



Universidade Federal de São Carlos
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia
Programa de Pós-graduação em Biotecnologia

Luis Gustavo Paulino Carmelo

**Permeabilidade de filmes plásticos com nanopartículas de
prata utilizados na armazenagem de morangos**

São Carlos/SP
2015



Universidade Federal de São Carlos
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia
Programa de Pós-graduação em Biotecnologia

Luis Gustavo Paulino Carmelo

Permeabilidade de filmes plásticos com nanopartículas de prata
utilizados na armazenagem de morangos

Trabalho apresentado à Universidade
Federal de São Carlos, como parte das
exigências do Programa de Pós-Graduação
em Biotecnologia para obtenção do título de
Mestre.

Orientadores:
Dr. Marcos David Ferreira
Dr. Daniel Souza Corrêa

São Carlos/SP
2015

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

C287p Carmelo , Luis Gustavo Paulino
Permeabilidade de filmes plásticos com
nanopartículas de prata utilizados na armazenagem de
morangos / Luis Gustavo Paulino Carmelo . -- São
Carlos : UFSCar, 2016.
70 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de
São Carlos, 2015.

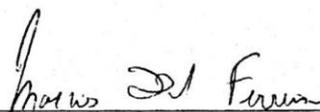
1. Propriedades de barreira. 2. Câmara de
permeação. 3. Método. 4. Embalagem. 5. Pós-colheita.
I. Título.

Luis Gustavo Paulino Carmelo

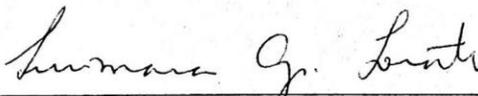
Dissertação de Mestrado submetida
à Coordenação do Programa de
Pós-Graduação em Biotecnologia,
da Universidade Federal de São
Carlos, como requisito parcial para
a obtenção do título de Mestre em
Biotecnologia

Aprovado em: 25/09/2015

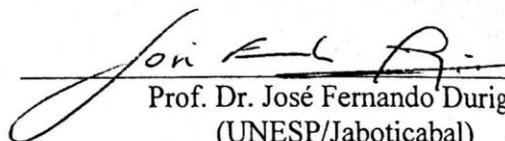
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Marcos David Ferreira - Orientador
(EMBRAPA/PPG-Biotec)



Prof. Dr. Lucimara Aparecida Forato
(EMBRAPA)



Prof. Dr. José Fernando Durigan
(UNESP/Jaboticabal)

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, pelo constante apoio, incentivo e amor.

AGRADECIMENTOS

À Deus, fonte e sentido.

À minha família, pelo exemplo, incentivo, apoio, amor e carinho.

Aos orientadores Dr. Marcos David Ferreira e Dr. Daniel Souza Corrêa, pelo exemplo, orientação, amizade e contribuição no meu crescimento pessoal e profissional.

Ao Dr. Adonai Gimenez Calbo, por toda a contribuição com este trabalho.

Aos funcionários e estudantes da Embrapa Instrumentação, em especial aos analistas e técnicos de laboratório, aos funcionários da oficina mecânica e aos estudantes do laboratório de Pós-colheita.

Ao programa de pós-graduação em Biotecnologia.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa concedida.

À todos os que contribuíram para este trabalho.

RESUMO

PERMEABILIDADE DE FILMES PLÁSTICOS COM NANOPARTÍCULAS DE PRATA UTILIZADOS NA ARMAZENAGEM DE MORANGOS

Frente às elevadas perdas de frutas e hortaliças, o desenvolvimento de novas tecnologias, visando redução das perdas e manutenção da qualidade, tem demonstrando grande crescimento. Melhores condições de embalagem podem trazer grandes benefícios para toda a cadeia produtiva, aumentando a vida de prateleira, garantindo a qualidade e ampliando o potencial de comercialização destes produtos. Conhecer as propriedades de cada material de embalagem, como suas propriedades de barreira, é de grande importância. Além disto, conhecer e avaliar o potencial de utilização de novas tecnologias, como a adição de nanopartículas metálicas aos materiais usados na produção de embalagem, pode melhorar suas propriedades e contribuir para a redução das elevadas perdas pós-colheita atualmente observadas. Esta pesquisa teve como objetivo o desenvolvimento de um método simples e eficaz para avaliação da permeabilidade de filmes plásticos aditivados com nanopartículas de prata e utilizados na armazenagem de alimentos, bem como a avaliação de sua permeabilidade em condições práticas de armazenamento. Para a determinação da permeabilidade dos filmes plásticos, foram projetadas e construídas câmaras de permeação que permitem a troca gasosa através de um filme plástico e aferição da permeabilidade específica de cada filme. Foram avaliados filmes de polietileno de baixa densidade (PEBD) e de policloreto de vinila (PVC), com e sem adição de nanopartículas de prata (NpAg). As câmaras de permeação construídas foram também utilizadas para a avaliação da permeabilidade de filmes plásticos durante o armazenamento de morangos. Os resultados obtidos demonstram que as câmaras de permeação e o método desenvolvido para aferição da permeabilidade são eficientes e convenientes para avaliações de permeabilidade, podendo ser utilizado para diversos tipos de filmes poliméricos. Outrossim, o método desenvolvido para avaliação da permeabilidade de filmes em condições práticas de armazenamento de frutas e hortaliças é eficaz e, desta forma, pode auxiliar no planejamento de embalagens para atmosfera modificada de diversos produtos. Foram observadas diferenças de até 50% na permeabilidade dos filmes testados em condições de armazenamento, quando comparado aos valores obtidos em condições experimentais. Todavia, não

foram observadas diferenças consideráveis de permeabilidade nos filmes aditivados com NpAg, quando comparados aos filmes sem este aditivo.

Palavras-chave: Propriedades de barreira. Câmara de permeação. Método. Embalagem. Pós-colheita.

ABSTRACT

PERMEABILITY OF PLASTIC FILMS WITH SILVER NANOPARTICLES APPLIED TO STRAWBERRY STORAGE

Due to the high postharvest losses of fruit and vegetable, the development of new technologies, aiming to reduce losses and maintain quality has greatly increased. Improved packaging can bring great benefits to the whole production chain, including enhancing shelf life, ensuring quality, and increasing product sale potential. It is important to know each packaging material properties, such as the barrier properties. Moreover, recognizing and evaluating the potential use of new technologies, such as adding metallic nanoparticles to the materials used in packaging production, can improve their properties and contribute to reduce the high postharvest losses. This research aimed to develop a simple and effective method for evaluating permeability of plastic films containing silver nanoparticles used for food storage, as well as to evaluate their permeability in regular storage conditions. To determine the permeability of plastic films, permeation chambers were designed and constructed. Those chambers allow both the gas exchange through a plastic film and permeability measurements for each specific film. Low density polyethylene (LDPE) and polyvinyl chloride (PVC) films, with and without silver nanoparticle (NpAg) addition, were evaluated. The as-prepared permeation chambers were also used to evaluate the plastic film permeability during storage of strawberries. The results evidence that the permeation chambers as well as the developed method for measuring the permeability are efficient and convenient. Such chambers can also be used for many types of polymeric films. Likewise, the developed method for evaluating the permeability in storage conditions of fruits and vegetables is effective; thus, it can assist for planning modified atmosphere packaging applied to different produces. The difference found in permeability values of the tested films under storage conditions was up to 50% when compared to the values obtained under experimental conditions. However, there were no significant permeability differences in films with NpAg when compared to films without that additive.

Key words: Barrier properties. Permeation chamber. Method. Packaging. Postharvest.

Lista de Figuras

Figura 1. Elementos-chave de um modelo para auxílio da predição da vida de prateleira de um produto.....	17
Figura 2. Representação esquemática dos processos de transferência de massa em um sistema alimento-embalagem-ambiente.....	19
Figura 3. Permeação de um gás através de um filme plástico	20
Figura 4. Morfologia do morango	28
Figura 5. Fluxograma do sistema montado para a realização dos ensaios de permeação.....	31
Figura 6. Esquema do funcionamento de uma câmara de permeação.....	32
Figura 7. Sistema confeccionado para umidificação controlada dos gases	34
Figura 8. Restrições controladoras de fluxo.	36
Figura 9. Representação da câmara de permeação em três vistas.....	37
Figura 10. A) Corte das placas de policarbonato utilizando-se uma serra de fita; B) Usinagem do rebaixo para colocação do o'ring; C) Realização dos furos laterais longitudinais para acoplamentos dos dois compartimentos da câmara de permeação; D) Realização da rosca para fixação da conexão de engate rápido nos furos laterais transversais.	38
Figura 11. Representação da permeação de gases (CO ₂ e N ₂) através do filme plástico acoplado à câmara de permeação.....	39
Figura 12. À esquerda, vista geral do cromatógrafo. À direita, detalhe da injeção da amostra gasosa com seringa.	40
Figura 13. Defeitos não aceitáveis para frutos de morango.....	42
Figura 14. Vista superior das câmaras de permeação para avaliação da permeabilidade durante armazenagem de morango.	43
Figura 15. Disposição das câmaras de permeação utilizadas no interior da câmara fria.	44
Figura 16. Representação da câmara de permeação utilizada.....	45
Figura 17. Vista superior da câmara de permeação.....	49
Figura 18. Vista lateral do compartimento inferior da câmara de permeação	49
Figura 19. Vista lateral da câmara de permeação com o filme plástico.	50
Figura 20. Permeabilidade ao CO ₂ dos filmes comerciais de PEBD a 27°C e 65% UR.	50
Figura 21. Permeabilidade ao CO ₂ dos filmes de PEBD, obtidos em laboratório, a 27°C e 65%UR.	51
Figura 22. Permeabilidade ao CO ₂ dos filmes comerciais de PVC a 27°C e 65%UR.	51
Figura 23. Permeabilidade ao CO ₂ dos filmes de PEBD, assim como os níveis de CO ₂ , O ₂ e N ₂ nas embalagens a 12°C.....	56
Figura 24. Permeabilidade ao CO ₂ dos filmes de PEBD-N, assim como os níveis de CO ₂ , O ₂ e N ₂ nas embalagens a 12°C.....	56
Figura 25. Permeabilidade ao CO ₂ dos filmes de PVC, assim como os níveis de CO ₂ , O ₂ e N ₂ nas embalagens a 12°C.....	57
Figura 26. Permeabilidade ao CO ₂ dos filmes de PVC-N, assim como os níveis de CO ₂ , O ₂ e N ₂ nas embalagens a 12°C.....	57

