, com a aplicação de

agitação ultrassônica variando de 0 a 700 J.mL⁻¹, e conseguiram manter a estabilidade por 28 dias do tratamento com maior estabilidade.

Aresta, Calvano, Trapani, Zambonin, & De Giglio, (2014) avaliaram emulsões de quitosana e α -tocoferol sintetizadas a partir de gelificação iônica. Estes autores encontraram valores de tamanho de partícula de 494 nm, IPD de 0,26 e potencial zeta de 28,6 mV para o tratamento com maior estabilidade.

Com base na comparação dos valores observados de potencial zeta cada polímero testado e os valores apresentados para emulsões consideradas estáveis, de acordo com os autores acima, pode-se afirmar que a quitosana teve maior estabilidade, já que o potencial zeta foi maior se aproximou mais do valor apresentado na literatura 29,1 e 28,6 mV.

3.2 Análise nas suspensões poliméricas

3.2.1 Atividade Antioxidante

A interação entre amplitude de agitação e polímero foi significativa ($p > 0,05$) para atividade antioxidante. As médias para cada tratamento podem ser observadas na Tabela 4.

Todos os tratamentos apresentaram ação antioxidante. O tratamento com Q960 foi o que apresentou maior ação antioxidante.

Tabela 4

Medias de atividade antioxidante (%) dos tratamentos de amido e de quitosana submetidos as diferentes amplitudes de agitação. Médias seguidas de mesmas letras minúsculas e maiúscula na coluna e na linha, respectivamente, não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Polímero	Energia de Agitação ($J.m^{-1}$)		
	960	1920	3840
Amido	39,3 ^{aA} ($\pm 2,4$)	37,0 ^{aA} ($\pm 2,6$)	38,0 ^{aA} ($\pm 0,3$)
Quitosana	50,3 ^{bB} ($\pm 2,3$)	39,3 ^{aA} ($\pm 2,4$)	36,2 ^{aA} ($\pm 2,3$)

O uso de ácido cítrico na elaboração dos filmes de quitosana, pode ter contribuído para maior poder antioxidante dos filmes. Bonilla et al. (2013) estudaram o efeito da adição de diversos antioxidantes, dentre eles α -tocoferol e ácido cítrico em bendas de amido/quitosana e observaram ação antioxidante do ácido cítrico, porém menor que a ação do α -tocoferol.

A agitação ultrassônica pode gerar temperaturas locais elevadas dependendo da intensidade (Wang et al., 2005), isso pode ter gerado uma degradação parcial do ácido cítrico presente nos filmes de quitosana, quando submetidos maiores amplitudes de agitação, devido ao ácido ser menos estável termicamente (Viviane Machado Azevedo, Silva, Gonçalves Pereira, da Costa, & Borges, 2015; Da Róz, Zambon, Curvelo, & Carvalho, 2011).

3.2.2 Ângulo de contato e energia superficial

A interação entre amplitude de agitação e polímero foi significativa ($p > 0,05$) para ângulo de contato (Tabela 5).

Tabela 5

Medias de ângulo de contato ($^{\circ}$) dos tratamentos de amido e de quitosana submetidos as diferentes amplitudes de agitação. Médias seguidas de mesmas letras minúsculas e maiúscula na coluna e na linha, respectivamente, não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Polímero	Energia de Agitação ($J.m^{-1}$)		
	960	1920	3840
Amido	99,853 ^{ba} ($\pm 0,4$)	85,277 ^{ab} ($\pm 0,7$)	76,318 ^{ac} ($\pm 0,9$)
Quitosana	92,563 ^{aA} ($\pm 0,6$)	102,02 ^{bB} ($\pm 0,3$)	95,864 ^{bA} ($\pm 1,6$)

Todos os filmes de quitosana apresentaram valores de ângulos de contato maiores que 90° . Segundo Yuan & Lee, (2013), valores de ângulo de contato maiores que 90° podem ser um indicativo de hidrofobicidade.

O artigo 1 apresentou valor de ângulo de contato de $53,96^{\circ}$ para filme de quitosana sem α -tocoferol, isso mostra a incorporação de α -tocoferol foi capaz de reduzir o ângulo de contato dos filmes. O aumento da hidrofobicidade de filmes de quitosana com a incorporação de α -tocoferol está relacionada com a natureza apolar do α -tocoferol (Dias et al., 2014), o que foi confirmado com a análise da energia de superfície dos filmes. A hidrofobicidade dos filmes é desejada para manter o teor de água dos grãos de café cru baixo durante o armazenamento.

O uso de α -tocoferol em filmes de amido, também aumentou o valor do ângulo de contato, quando comparado com o artigo 1, ângulo de contato de $79,09^{\circ}$ para filme de amido sem α -tocoferol. O tratamento A960 foi o mais hidrofóbico dentre os tratamentos de amido, isto pode estar relacionado com o tipo de emulsão formado em função da energia ultrassônica aplicada.

Para a energia superficial, a amplitude e o tipo de polímero não foram significativos ($p>0,05$) apresentando valor médio de $28,4 \text{ mN.m}^{-1}$ ($\pm 1,09$). Já o grão de café cru apresentou energia superficial de $30,1 \text{ mN.m}^{-1}$ ($\pm 4,69$). A energia de superfície dos filmes poliméricos e dos grãos de café cru não apresentaram diferença significativa ($p>0,05$).

Para os parâmetros componentes polar e dispersiva, os fatores avaliados (tipo de polímero e amplitude) também não foram significativos e apresentaram valores médios de $1,8 \text{ mN.m}^{-1}$ ($\pm 2,09$) e $26,7 \text{ mN.m}^{-1}$ ($\pm 2,26$), respectivamente. Já os grãos de café cru apresentaram valores de componentes polar e dispersiva de $7,1 \text{ mN.m}^{-1}$ ($\pm 2,92$) e $23,0 \text{ mN.m}^{-1}$ ($\pm 1,8$), respectivamente. O que é interessante para uma boa aderência do revestimento ao grão.

A componente polar está relacionada com a fração polar da superfície, ou seja, a parte que tem boa interação com água. Os valores superiores da componente dispersiva em relação a componente polar, e também os baixos valores de energia superficial evidenciam que tanto o grão de café cru quanto os revestimentos apresentam caráter hidrofóbico (Casariego et al., 2008).

A energia superficial, tanto da superfície do alimento a ser revestido quanto do polímero que será aplicado, é um fator que influencia fortemente o processo de revestimento, pois a adesão está essencialmente relacionada com a energia de superfície do polímero (Casariego et al., 2008). Um material hidrofóbico estabelece forte interação com uma superfície hidrofóbica, assim como um material hidrofílico adere bem sobre uma superfície hidrofílica (Assis & Britto, 2011).

2ª ETAPA

3.3 Análises realizadas nos filmes

3.3.1 Permeabilidade ao vapor de água

A interação de BNT e TOC foi significativa para a permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos grãos revestidos (tabela 6).

Tabela 6

Permeabilidade ao vapor de água ($\times 10^{-10}$ g/m.s.Pa). Médias seguidas de mesmas letras minúsculas na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

BNT (%)	α -Tocoferol (%)	
	0	10
0	4,0 ^{bA} ($\pm 0,5$)	5,1 ^{bB} ($\pm 2,2$)
2	2,2 ^{aA} ($\pm 1,0$)	3,7 ^{aB} ($\pm 1,4$)

A incorporação de BNT promoveu a queda da PVA, para os tratamentos QUI e TOC, auxiliando para o desenvolvimento de filmes com maior barreira ao vapor de água. As camadas de argila dispersas pelo polímero, aumenta o trajeto para passagem de vapor de água através da matriz polimérica, o que reduz a difusividade do vapor de água no filme e, conseqüentemente, fortalecendo uma barreira ao vapor de água (Dias et al., 2014).