Lista de Tabelas

Tabela 1. Filmes plásticos avaliados.	30
Tabela 2. Pressão no saturador e a umidade relativa (%) teoricamente gerada.	35
Tabela 3. Valores de permeabilidade ($\text{cm}^3 \cdot \text{mm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$) ao CO_2 dos filmes analisados e valores apresentados por outros autores.	52
Tabela 4. Resultados das análises de qualidade inicial e da taxa de respiração dos morangos.	55
Tabela 5. Permeabilidade ao CO_2 dos filmes analisados em condições reais de armazenamento.	58

SUMÁRIO

1. Introdução	12
2. Objetivos	13
3. Revisão bibliográfica	14
3.1. Pós-colheita de frutas e hortaliças	14
Respiração pós-colheita de frutas e hortaliças	14
3.2. Embalagem de produtos hortifrutícolas	15
Propriedades de barreira de embalagens.....	17
Permeação em embalagens de alimentos.....	18
Utilização de filmes plásticos para embalagem	22
Nanotecnologia, nanopartículas e nanocompósitos	23
Nanopartícula de prata como agente antimicrobiano	24
Nanotecnologia aplicada em embalagens de alimentos	26
3.3. Utilização dos nanocompósitos para armazenagem de morangos	27
4. Material e métodos	30
4.1. Ensaio de permeabilidade	31
4.1.1. Referencial teórico e princípio de funcionamento das câmaras de permeação	32
4.1.2. Descrição das partes do sistema	33
4.1.2.1. Condicionamento dos filmes e condições dos ensaios	33
4.1.2.2. Controle da umidade relativa dos gases e da temperatura	33
4.1.2.3. Controle do fluxo dos gases.....	35
4.1.2.4. Construção das câmaras de permeação	36
4.1.2.5. Montagem das câmaras de permeação e análise da composição gasosa.	39
4.1.2.6. Cálculo da permeabilidade.....	40
4.2. Determinação da permeabilidade de CO₂ em filmes plásticos utilizados em embalagem para morangos	42
4.2.1. Preparação dos filmes plásticos	43
4.2.2. Armazenamento dos morangos em câmaras de permeação.....	43
4.2.3. Quantidade, temperatura e duração	43
4.2.4. Descrição das partes da câmara de permeação e cálculo da permeabilidade	44
4.2.5. Análise da qualidade inicial e da taxa de respiração	46

5. Resultados e discussão	48
5.1. <i>Ensaio de permeação</i>	48
5.2. <i>Determinação da permeabilidade de CO₂ em filmes plásticos utilizados como embalagem para morangos</i>.....	55
6. Conclusão	60
7. Sugestões para trabalhos futuros	61
8. Referências bibliográficas	62

1. Introdução

Nas últimas décadas, a pesquisa e o desenvolvimento de novas tecnologias aplicáveis na indústria alimentícia têm demonstrando forte crescimento, visando ao aumento na produtividade e na conservação da qualidade de frutas e hortaliças.

As pesquisas voltadas à área de pós-colheita de frutas e hortaliças trouxeram muitos avanços, inovando e possibilitando melhores condições de colheita, embalagem, transporte e armazenagem dos produtos hortifrutícolas. Todavia, as elevadas perdas pós-colheita ainda hoje existentes, estimadas em torno de 40% (FAO, 2011), refletem a necessidade de constantes avanços que possibilitem maior redução nas perdas e manutenção da qualidade do produto destinado ao consumidor.

A utilização de nanotecnologia na produção de filmes plásticos destinados à área de embalagem tem diversas aplicações, incluindo a produção de embalagens com propriedades antimicrobianas, bem como embalagens com as propriedades de barreira modificadas. Neste último caso, a embalagem pode alterar a fisiologia do fruto e/ou hortaliça armazenada que, mesmo após a colheita, continua a realizar trocas gasosas com o meio. Modificações na permeabilidade das embalagens plásticas e conseqüentemente na atmosfera em que o produto hortifrutícola está armazenado, podem trazer importantes benefícios na pós-colheita do produto, como aumento no período de armazenamento e na manutenção da qualidade.

Embora haja um grande interesse no desenvolvimento de filmes plásticos com nanopartículas para a conservação de frutas e hortaliças, essa tecnologia ainda é pouco estudada e com aplicação praticamente inexistente. Avançar no conhecimento dessa aplicação e conhecer como esses filmes podem interferir na fisiologia e conservação dos produtos hortifrutícolas é de grande importância, pois pode trazer importantes avanços à redução nas perdas de alimentos.

Além disto, ainda que seja grande o número de trabalhos publicados a respeito da permeabilidade e propriedades de barreira dos filmes plásticos com nanopartículas, é ainda incipiente o conhecimento a respeito de como o

desempenho desses filmes é alterado, quando aplicados na armazenagem de frutas e hortaliças. A respeito disso, Siracusa (2012) afirma:

Uma vez que o contato com alimentos pode alterar as performances do polímero, é importante estudar as características de barreira do material sob condições realistas.

Desta forma, esta pesquisa visa ao desenvolvimento de um método simples e eficaz para avaliar a permeabilidade ao CO₂ de filmes plásticos com nanopartículas de prata utilizados na armazenagem de alimentos, comparando-os aos filmes plásticos sem esse aditivo.

2. Objetivos

Objetivo geral:

-Desenvolver um método simples e eficaz para avaliação da permeabilidade de filmes plásticos utilizados na armazenagem de alimentos, bem como a avaliação de sua permeabilidade em condições práticas de armazenamento.

Objetivos específicos:

-Avaliar a permeabilidade ao CO₂ de filmes plásticos aditivados com nanopartículas de prata.

-Avaliar se há alteração na permeabilidade de filmes plásticos quando esses são utilizados para armazenagem de morangos.

3. Revisão bibliográfica

3.1. Pós-colheita de frutas e hortaliças

O cuidado com a conservação pós-colheita de frutas e hortaliças vem se tornando cada vez mais necessário (THOMPSON, 2010). Frente às elevadas perdas pós-colheita, que ocorrem ao longo de toda a cadeia produtiva dos hortifrutícolas (VILELA et al., 2003; FAO, 2011), o desenvolvimento e a implementação de técnicas que permitam a redução das perdas, bem como a manutenção da qualidade dos produtos, podem trazer grandes avanços a esse setor da indústria alimentícia (FORATO; ASSIS; BERNARDES FILHO, 2011).

A falta de condições adequadas de colheita, embalagem, transporte e armazenagem está entre os principais fatores das perdas hoje observadas na pós-colheita de frutas e hortaliças (BRAUNBECK, 2008). São constantes, todavia, os esforços para o desenvolvimento de técnicas e condições que permitam otimizar e aperfeiçoar tais etapas da cadeia produtiva.

Além da perda quantitativa, a falta de manuseio e armazenagem adequada na pós-colheita pode ocasionar diminuição na qualidade dos produtos. Kader (1986) destaca que as perdas em quantidade e qualidade estão relacionadas à colheita com maturação inadequada, incidência de danos físicos e exposição dos produtos a temperaturas impróprias.

Conhecer mais sobre a fisiologia das frutas e hortaliças, bem como alternativas que possibilitem uma maior vida pós-colheita a estes produtos, podem contribuir fortemente para a redução das elevadas taxas de perdas na pós-colheita.

Respiração pós-colheita de frutas e hortaliças

Frutas e hortaliças, mesmo após a colheita, continuam a realizar trocas gasosas com o meio (ASSIS et al., 2008), sendo que as condições destas trocas afetam sua vida de prateleira (THOMPSON, 2003). As modificações na atmosfera em que o produto está armazenado (como, por exemplo, alteração na concentração de O₂, CO₂ ou etileno) podem alterar sua taxa respiratória e, assim, sua vida pós-colheita. Circunstâncias que ocasionem aumento da taxa

respiratória de frutas tendem a acelerar o seu processo de amadurecimento e senescência.

Portanto, entender a fisiologia da respiração das frutas e hortaliças e suas alterações ao longo de toda a cadeia pós-colheita, pode permitir o aprimoramento e o desenvolvimento de técnicas e condições que permitam redução de perdas e manutenção na qualidade.

Neste sentido, técnicas que permitem estender a vida pós-colheita de produtos hortifrutícolas a partir da redução de sua taxa respiratória vêm sendo desenvolvidas e aprimoradas, como o resfriamento e a atmosfera controlada e modificada.

3.2. Embalagem de produtos hortifrutícolas

Entre as principais causas de perdas na pós-colheita está a falta de condições adequadas para o armazenamento de frutas e hortaliças. Melhores condições de embalagem podem trazer grandes benefícios para toda a cadeia produtiva, aumentando a vida útil, garantindo a qualidade (ASSIS et al., 2012) e ampliando o potencial de comercialização.

O desenvolvimento de embalagens adequadas tem despertado grande interesse na indústria alimentícia (ASSIS et al., 2012), a qual vem buscando selecionar os melhores materiais para a embalagem de cada alimento (SIRACUSA, 2012), a fim de se obter manutenção da qualidade e maior vida de prateleira (SILVESTRE; DURACCIO; CIMMINO, 2011). A embalagem para os produtos alimentícios deve, ao mesmo tempo, suportar as forças decorrentes do manuseio do produto, mantendo sua integridade física e química, e ser adequada para exercer as propriedades de barreira a gases como O₂, CO₂ e N₂ (SIRACUSA, 2012).

De maneira geral, uma embalagem de alimento deve contemplar quatro propriedades: contenção, proteção, informação e venda (AZEREDO; FARIA; BRITO, 2012). Além disso, deve apresentar compatibilidade com a cadeia e o sistema de distribuição, com o sistema de tratamento e facilitar o contato do produto com o meio de refrigeração.

A escolha de uma embalagem com as melhores propriedades para armazenamento de produtos hortifrutícolas nem sempre é uma tarefa simples. A qualidade do produto armazenado depende, em primeiro lugar, das condições iniciais da embalagem, da qualidade de sua vedação, da permeação pela parede dessa embalagem e também do meio externo da embalagem (ASHLEY, 1985).

Ao mesmo tempo, existem outros sub-elementos das embalagens e que também devem ser levados em consideração, como as propriedades mecânicas, o método de fabricação e as dimensões da embalagem, além do volume do produto armazenado. Embora muitas vezes ignorados na escolha de uma embalagem (ASHLEY, 1985), esses sub-elementos requerem atenção da indústria alimentícia, pois também interferem na qualidade final do produto armazenado.

Alguns dos principais elementos-chave de um sistema alimento-embalagem-ambiente são apresentados na Figura 1 (ASHLEY, 1985), e revelam a importância de uma visão de variados aspectos, a fim de se utilizar um material de embalagem apropriado. Entre esses aspectos, destacam-se as propriedades de barreira das embalagens que, quando utilizadas na armazenagem de frutas e hortaliças, relacionam-se diretamente com sua taxa respiratória e sua qualidade.

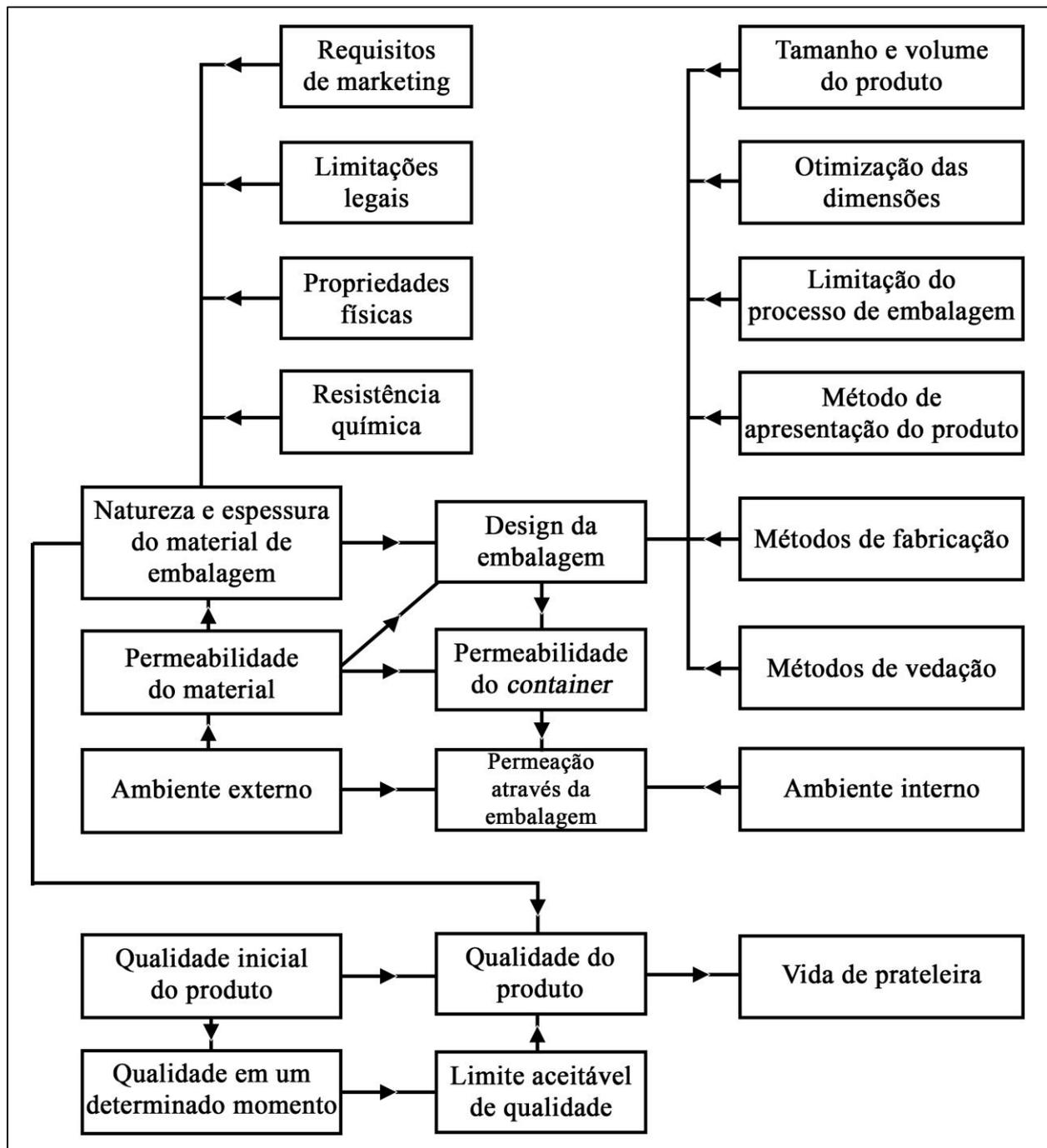


Figura 1. Elementos-chave de um modelo para auxílio da predição da vida de prateleira de um produto. Adaptado de (ASHLEY, 1985)

Propriedades de barreira de embalagens

É esperado que a embalagem funcione como uma “barreira” entre o produto e o meio externo. Todavia, esta barreira pode ser mais ou menos eficiente e/ou seletiva dependendo do produto armazenado, visto que, entre outros fatores, a embalagem deve permitir a troca de gases, a passagem de luz,

etc. As propriedades de barreira das embalagens têm recebido grande atenção pelo seu caráter fundamental na indústria alimentícia.

A barreira de uma embalagem pode ser definida como sendo a sua capacidade de resistir à passagem de luz, à permeação de gordura e à absorção ou evaporação de gases e vapores (SARANTÓPOULOS et al., 2002). De acordo com Siracusa (2012), há vários fatores que podem influenciar nas propriedades de barreira de um material, como a temperatura, a umidade relativa e até mesmo o contato com o alimento. No caso da indústria alimentícia, deseja-se que apresente propriedades de barreira favoráveis ao produto armazenado, ou seja, espera-se que a embalagem seja uma barreira seletiva a gases, vapores, lipídeos e luz de tal forma que favoreça a qualidade final do produto. Dessa forma, as propriedades de barreira esperadas para a conservação dos diferentes produtos podem variar bastante, o que leva ao uso de diferentes embalagens para diferentes produtos (SIRACUSA, 2012).

Como exemplo, pode-se citar a embalagem de brócolis, uma hortaliça que possui alta taxa respiratória (PADULA et al., 2006). Para esta embalagem, pode ser altamente desejável uma grande troca de gases entre o produto e o meio, de forma que a atmosfera interna da embalagem não chegue a níveis críticos de oxigênio devido ao seu elevado consumo pelo referido produto vegetal. Em contrapartida, para outros produtos pode ser desejável que a embalagem apresente altas barreiras a gases. Um exemplo é o armazenamento de carnes sob vácuo em embalagens com alta barreira ao oxigênio, o que restringe o crescimento microbiano (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

A barreira a gases é geralmente avaliada em termos de permeabilidade. A permeabilidade é a

quantidade de gás que passa através de uma unidade de área superficial do material de embalagem por unidade de tempo, a determinada temperatura e sob certo gradiente de pressão parcial do gás. (SARANTÓPOULOS et al., 2002)

Permeação em embalagens de alimentos

Diversas interações acontecem em um sistema alimento-embalagem-ambiente (GNANASEKHARAN; FLOROS, 1997), e os processos de transferência de massa nesse sistema incluem migração, sorção e permeação

(AZEREDO; FARIA; BRITO, 2012). Como indicado na Figura 2, a migração é definida como a transferência de moléculas de baixa massa molar, originalmente presentes na embalagem, para o alimento ou para o ambiente; a sorção como a absorção de componentes pela embalagem; e a permeação como a transferência de compostos através do material da embalagem (GNANASEKHARAN; FLOROS, 1997; AZEREDO; FARIA; BRITO, 2012).

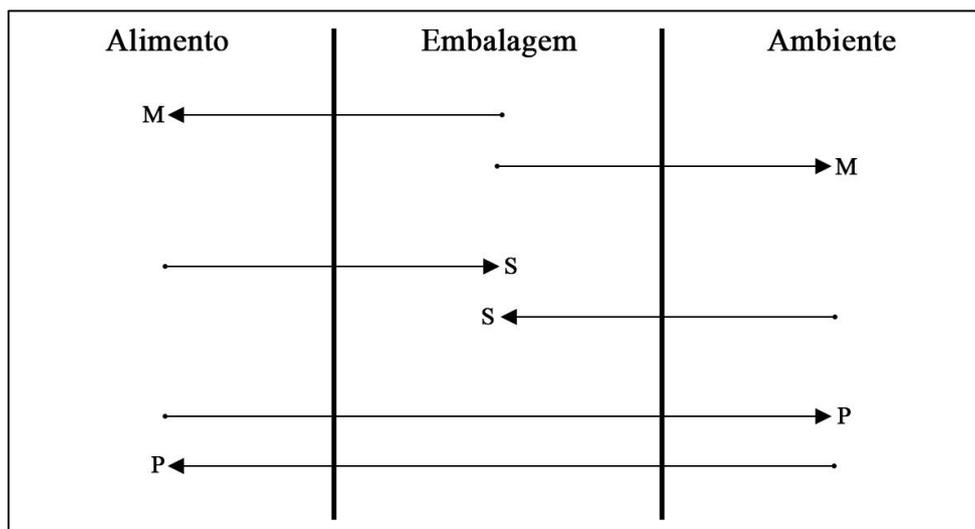


Figura 2. Representação esquemática dos processos de transferência de massa em um sistema alimento-embalagem-ambiente: migração (M), sorção (S) e permeação (P). Adaptado de Gnanasekharan; Floros (1997).

De acordo com McKeen (2012) e Sarantópoulos et al. (2002), o processo de permeação de gases em filmes plásticos utilizados como embalagem pode ser dividido em diferentes etapas, como proposto a seguir, e ilustrado na Figura 3:

- (1) Difusão do gás permeante para o filme;
- (2) Sorção do permeante na superfície do material;
- (3) Difusão do permeante através do filme plástico, devido ao gradiente de pressão parcial;
- (4) Dessorção do permeante na outra face do material;
- (5) Evaporação/difusão do permeante da película para a atmosfera.