Já a incorporação de TOC causou o aumento da PVA. A incorporação de TOC reduz a quantidade relativa de estruturas cristalinas na película, levando a uma estrutura mais amorfa, que pode ser observado nos difratogramas no item 3.4, o que aumenta a mobilidade das cadeias, facilitando a difusão das moléculas de água pelo polímero.

Martins; Cerqueira; Vicente, (2012), avaliaram o efeito de diferentes concentrações de TOC em filmes de quitosana e relacionaram o aumento da PVA com a presença de TOC.

3.3.3 Punctura

A interação entre BNT e TOC foi significativa ($p > 0,05$) para RP dos filmes (tabela 7).

Tabela 7

Medidas da resistência a punctura (N/mm) dos filmes. Médias seguidas de mesmas letras minúsculas e maiúscula na coluna e na linha, respectivamente, não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

BNT (%)	α -Tocoferol (%)	
	0	10
0	102,3 ^{aA} ($\pm 33,5$)	277,6 ^{bB} ($\pm 87,6$)
2	223,8 ^{bA} ($\pm 14,2$)	114,1 ^{aA} ($\pm 42,9$)

A incorporação de BNT/TOC diminuiu a RP em relação ao tratamento TOC e se manteve o mesmo em relação ao tratamento BNT. Porém, todos os tratamentos aumentaram a RP em relação ao controle (QUI).

Para deformação, houve diferença significativa ($p < 0,05$) apenas para adição de BNT (tabela 8). A adição de α -tocoferol não interferiu na deformação dos filmes.

Tabela 8

Medidas da deformação (mm) dos filmes antes da ruptura. Médias seguidas de mesmas letras minúsculas na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

BNT (%)	Deformação (mm)
0	9,85 ^a ($\pm 0,33$)
2	8,65 ^b ($\pm 0,36$)

Rhim, Lee e Hong (2011) testaram a incorporação de argila bentonita (closite Na^+) em filmes de ágar e observaram a queda na deformação com a presença de argila bentonita em relação ao controle.

Esse efeito pode ser atribuído ao fato de as cargas de BNT imobilizarem as cadeias poliméricas, dificultando a movimentação das cadeias. A BNT fornece sítios de nucleação e contribui para o crescimento de cristalitos, que pode ser observado nos difratogramas no item 3.4 (Romero-Bastida, Bello-Pérez, Velazquez, & Alvarez-Ramirez, 2015).

3.4 Difração de Raios X

Como pode ser visto na Figura 1, há picos comuns em todos os difratogramas, provavelmente relacionados a quitosana. Na presença de BNT a cristalinidade dos filmes aumenta, já que é possível observar picos nos difratogramas dos tratamentos BNT e BNT/TOC, para os dois ângulos destacados: $\sim 5^\circ$ e $\sim 20^\circ$, que não são observados nos difratogramas dos tratamentos QUI e TOC (Figura 1).

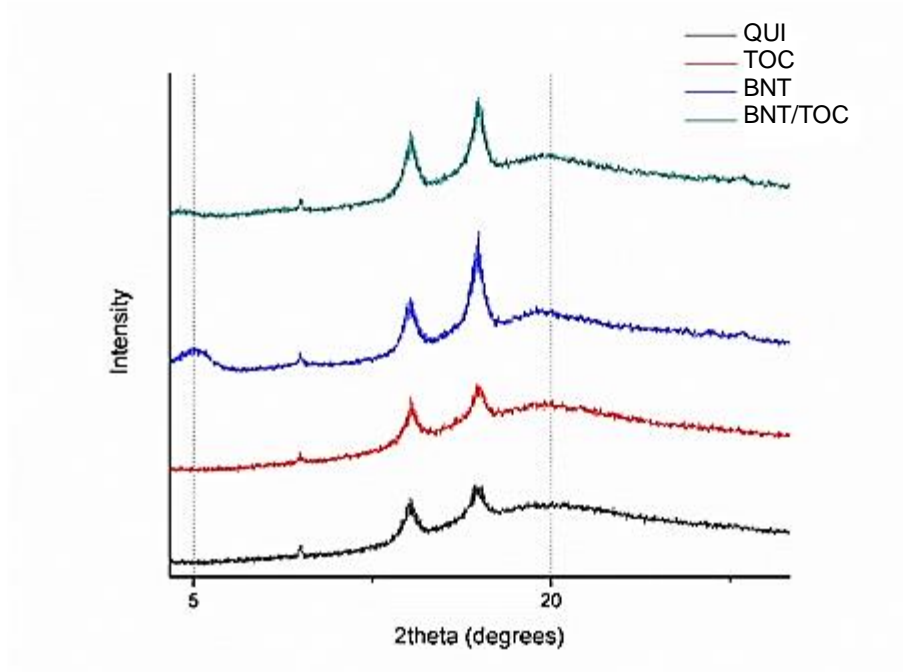


Fig. 1. Difratoograma obtidos a partir da difração de raios X dos tratamentos QUI, TOC, BNT e BNT/TOC

3.5 Análise nos grãos de café cru

3.5.1 Compressão dos grãos de café revestidos

A interação de BNT e TOC não foi significativa para a compressão dos grãos revestidos, porém a resistência a compressão dos grãos de café cru revestidos apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) entre os grãos de café sem revestimento (tabela 9).

Tabela 9

Medidas da compressão (N) dos grão de café cru. Médias seguidas de mesmas letras na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Tratamento	Compressão (N)
Sem revestimento	375,5 ^a ($\pm 27,5$)
QUI	454,7 ^{a, b} ($\pm 17,1$)
BNT	494,4 ^b ($\pm 35,8$)
TOC	496,9 ^b ($\pm 33,3$)
BNT/TOC	461,2 ^{a, b} ($\pm 17,2$)

Os tratamentos TOC e BNT resultaram em grãos de café cru com maior resistência a compressão. Os resultados de resistência a compressão dos grão revestidos corroboram com os resultados e RP dos filmes, pois os tratamentos TOC e BNT também foram os que apresentaram maior RP. Isso mostra que os tratamento BNT e TOC oferecem proteção à compressão para os grãos de café cru, que podem ocorrer durante o armazenamento em grande escala.

4. CONCLUSÃO

Recomenda-se o uso do tratamento TOC/ BNT para revestir grãos de café cru para se ter ação antioxidante, com uma menor permeabilidade ao vapor de água e deformação na punctura.

REFERÊNCIAS

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM.
Designation E96-95: Standard Method for Water Vapor Transmission of Materials. Philadelphia: ASTM, 1995. (Annual Book of ASTM Standards).
- Aresta, A., Calvano, C. D., Trapani, A., Zambonin, C. G., & De Giglio, E. (2014). α -Tocopherol/chitosan-based nanoparticles: characterization and preliminary investigations for emulsion systems application. *Journal of Nanoparticle Research*, 16(2), 2230.
- Azevedo, V. M., Dias, M. V., Borges, S. V., Costa, A. L. R., Silva, E. K., Medeiros, É. A. A., & Soares, N. de F. F. (2015). Development of whey protein isolate bio-nanocomposites: Effect of montmorillonite and citric acid on structural, thermal, morphological and mechanical properties. *Food Hydrocolloids*, 48, 179–188.
- Azevedo, V. M., Silva, E. K., Gonçalves Pereira, C. F., da Costa, J. M. G., & Borges, S. V. (2015). Whey protein isolate biodegradable films: Influence of the citric acid and montmorillonite clay nanoparticles on the physical properties. *Food Hydrocolloids*, 43, 252–258.
- Bonilla, J., Talón, E., Atarés, L., Vargas, M., & Chiralt, A. (2013). Effect of the incorporation of antioxidants on physicochemical and antioxidant properties of wheat starch–chitosan films. *Journal of Food Engineering*, 118(3), 271–278.
- Borém, F. M., Nobre, G. W., Fernandes, S. M., Gualberto, R., Pereira, F. A., & Damasceno De Oliveira, P. (2008). AVALIAÇÃO SENSORIAL DO CAFÉ CEREJA DESCASCADO, ARMAZENADO SOB ATMOSFERA ARTIFICIAL E CONVENCIONAL Sensorial evaluation of shelled cherry-colored type coffee stored under artificial and conventional atmosphere. *Ciênc. Agrotec. Lavras*, 32(6), 1724–1729.
- Bucheli, P., Meyer, I., Pittet, A., Vuataz, G., & Viani, R. (1998). Industrial Storage