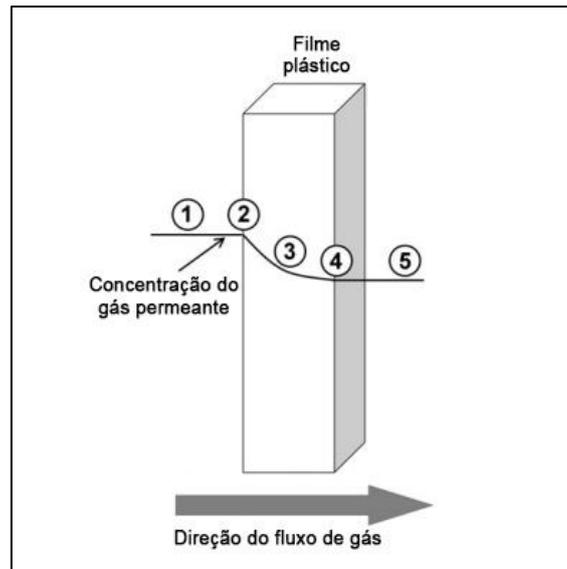


Figura 3. Permeação de um gás através de um filme plástico. (1) Difusão do gás permeante para o filme; (2) Sorção do permeante na superfície do material; (3) Difusão do permeante através do filme plástico; (4) Dessorção do permeante na outra face do material; (5) Evaporação/difusão do permeante para a atmosfera. Adaptado de McKeen (2012).

As etapas 2 e 4 são dependentes da solubilidade do permeante no material da embalagem. É importante observar que a terceira etapa é a que ocorre mais lentamente e, desta forma, a velocidade de difusão do permeante é decisiva na velocidade de permeação (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

Geralmente, medidas de permeabilidade de um filme plástico aferem o processo como um todo, e não cada processo de forma individual. Por isso, é necessário levar-se em consideração que diversos fatores podem alterar a permeabilidade, como as forças de Van der Waals entre o permeante e as moléculas do filme plástico (SARANTÓPOULOS et al., 2002), os materiais que aumentam o caminho difusional do gás através do filme, entre outros.

Os processos 1 e 3 são regidos pela Lei de Henry (equação 1). No caso de embalagens, a Lei de Henry afirma que, a uma temperatura constante, a quantidade de um gás dissolvido na superfície da embalagem (C) é diretamente proporcional à pressão parcial do gás no sistema (p) e relaciona-se com o coeficiente de solubilidade (S) do sistema embalagem-permeante (SARANTÓPOULOS et al., 2002; SIRACUSA, 2012):

$$C = S \cdot p \quad (1)$$

Por sua vez, o processo de difusão (Figura 3; etapa 3) é descrito pela Lei de Fick (equação 2). Este processo é dependente do coeficiente de difusão do gás, do seu gradiente de concentração e da espessura do material:

$$J = -D \left(\frac{\Delta c}{l} \right) \quad (2)$$

, onde o fluxo de difusão (J) através de um material de espessura “l” é proporcional ao coeficiente de difusão (D) e ao gradiente de concentração do permeante (Δc). Quando o permeante é um gás, torna-se conveniente utilizar a medida de pressão de vapor, substituindo-se o Δc por $S\Delta p$, onde S é o coeficiente de solubilidade e Δp é a diferença de pressão parcial entre as duas faces da embalagem. Assim, a Lei de Fick pode ser transformada para:

$$J = -D \left(\frac{S\Delta p}{l} \right) = \frac{Q}{a \cdot t} \quad (3)$$

, onde Q é a quantidade do permeante que se difunde através do material, a é a área do material e t é o tempo. O produto DS é definido como coeficiente de permeabilidade (P). Quando S é independente da concentração, temos que:

$$P = -\frac{(J \cdot l)}{\Delta p} = DS \quad (4)$$

Considerando que o sistema se encontra em estado estacionário, as equações 3 e 4 podem ser transformadas para:

$$P \frac{\Delta p}{l} = \frac{Q}{a \cdot t} = DS \quad (5)$$

A permeabilidade, portanto, é produto do coeficiente de solubilidade do gás no polímero e do seu coeficiente de difusão (BILLMEYER JR., 1984), e pode então ser descrita como:

$$P = \frac{Q \cdot l}{a \cdot t \cdot \Delta p} \quad (6)$$

A unidade $\text{cm}^3 \cdot \text{mm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ (ASTM, 2003) é uma das mais utilizadas para expressão da permeabilidade.

Utilização de filmes plásticos para embalagem

Nos últimos anos, o foco da indústria de alimentos tem se voltado com maior intensidade para a utilização de embalagens poliméricas (BHUNIA; DHAWAN; SABLANI, 2012), as quais vêm substituindo os materiais convencionais, como metal e papel (ARORA; PADUA, 2010). A utilização de polímeros para a armazenagem traz grandes benefícios, como facilidade de processamento, baixa densidade, baixo custo (ARORA; PADUA, 2010; PILLAI; HUNT; DUNCAN, 2014) e flexibilidade (SILVESTRE; DURACCIO; CIMMINO, 2011). Dos polímeros utilizados na armazenagem de frutas e hortaliças, destacam-se o polietileno de baixa e de alta densidade (PEBD e PEAD, respectivamente) e o policloreto de vinila (PVC) (SIRACUSA, 2012).

Dentre os polímeros, os filmes plásticos apresentam grandes vantagens para utilização em embalagem de alimentos, devido ao fácil ajuste à forma/formato do alimento, economia de espaço durante a armazenagem e distribuição, facilidade de manuseio e conveniência para o fabricante, o distribuidor e o consumidor (ALLAHVAISI, 2012).

Em geral, os filmes plásticos apresentam boas propriedades de barreira contra a umidade e gases (ALLAHVAISI, 2012), o que torna a otimização da permeabilidade desses filmes à demanda altamente desejável. Diferente das embalagens metálicas, os filmes plásticos são permeáveis, em diferentes graus, para moléculas pequenas, como vapor de água e vapores orgânicos (SIRACUSA, 2012). De acordo com esse autor, o conhecimento do processo de difusão e permeação do vapor de água, gases e compostos orgânicos através dos filmes plásticos é de grande importância, em especial para produtos em que se espera evitar a contaminação do ambiente externo, ao mesmo tempo que se deseja aumentar a vida de prateleira através da técnica de atmosfera modificada.

O PEBD é um dos filmes plásticos mais largamente utilizados como embalagem de alimentos e outros produtos, sendo muito conhecido pela utilização em sacolas plásticas comumente empregadas no comércio varejista. Esse polímero tem como grande atrativo o seu baixo custo, boas propriedades de selagem, resistência mecânica (SARANTÓPOULOS et al., 2002), ausência de odor e boa barreira contra umidade (ALLAHVAISI, 2012), embora não apresente boa barreira a gases como nitrogênio, oxigênio e gás carbônico (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

Após o PEBD, o PVC é a segunda resina plástica mais comercializada, (SARANTÓPOULOS et al., 2002) pois dependendo dos aditivos utilizados, pode ter suas propriedades alteradas para atender diversos requisitos (SARANTÓPOULOS et al., 2002). É altamente versátil, possuindo diversas aplicações, tanto na construção civil (tubulações) como na indústria alimentícia. Geralmente, a indústria alimentícia utiliza o PVC adicionado com plastificantes, utilizando filmes de baixa espessura (cerca de 0,01mm) como envoltórios para carnes, frutas e hortaliças.

Nanotecnologia, nanopartículas e nanocompósitos

A nanotecnologia é definida por Wang (2005) como “a criação de materiais, dispositivos e sistemas funcionais através do controle da matéria na escala 1-100 nanômetros”. É uma área em grande expansão, principalmente nos últimos anos, caracterizando-se como um campo multidisciplinar da ciência e da tecnologia aplicada (AZEREDO, 2009), pois apresenta altíssimo potencial de aplicação tecnológica (AZEREDO et al., 2012) e no desenvolvimento de novos produtos numa ampla faixa dos setores industriais e de consumo (FAO; WHO, 2010).

O prefixo “nano” está relacionado à escala de medida utilizada, pois um nanômetro é igual a um bilionésimo de metro e, quando se refere às nanopartículas, refere-se a materiais com todas as dimensões externas entre 1 e 100 nanômetros (CHAUDHRY; WATKINS; CASTLE, 2010).

As nanopartículas destacam-se pela grande área superficial que possuem. Devido ao seu pequeno tamanho, elas possuem proporcionalmente maior área de superfície do que as partículas em microescala (AZEREDO, 2009).

A utilização de nanopartículas em embalagens pode alterar significativamente suas propriedades, resultando em melhores propriedades físico-químicas, mecânicas, térmicas e de barreira em relação ao material convencionalmente utilizado em microescala (SORRENTINO; GORRASI; VITTORIA, 2007). De acordo com Azeredo et al. (2012), tem-se que:

Como as nanopartículas dispõem de alta área superficial específica, a dispersão uniforme numa matriz resulta em grande área interfacial entre ambos os componentes, alterando a mobilidade molecular e as propriedades térmicas e mecânicas do material. (AZEREDO et al., 2012)

Já os nanocompósitos são “materiais híbridos, nos quais pelo menos um de seus componentes tem dimensões nanométricas” (ASSIS et al., 2012). Em todo compósito, há a presença de uma matriz (componente contínuo) e de uma carga (descontínua), de forma que tal estruturação permita obter as propriedades específicas pretendidas, que na maioria das vezes são diferentes das propriedades dos componentes individuais (AZEREDO et al., 2012). São exemplos de nanocompósitos os filmes de PEBD ou PVC aditivados com nanopartículas de prata e/ou nanoplaquetas de argila.

Nanopartícula de prata como agente antimicrobiano

Relatos da utilização de prata como agente microbiano datam do século 10 a.C. Ao longo da história, a prata foi utilizada para descontaminação da água, tratamento de fístulas, abscessos, combate à infecções, entre outros (CASTELLANO et al., 2007). Por sua vez, a nanoestruturação desse material em nanopartículas de prata (NpAg) resulta em significativo aumento de área superficial e tem demonstrado grande potencial como agente antimicrobiano (MORONES et al., 2005; RAI; YADAV; GADE, 2009).

O mecanismo de ação das NpAg como agente antimicrobiano ainda não é integralmente conhecido. Uma revisão apresentada por Morones et al. (2005) indica três mecanismos de ação deste nanomaterial, sendo estes: (1) ligação à enzimas vitais das bactérias e inativação dessas; (2) ligação ao DNA bacteriano, impedindo sua replicação e (3) alteração estrutural das membranas celulares

das bactérias. Tais mecanismos podem ocorrer de forma independente e impedem a reprodução ou causam a morte bacteriana.