of Green Robusta Coffee under Tropical Conditions and Its Impact on Raw Material Quality and Ochratoxin A Content, 4507–4511.

Byun, Y., Kim, Y. T., Whiteside, S. (2010) Characterization of an antioxidant polylactic acid (PLA) film prepared with α -tocopherol, BHT and polyethylene glycol using film cast extruder. *Journal of Food Engineering*, 100, 239–244,.

Casariago, 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(8), 1452–1459.

Cheng, W., Chen, J., Liu, D., Ye, X., & Ke, F. (2010). Impact of ultrasonic treatment on properties of starch film-forming dispersion and the resulting films. *Carbohydrate Polymers*, 81(3), 707–711.

Cruz-Romero, M. C., Murphy, T., Morris, M., Cummins, E., & Kerry, J. P. (2013). Antimicrobial activity of chitosan, organic acids and nano-sized solubilisates for potential use in smart antimicrobially-active packaging for potential food applications. *Food Control*, 34(2), 393–397.

CHRISTENSEN, B. T. Carbon and nitrogen in particle size fractions isolated from Danish Arable soils by ultrasonic dispersion and gravity sedimentation. *Acta Agriculturae Scandinavica*, 35(2) 175-187.

Dias, M. V., Machado Azevedo, V., Borges, S. V., Soares, N. de F. F., de Barros Fernandes, R. V., Marques, J. J., & Medeiros, E. A. A. (2014). Development of chitosan/montmorillonite nanocomposites with encapsulated α -tocopherol. *Food Chemistry*, 165, 323–329.

Ferreira, D. F. (2011) SISVAR: A computer statistical analysis system. *Ciência e Agrotecnologia*, 35, 1039-1042.

Figueiredo, L., Borém, F. M., Ribeiro, F. C., Giomo, G. S., Da, H., Taveira, S., & Malta, M. R. (2015). African Journal of Agricultural Research Fatty acid

- profiles and parameters of quality of specialty coffees produced in different Brazilian regions, *10*(35), 3484–3493.
- Figueiredo, L. P.; Borém, F. M.; Ribeiro, F. C.; Giomo, G. S.; Taveira, J. H. S.; Malta, M. R. (2015) Fatty acid profiles and parameters of quality of specialty coffees produced in different Brazilian regions. *African Journal of Agricultural Research*, *10*, 3484-3493.
- Garrido Assis, O. B., & de Britto, D. (2011). Evaluation of the antifungal properties of chitosan coating on cut apples using a non-invasive image analysis technique. *Polymer International*, *60*(6), 932–936.
- Georgantelis, D., Blekas, G., Katikou, P., Ambrosiadis, I., & Fletouris, D. J. (2007). Effect of rosemary extract, chitosan and α -tocopherol on lipid oxidation and colour stability during frozen storage of beef burgers. *Meat Science*, *75*(2), 256–264.
- Granda-Restrepo, D., Peralta, E., Troncoso-Rojas, R., & Soto-Valdez, H. (2009). Release of antioxidants from co-extruded active packaging developed for whole milk powder. *International Dairy Journal*, *19*(8), 481–488.
- Han, J. H., Hwang, H.-M., Min, S., & Krochta, J. M. (2008). Coating of Peanuts with Edible Whey Protein Film Containing α -Tocopherol and Ascorbyl Palmitate. *Journal of Food Science*, *73*(8), E349–E355.
- Jadhav, A. J., Holkar, C. R., Karekar, S. E., Pinjari, D. V., & Pandit, A. B. (2015). Ultrasound assisted manufacturing of paraffin wax nanoemulsions: Process optimization. *Ultrasonics Sonochemistry*, *23*, 201–207.
- Marcos, B., Sárraga, C., Castellari, M., Kappen, F., Schennink, G., & Arnau, J. (2014). Development of biodegradable films with antioxidant properties based on polyesters containing α -tocopherol and olive leaf extract for food packaging applications. *Food Packaging and Shelf Life*, *1*(2), 140–150.
- Martins, J. T., Cerqueira, M. A., & Vicente, A. A. (2012). Influence of α -tocopherol on physicochemical properties of chitosan-based films. *Food*

Hydrocolloids, 27(1), 220–227.

- Park, C.-E., Park, D., & Kim, B. (2015). Effects of a chitosan coating on properties of retinol-encapsulated zein nanoparticles. *Food Science and Biotechnology*, 24(5), 1725–1733. <https://doi.org/10.1007/s10068-015-0224-7>
- Figueiredo, L., Borém, F. M., Ribeiro, F. C., Giomo, G. S., Da, H., Taveira, S., & Malta, M. R. (2015). African Journal of Agricultural Research Fatty acid profiles and parameters of quality of specialty coffees produced in different Brazilian regions, 10(35), 3484–3493.
- Ren, C., Park, E. Y., Kim, J.-Y., & Lim, S.-T. (2016). Enhancing dispersion stability of alpha-tocopherol in aqueous media using maize starch and ultrasonication. *LWT - Food Science and Technology*, 68, 589–594.
- Romero-Bastida, C. A., Bello-Pérez, L. A., Velazquez, G., & Alvarez-Ramirez, J. (2015). Effect of the addition order and amylose content on mechanical, barrier and structural properties of films made with starch and montmorillonite. *Carbohydrate Polymers*, 127, 195–201.
- Róz, A. L., Zambon, M. D., Curvelo, A. A. S., & Carvalho, A. J. F. (2011). Thermoplastic starch modified during melt processing with organic acids: The effect of molar mass on thermal and mechanical properties. *Industrial Crops and Products*, 33(1), 152–157.
- Schaffazick, S. R., Guterres, S. S., Freitas, L. de L., & Pohlmann, A. R. (2003). Caracterização e estabilidade físico-química de sistemas poliméricos nanoparticulados para administração de fármacos. *Química Nova*, 26(5), 726–737.
- Vartiainen, J., Tammelin, T., Pere, J., Tapper, U., & Harlin, A. (2010). Biohybrid barrier films from fluidized pectin and nanoclay. *Carbohydrate Polymers*, 82(3), 989–996.
- Wang, C., Wang, Q., & Chen, X. (2005). Intercalated PS/Na⁺-MMT Nanocomposites Prepared by Ultrasonically Initiated In Situ Emulsion

Polymerization. *Macromolecular Materials and Engineering*, 290(9), 920–926.

YUAN, Y.; LEE, T. R. Contact angle and wetting properties. (2013) *Surface science techniques*, 51, 3-34,.

Zambrano-Zaragoza, M. L., Mercado-Silva, E., Del Real L., A., Gutiérrez-Cortez, E., Cornejo-Villegas, M. A., & Quintanar-Guerrero, D. (2014). The effect of nano-coatings with α -tocopherol and xanthan gum on shelf-life and browning index of fresh-cut “Red Delicious” apples. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 22, 188–196.