As NpAg têm sido atualmente empregadas em diversas aplicações, como cosméticos, desodorantes, tintas, protetores solares e equipamentos médicos (ANKANNA et al., 2010). Na indústria alimentícia, a nanopartícula de prata é o nanomaterial mais comumente empregado como agente antimicrobiano (CUSHEN et al., 2012) e seu potencial de utilização tem despertado grande interesse científico (KIM et al., 2007; AN et al., 2008; LLORET; PICOUET; FERNÁNDEZ, 2012)

Além disso, as NpAg podem ser facilmente incorporadas à matriz de embalagens, limitando ativamente o crescimento microbiano na superfície do material (PILLAI; HUNT; DUNCAN, 2014). Diversos autores (FERNÁNDEZ et al., 2009; LI et al., 2009) publicaram resultados promissores da utilização de nanocompósitos com NpAg utilizados como embalagens para alimentos.

Todavia, é ainda insipiente o conhecimento de como as NpAg podem ser utilizadas como aditivos de embalagens para alimentos, em especial dos filmes plásticos. Faz-se necessária uma melhor investigação e conhecimento do potencial de aplicação dessas embalagens, uma vez que seu potencial pode ser bastante reduzido para embalagens que não estejam em contato direto com o alimento armazenado. Além disso, é ainda pouca conhecida a extensão da atividade antimicrobiana dos filmes aditivados com NpAg e quais os principais produtos que podem ser beneficiados com essa tecnologia.

Outro aspecto a ser levado em consideração é a toxicidade dessas nanopartículas. Embora diversos estudos nesse sentido já tenham sido realizados e, no Brasil, a utilização de prata em embalagens seja permitida pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2007), compreender melhor a toxicidade das NpAg e sua relação com a saúde humana é necessário (RAI; YADAV; GADE, 2009). O descarte adequado do material também é recomendado, uma vez que ainda não se conhece concretamente o efeito das nanopartículas no ambiente.

É também importante conhecer se existem subgrupos populacionais (crianças, idosos, etc.) que podem ser mais suscetíveis aos efeitos tóxicos dos materiais nanoestruturados (PILLAI; HUNT; DUNCAN, 2014), e quais os efeitos deste material quando lançado no meio ambiente. Pesquisas relacionadas ao

tema podem auxiliar e aprimorar os testes toxicológicos, garantindo um relato consistente e significativo dos resultados.

Nanotecnologia aplicada em embalagens de alimentos

A nanotecnologia já possui diversas aplicações na fabricação de materiais para uso na área biomedicina e na tecnologia da informação (ASSIS et al., 2012). Sua aplicação na área de alimentos tem um altíssimo potencial e perspectiva de forte crescimento. Governos e indústrias já identificaram o grande potencial que a nanotecnologia tem para ser aplicada na agricultura e alimentação (FAO; WHO, 2010).

Atualmente, o principal foco da pesquisa e desenvolvimento de nanotecnologia aplicada à indústria de alimentos está voltado para a área de embalagem e monitoramento (AOUADA, 2009), mas têm o potencial de se estender a toda a cadeia produtiva (FAO; WHO, 2010).

Em relação à área de embalagens, a nanotecnologia pode melhorar diversas funções esperadas para estas, bem como implementar novas funções. Isso resulta em embalagens com melhores capacidades de contenção, preservação, marketing e comunicação (SILVESTRE; DURACCIO; CIMMINO, 2011). Além disso, pode aumentar a performance das embalagens em relação à qualidade, conveniência e sustentabilidade, através de mecanismos como a melhora das propriedades de barreira a gases (SILVESTRE; DURACCIO; CIMMINO, 2011) e prevenção da invasão por microrganismos indesejáveis (ASADI; MOUSAVI, 2006). Tais nanocompósitos podem ainda ocasionar redução do volume de lixo gerado, a partir da disponibilização de filmes biodegradáveis (AZEREDO et al., 2012) e com melhores propriedades de reciclagem (SORRENTINO; GORRASI; VITTORIA, 2007).

Observada a elevada extensão de benefícios que a aplicação da nanotecnologia na área de embalagens de alimentos pode trazer, é conveniente apresentar a descrição de Azeredo et al. (2012), que as categoriza em dois grupos: (1) Aplicações que favoreçam diretamente a estabilidade dos alimentos acondicionados, sendo esse o exemplo das embalagens “ativas” e (2) aplicações com efeitos indiretos, como melhora das propriedades mecânicas e de barreira e aumento do grau de proteção conferido pela embalagem.

Vários autores descrevem os benefícios que a utilização de nanocompósitos em embalagem de alimentos pode trazer. Entre todos os benefícios, destaca-se a grande potencialidade destes nanocompósitos em melhorar as propriedades de barreira das embalagens (ABREU et al., 2007; ARORA; PADUA, 2010). A melhoria das propriedades de barreira, com conseqüente modificação na taxa de permeação de moléculas como oxigênio, CO₂, vapor de água e compostos aromáticos pode manter a qualidade do produto armazenado por mais tempo, aumentar significativamente o seu tempo de prateleira (ARORA; PADUA, 2010) e ampliar o seu potencial de marketing (ABREU et al., 2007).

Saber quais os processos e mecanismos envolvidos e de que maneira tais mudanças nas propriedades de barreira das embalagens afetam a vida pós-colheita e a qualidade do produto alimentício armazenado é de grande importância para o avanço das pesquisas nessa área.

3.3. Utilização dos nanocompósitos para armazenagem de morangos

O morango (*Fragaria x ananassa Duch*) é uma hortaliça de clima temperado (MORAES et al., 2008) bastante cultivada em todo o mundo. No ano de 2013, a produção mundial de morangos foi de aproximadamente 7,8 milhões de toneladas (FAOSTAT, 2015). A China é o maior produtor desse fruto, com uma produção de quase 3 milhões de toneladas em 2013, seguida pelos Estados Unidos (1,3 milhões de toneladas), México e Turquia, com aproximadamente 370 mil toneladas de produção cada (FAOSTAT, 2015).

Muito apreciado pelos consumidores (ALMENAR et al., 2007), o morango apresenta morfologia característica (Figura 4), boa aparência, ótima coloração e bom valor nutricional, pois é uma rica fonte de vitamina C, antocianinas e flavonoides (ODRIOZOLA-SERRANO; SOLIVA-FORTUNY; MARTÍN-BELLOSO, 2010), entre outros nutrientes. Todavia, é um produto que apresenta rápido decaimento de qualidade após a colheita (AGUAYO; JANSASITHORN; KADER, 2006).

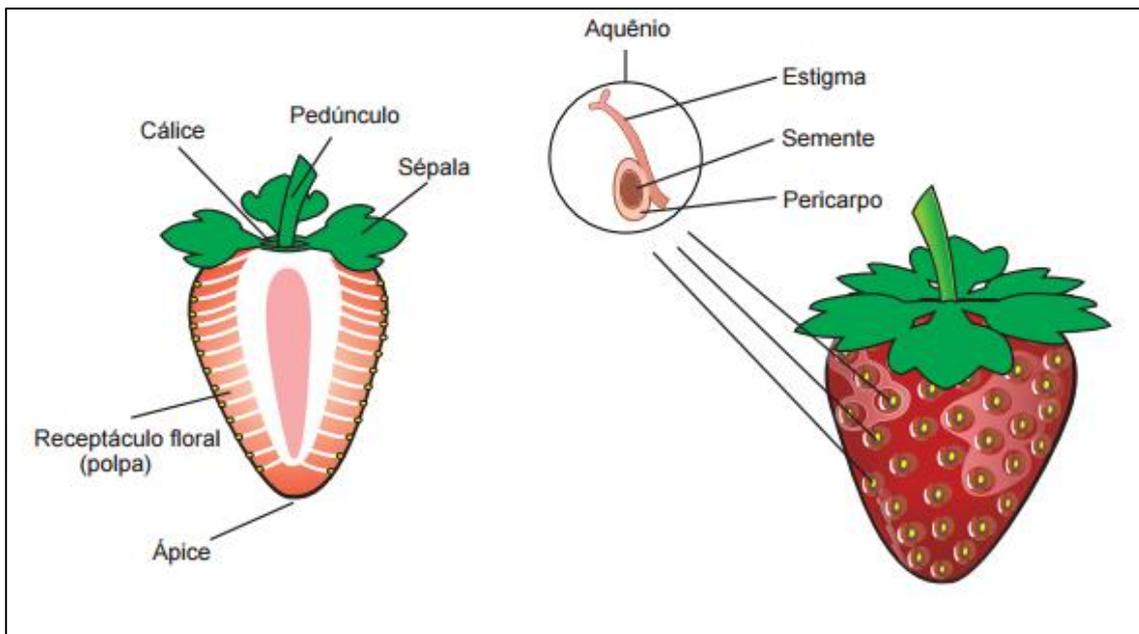


Figura 4. Morfologia do morango. Adaptado de PBMH; PIMo (2009).

Essa hortaliça tem sua qualidade definida principalmente pela aparência, firmeza e sabor (KADER, 1991). Sua aparência está relacionada, principalmente, à intensidade e distribuição da coloração vermelha, ao tamanho e forma dos frutos e à ausência de defeitos. Seu sabor é determinado, entre outros fatores, pela quantidade de ácidos orgânicos, de açúcares e de voláteis relacionados ao seu sabor característico (KADER, 1991).

Devido ao seu rápido metabolismo e à contaminação microbiológica (ALMENAR et al., 2007; CANTILLANO; SILVA, 2010), sua conservação pós-colheita é bastante difícil de ser realizada. À temperatura ambiente, a curta vida de prateleira de morangos é de aproximadamente 4 dias. A falta de manuseio adequado e a alta exigência deste produto hortícola por boas práticas pós-colheita fazem com que as perdas durante seu armazenamento sejam estimadas em torno de 40% (CANER; ADAY; DEMIR, 2008).

Os morangos apresentam epiderme delgada e sensível (ALMENAR et al., 2007; CANTILLANO; SILVA, 2010), o que os tornam altamente perecíveis e sensíveis a danos mecânicos (CANER; ADAY; DEMIR, 2008), altas temperaturas e infecção por patógenos. Para esta hortaliça, a manutenção da cadeia do frio é de extrema importância, bem como a adoção de boas práticas pós-colheita.

Técnicas que permitam uma conservação da qualidade dos morangos, bem como o aumento do seu tempo de prateleira são desejáveis (NIELSEN; LEUFVÉN, 2008), e podem incluir mudanças nas práticas de colheita, no manuseio pós-colheita, nos métodos de armazenamento e embalagem (GARCÍA; MEDINA; OLÍAS, 1998; CANTILLANO; SILVA, 2010).

Várias alternativas já são utilizadas para a manutenção da qualidade e comercialização de morangos, como a refrigeração, modificação da atmosfera e processamento mínimo. Ainda assim, é bastante comum se encontrar, no comércio varejista, morangos de baixa qualidade e com crescimento microbiológico evidente.

A utilização de novas embalagens também é uma alternativa (GARCÍA; MEDINA; OLÍAS, 1998) para oferecer ao consumidor um produto final com elevada qualidade, uma vez que podem aliar diversos benefícios, como a manutenção de uma atmosfera ideal, a redução de contatos indesejáveis e a proteção contra microrganismos.

Todavia, implementar novas embalagens à comercialização de morangos implica, de alguma forma, aumento no seu valor de comercialização, o que pode ocasionar perda de competitividade e redução no potencial de venda. Entretanto, as grandes perdas observadas, seu valor agregado e a escassez de morango em determinados períodos do ano, no nosso país, justificam a implementação de embalagens que mantenham a qualidade e aumentem o tempo de prateleira do produto, tornando esta implementação bastante positiva. Por estes motivos, o morango é um produto hortifrutícola que pode ser considerado modelo para implementação de novas embalagens, as quais usualmente apresentam custo elevado em comparação às embalagens tradicionais.

Consoante a isso, o uso de filmes plásticos com adição de sistemas nanoestruturados (nanopartículas ou nanoplacas) também pode aumentar o potencial de conservação e comercialização dos morangos, pois podem, entre outros fatores, alterar as propriedades de barreira da embalagem (ARORA; PADUA, 2010; SILVESTRE; DURACCIO; CIMMINO, 2011) e conferir maior proteção contra invasão de bactérias e fungos (ASADI; MOUSAVI, 2006).

4. Material e métodos

A realização do trabalho está dividida em duas etapas: na primeira etapa determinou-se a permeabilidade de filmes de PEBD e PVC. Na segunda etapa, estes filmes foram utilizados na armazenagem de morangos, avaliando-se a permeabilidade dos mesmos em condições reais de armazenamento.

Os filmes plásticos utilizados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Filmes plásticos avaliados.

Filme plástico	Descrição	Espessura média (mm)	Origem
PEBD	Filme de polietileno de baixa densidade (comercialmente disponível)	0,62	NANOX® Tecnologia S/A
PEBD-N	Filme de polietileno de baixa densidade aditivado com nanopartículas de prata (comercialmente disponível)	0,63	NANOX® Tecnologia S/A
PVC	Filme de policloreto de vinila (comercialmente disponível)	0,12	NANOX® Tecnologia S/A
PVC-N	Filme de policloreto de vinila aditivado com nanopartículas de prata (comercialmente disponível)	0,11	NANOX® Tecnologia S/A
PEBD + 50%NpAg	Filme obtido em extrusora de laboratório, utilizando 50%(m/m) de matéria prima de PEBD e 50%(m/m) de matéria prima de PEBD aditivado com nanopartículas de prata.	0,7	Matéria prima fornecida pela NANOX® Tecnologia S/A
PEBD + 98%NpAg	Filme obtido em extrusora de laboratório, utilizando 2%(m/m) de matéria prima de PEBD e 98%(m/m) de matéria prima de PEBD aditivado com nanopartículas de prata.	0,77	Matéria prima fornecida pela NANOX® Tecnologia S/A

Os filmes comercialmente disponíveis e a matéria prima com nanopartículas para a produção dos filmes produzidos em laboratório foram fornecidos pela empresa NANOX® Tecnologia S/A. Os filmes PEDB+50%NpAg e PEDB+98%NpAg foram obtidos em laboratório da Embrapa Instrumentação (São Carlos/SP), utilizando-se uma extrusora de bancada “AX Plásticos®” para filmes planos. As temperaturas utilizadas para as três zonas de aquecimento da extrusora foram de 160, 145 e 130°C, respectivamente. A velocidade de rotação do parafuso da extrusora foi de 35 rpm.

4.1. Ensaio de permeabilidade

Para a determinação da permeabilidade dos filmes plásticos foram projetadas e construídas câmaras de permeação nas quais a troca gasosa é feita através de uma área superficial conhecida de filme plástico, e a quantificação dos gases envolvidos nesta troca gasosa é realizada por cromatografia à gás.

Para a realização desses ensaios, um sistema de umidificação e controle do fluxo dos gases e da temperatura foi confeccionado. Um esquema geral do sistema é apresentado na Figura 5, e o funcionamento de cada parte do sistema proposto é descrito abaixo, bem como as etapas de sua confecção.

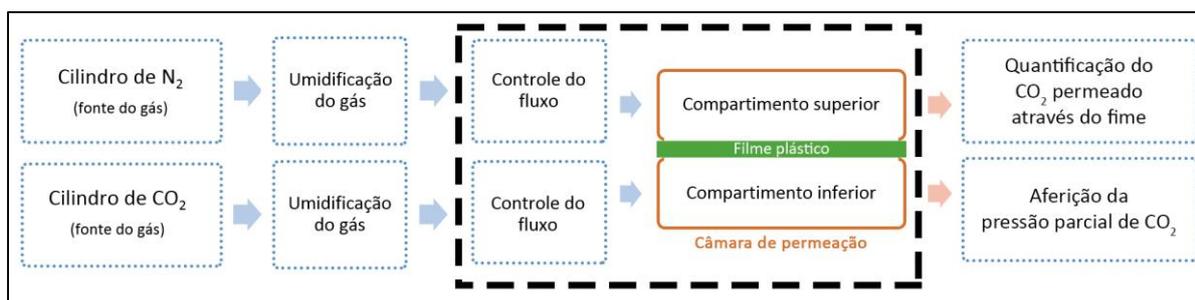


Figura 5. Fluxograma do sistema montado para a realização dos ensaios de permeação. As setas indicam o fluxo de gás; o retângulo tracejado preto indica o controle da temperatura realizado por uma estufa.

4.1.1. Referencial teórico e princípio de funcionamento das câmaras de permeação

As câmaras de permeação confeccionadas têm seu princípio de funcionamento e uso similar ao descrito por diversos autores (FELDER; HUVARD, 1980; ASHLEY, 1985; AYRANCI; TUNC, 2003; MCKEEN, 2012). Este princípio de funcionamento é o utilizado por equipamentos laboratoriais comerciais de aferição da permeabilidade.

Cada câmara de permeação possui dois compartimentos com entrada e saída de gás (Figura 6), os quais são separados pelo corpo-de-prova do filme plástico a ser testado. Os gases permeiam através do filme plástico, movido pelo gradiente de pressão parcial (COMYN, 1985), ou seja, a difusão observada de cada gás, através do filme, ocorre do lado com maior pressão parcial desse gás em direção ao lado com menor pressão parcial.

No compartimento inferior, um fluxo contínuo, de aproximadamente 25 mL/h do gás de interesse (no caso, CO_2) é fornecido. No compartimento superior, um fluxo contínuo de aproximadamente 25 mL/h do gás de arraste (N_2) é aplicado, de forma a remover continuamente o CO_2 permeado através do filme, mantendo constante a diferença de pressão parcial desse gás entre os dois compartimentos.

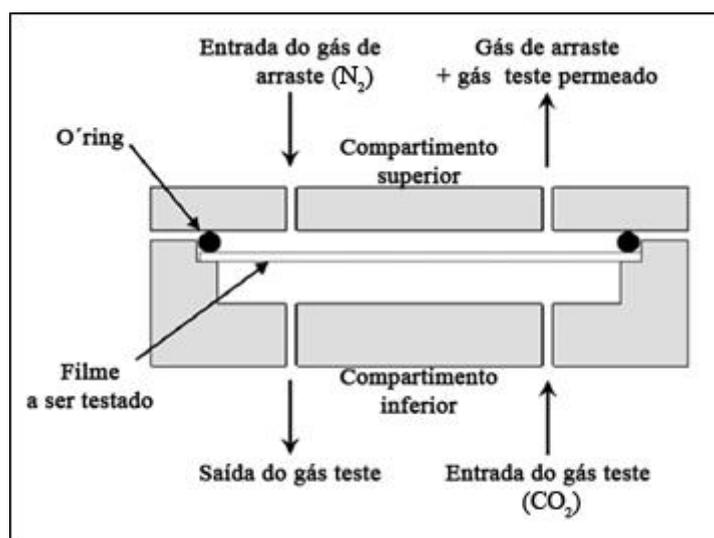


Figura 6. Esquema do funcionamento de uma câmara de permeação. (Adaptado de McKeen, 2012).

4.1.2. Descrição das partes do sistema

4.1.2.1. Condicionamento dos filmes e condições dos ensaios

Antes de cada análise, os filmes foram condicionados em câmaras com temperatura controlada a 27°C e umidade relativa de 65% por no mínimo 88 horas, conforme a norma ISO 291 (2008). O controle da temperatura foi feito usando-se uma estufa; e para o controle da umidade relativa do ambiente, utilizou-se solução salina saturada de iodeto de potássio (GREENSPAN, 1977).

Ainda de acordo com a norma ISO 291 (2008), os ensaios de permeação foram conduzidos com controle da umidade relativa dos gases e da temperatura ambiente, como descrito no item 4.1.2.2.

4.1.2.2. Controle da umidade relativa dos gases e da temperatura

Para o controle da umidade relativa (UR) dos gases aplicados às câmaras de permeação, utilizou-se o princípio de duas pressões proposto por Amdur; White (1965). De acordo com esses autores, o princípio parte do pressuposto de que a pressão de vapor de água em um gás continua a ser uma fração da pressão total, quando essa é alterada. A equação proposta pelos autores é:

$$UR = 100 \times \frac{p_2}{p_1} \quad (7)$$

Onde UR é a umidade relativa esperada, em %; p_1 é a pressão no saturador; e p_2 é a pressão atmosférica.

Baseando-se nesse princípio, construiu-se um sistema para umidificação controlada dos gases a serem aplicados nas câmaras de permeação. O sistema é apresentado na Figura 7. Ao passar pelo saturador (4), que possui pressão controlada pela primeira válvula reguladora de pressão (3a), o gás proveniente do cilindro entra em contato com a água e fica saturado ou com UR>90%. Quando o gás passa pela segunda válvula (3b), tem sua pressão

bastante reduzida, levando a uma redução substancial em sua umidade relativa, pois quanto maior a diferença de pressão, maior será a redução na umidade).

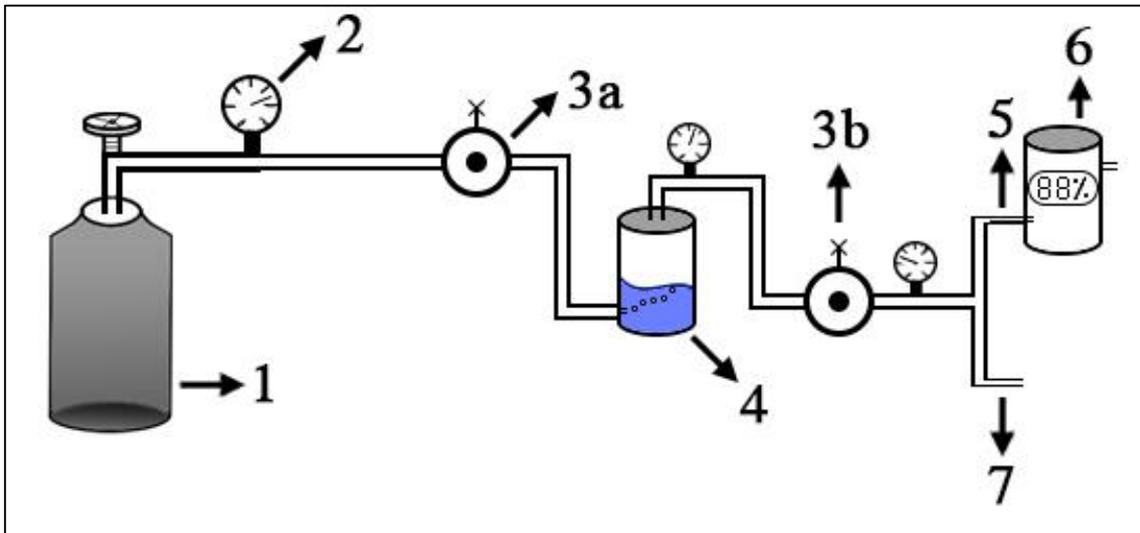


Figura 7. Sistema confeccionado para umidificação controlada dos gases. 1 – Cilindro de gás; 2 – Indicador de pressão; 3a e 3b – Válvulas reguladoras de pressão; 4 – Saturador; 5 – Restrição de fluxo para controlar a vazão do gás; 6 – Câmara com termohigrômetro, que afere a umidade relativa; 7 – Saída para o sistema de controle de fluxo aplicado às câmaras de permeação.

A umidade relativa foi determinada neste trabalho através da equação 8. As pressões que podem ser utilizadas e as conseqüentes umidades relativas (UR) esperadas são apresentada na Tabela 2. A pressão em São Carlos/SP foi assumida como 91,98 kPa (INMET, 2014).

$$UR = \frac{91,98}{(91,98 + \text{pressão do saturador})} \quad (8)$$

Tabela 2. Pressão no saturador e a umidade relativa (%) teoricamente gerada.

Pressão no saturador (cmHg)	Umidade relativa (%) teórica
15	82,1
20	77,5
25	73,4
30	69,7
35	66,3
40	63,3
45	60,5
50	58,0
55	55,6

Finalmente, a corrente de gás passa por uma bifurcação. Por um dos lados, o gás flui através de uma restrição de fluxo (~4500 mL/h) que controla a vazão do gás para uma câmara com termohigrômetro, na qual a temperatura e a umidade relativa são aferidas. O gás que flui pelo outro lado da bifurcação é utilizado para a alimentação, com fluxo controlado, das câmaras de permeação.

Para o controle da temperatura, parte do sistema construído foi adequado no interior de uma estufa da marca NOVAÉTICA®, conforme o ilustrado na Figura 5. A temperatura foi ajustada em 27°C e a umidade relativa dos gases em 65% (ISO 291;2008).

4.1.2.3. Controle do fluxo dos gases

O controle do fluxo dos gases utilizados (N₂ e CO₂) foi feito utilizando-se um fluxcentro e restrições de vidro, conforme trabalho descrito por Carmelo et al. (2010). O sistema permite o controle preciso do fluxo individual de cada gás em até 12 saídas independentes. O fluxcentro é um equipamento comumente utilizado e de fácil operação em laboratórios de pós-colheita, onde o controle do fluxo de gases é utilizado na produção de atmosfera controlada para frutas e hortaliças.

As restrições controladoras de fluxo são produzidas a partir de capilares de vidro (Figura 8) e podem ser confeccionadas conforme especificação desejada.



Figura 8. Restrições controladoras de fluxo. A) Restrição produzida pelo método de moldagem sobre chama, conforme proposto por Carmelo et al. (2010). B) Restrição pronta e introduzida no tubo de vidro maior, preliminarmente preenchido, em parte, por borracha de silicone. C) Restrição com rótulo.

4.1.2.4. Construção das câmaras de permeação

As câmaras de permeação foram projetadas para serem facilmente confeccionadas e utilizadas. O projeto e medidas destas câmaras são apresentados na Figura 9.

Cada câmara de permeação foi construída a partir de uma placa de policarbonato com 10mm de espessura. Esta placa foi cortada em peças de formato esférico, com diâmetro de 85mm, usando-se serra de fita. Após o corte, cada peça foi individualmente usinada em um torno mecânico, onde inicialmente se usinou a face externa (Figura 10).

Após usinagem da face externa de cada peça, realizou-se o rebaixo na parte central e o rebaixo para a colocação do anel de borracha para vedação ou *o'ring*. Após finalização da usinagem da peça, foram confeccionados 4 furos laterais com broca de 4,9 mm, para a fixação das duas faces da câmara de permeação, utilizando-se parafuso e porca (Figura 10).

Para a colocação das conexões de engate rápido das tubulações de entrada e saída de gás, em cada peça foram confeccionados furos laterais transversais. O furo principal foi confeccionado com uma broca de 2,5 mm. Para a fixação de cada conexão, uma rosca M5 foi confeccionada com o auxílio de um macho M5 (Figura 10).

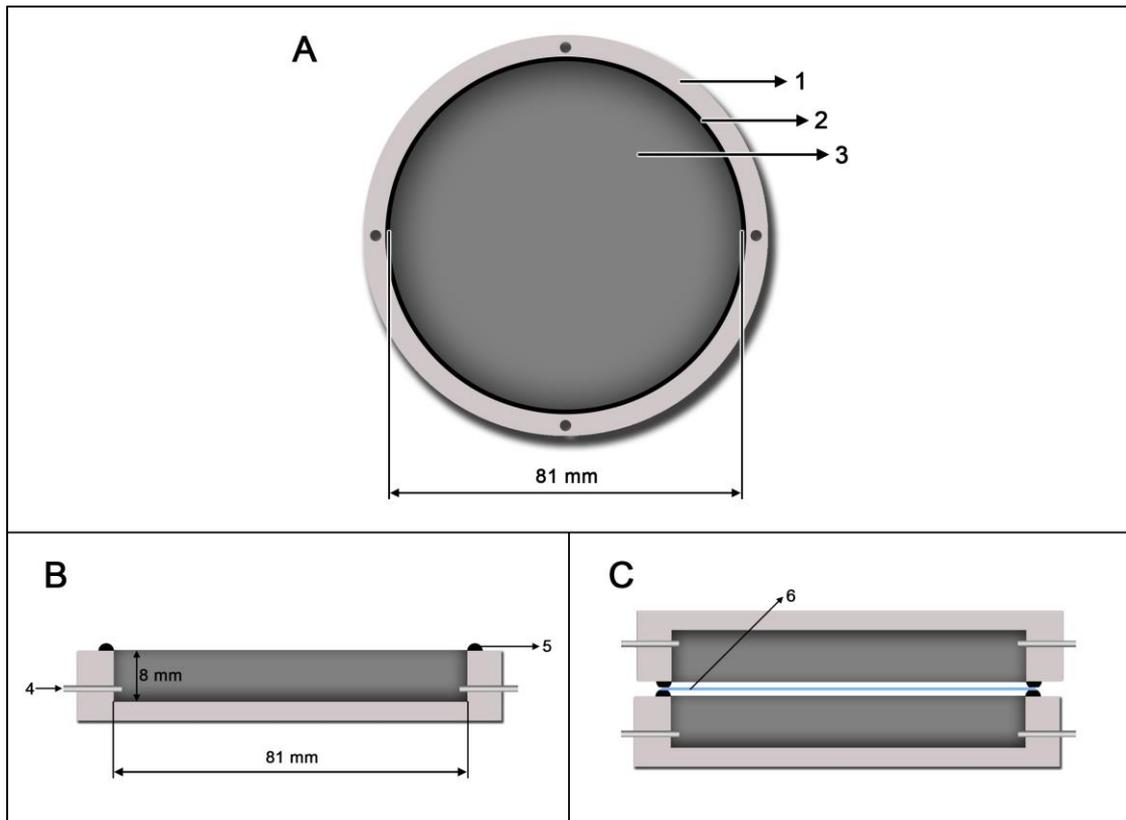


Figura 9. Representação da câmara de permeação em três vistas: A) Vista superior de um dos compartimentos da câmara de permeação; B) Vista lateral do compartimento inferior da câmara de permeação; C) Vista lateral dos compartimentos inferior e superior, fechados sobre o corpo-de-prova. Partes: 1- Placa de policarbonato; 2- Anel de borracha (*o'ring*); 3- Compartimento interno da câmara de permeação, confeccionado em baixo relevo; 4- Entrada/saída de gás; 5- Vista lateral do *o'ring*; 6 – Corpo-de-prova

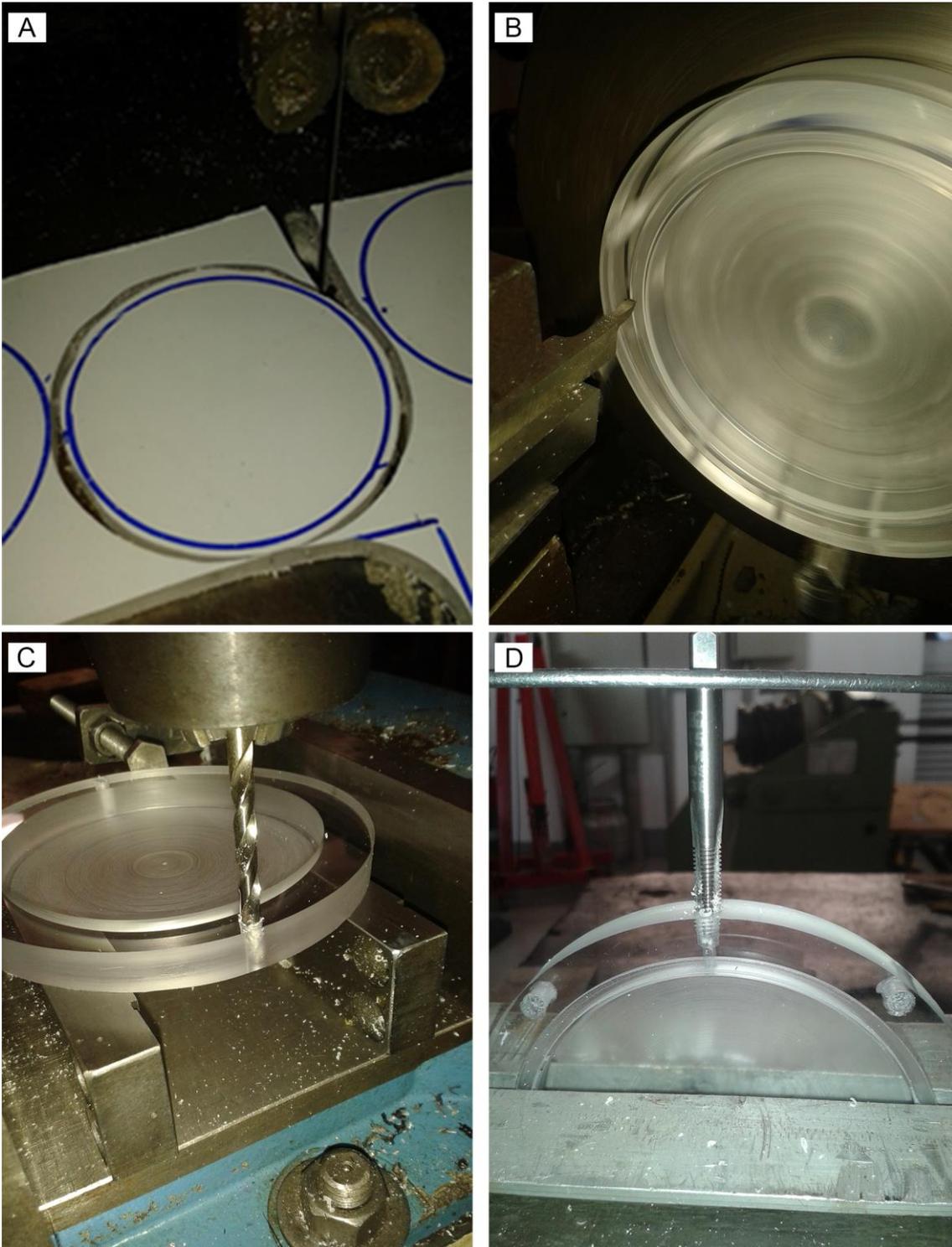


Figura 10. A) Corte das placas de policarbonato utilizando-se uma serra de fita; B) Usinagem do rebaixo para colocação do *o'ring*; C) Realização dos furos laterais longitudinais para acoplamentos dos dois compartimentos da câmara de permeação; D) Realização da rosca para fixação da conexão de engate rápido nos furos laterais transversais.

Para verificar a estanqueidade, as câmaras de permeação tiveram suas saídas obstruídas por tampas antes de serem pressurizadas (20 kPa) com gás comprimido e imersas em água. Nesse procedimento os vazamentos são revelados pela ocorrência de borbulhamento.

4.1.2.5. Montagem das câmaras de permeação e análise da composição gasosa

Os ensaios de permeabilidade foram realizados com os filmes apresentados na Tabela 1.

Para a realização destes ensaios, os filmes foram fixados às câmaras de permeação. No início do ensaio, o compartimento inferior da câmara recebeu fluxo de CO₂ de 5 L/h durante 10 minutos, de forma a eliminar o ar antes presente. O mesmo procedimento foi realizado no compartimento superior, utilizando-se N₂.

Após a eliminação do ar atmosférico dos compartimentos, estes receberam fluxo contínuo de CO₂ ou N₂ (Figura 11), providos pelo sistema de fluxocentro e restrições. Os fluxos utilizados foram de 25 ± 3 mL CO₂/h para o compartimento inferior e 25 ± 3 mL N₂/h para o compartimento superior. A utilização destes fluxos é adequada para as dimensões da câmara projetada, não ocasionando efeitos indesejáveis, como deflexão no corpo-de-prova ou diferença de pressão entre os compartimentos (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

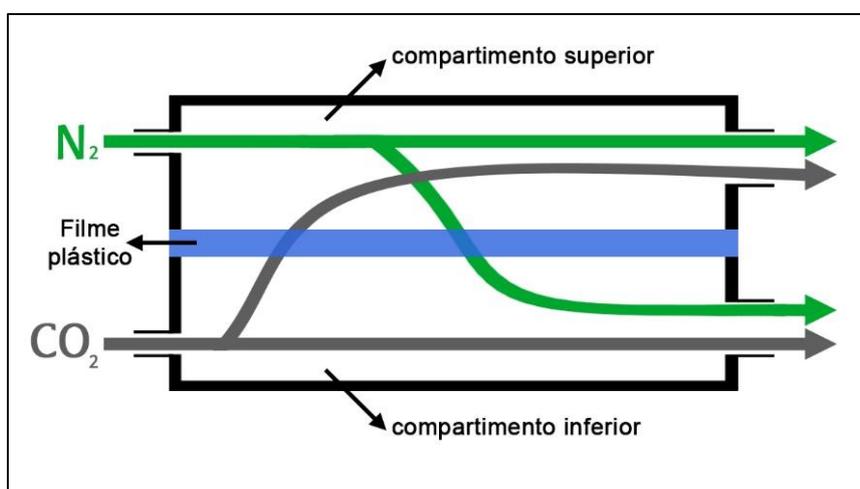


Figura 11. Representação da permeação de gases (CO₂ e N₂) através do filme plástico acoplado à câmara de permeação.

Durante dois dias, alíquotas de 1 mL de gás foram retiradas de cada compartimento da câmara de permeação, com o auxílio de uma seringa Hamilton® *Gas Tight* #1001. Para assegurar a vedação durante a retirada de cada alíquota, a agulha da seringa foi introduzida em cada compartimento através de um septo de silicone.

A análise da composição gasosa de cada alíquota foi realizada em cromatógrafo a gás VARIAN CP-3800 (Figura 12), equipado com detector de condutividade térmica e coluna empacotada HayeSep N (80/100; 6' x 1/8" SS). As temperaturas utilizadas no injetor e no forno foram 150°C e 30°C, respectivamente; a temperatura do detector de condutividade térmica foi de 150°C. Hidrogênio foi utilizado como gás de arraste.



Figura 12. À esquerda, vista geral do cromatógrafo. À direita, detalhe da injeção da amostra gasosa com seringa.

As análises foram feitas em triplicata para cada filme, utilizando-se 3 câmaras de permeação. A análise da composição gasosa foi expressa em mL CO₂ e a partir dessa concentração determinou-se a permeabilidade de cada filme plástico.

4.1.2.6. Cálculo da permeabilidade

Para o cálculo da permeabilidade dos filmes plásticos, é necessária a determinação da taxa de permeação de CO₂ através do filme, no tempo específico de cada análise. Para isso, o volume de CO₂ obtido pela análise de

cromatografia gasosa do compartimento superior foi convertido em concentração de CO₂ (%v/v) e multiplicado pelo fluxo de N₂ (mL/dia) no compartimento superior, conforme descrito por Felder; Huvard (1980) e expresso na equação abaixo, a qual permite calcular a taxa de permeação de CO₂ através do filme (mL/dia):

$$\text{Taxa de permeação} = \text{Concentração de CO}_2 \cdot \text{Fluxo de N}_2 \quad (9)$$

A permeabilidade foi então calculada a partir da equação estabelecida pela norma ASTM D1434-82 (2003), em que:

$$P = \frac{Q \cdot l}{a \cdot t \cdot \Delta p} \quad (6)$$

A expressão $\frac{Q}{t}$ é resolvida pela equação 9. A espessura do filme (mm) foi determinada a partir da média de espessura de três regiões do filme, realizada com um micrômetro digital Mitutoyo® Coolant Proof IP65. A área de cada filme analisado na câmara de permeação foi de 0,005153 m². O tempo, em dias, foi correspondente a cada tempo de análise.

O gradiente de pressão parcial (atm) foi calculado pela pressão parcial de CO₂ do compartimento superior subtraída pela pressão parcial de CO₂ do compartimento inferior. A pressão parcial de cada compartimento foi determinada multiplicando-se a concentração deste gás (%v/v) em cada compartimento pela pressão da cidade de São Carlos/SP, assumida como 0,907772 atm (INMET, 2014).

O resultado da equação 6 corresponde à permeabilidade do filme analisado e é expresso em cm³.mm.m⁻².dia⁻¹.atm⁻¹.

4.2. Determinação da permeabilidade de CO₂ em filmes plásticos utilizados em embalagem para morangos

A fim de se avaliar a permeabilidade dos filmes plásticos em condições reais de armazenamento de alimentos, utilizou-se, para a armazenagem de morango, os filmes: PEBD, PEBD-N, PVC e PVC-N (Tabela 1).

Os morangos, cv. *San Andreas*, foram transportados de uma propriedade rural localizada na cidade de Estiva/MG para São Carlos. No laboratório, eles foram selecionados quanto a homogeneidade de cor, tamanho, e ausência de defeitos externos, excluindo-se todos os morangos que não atendiam ao padrão mínimo de qualidade proposto em Hortiescolha (2015). Morangos com defeitos não aceitáveis como imaturidade, podridão, ausência de cálice e sépalas, passado, deformação grave ou ferimento, conforme indicado na Figura 13, foram descartados (HORTIESCOLHA, 2015).

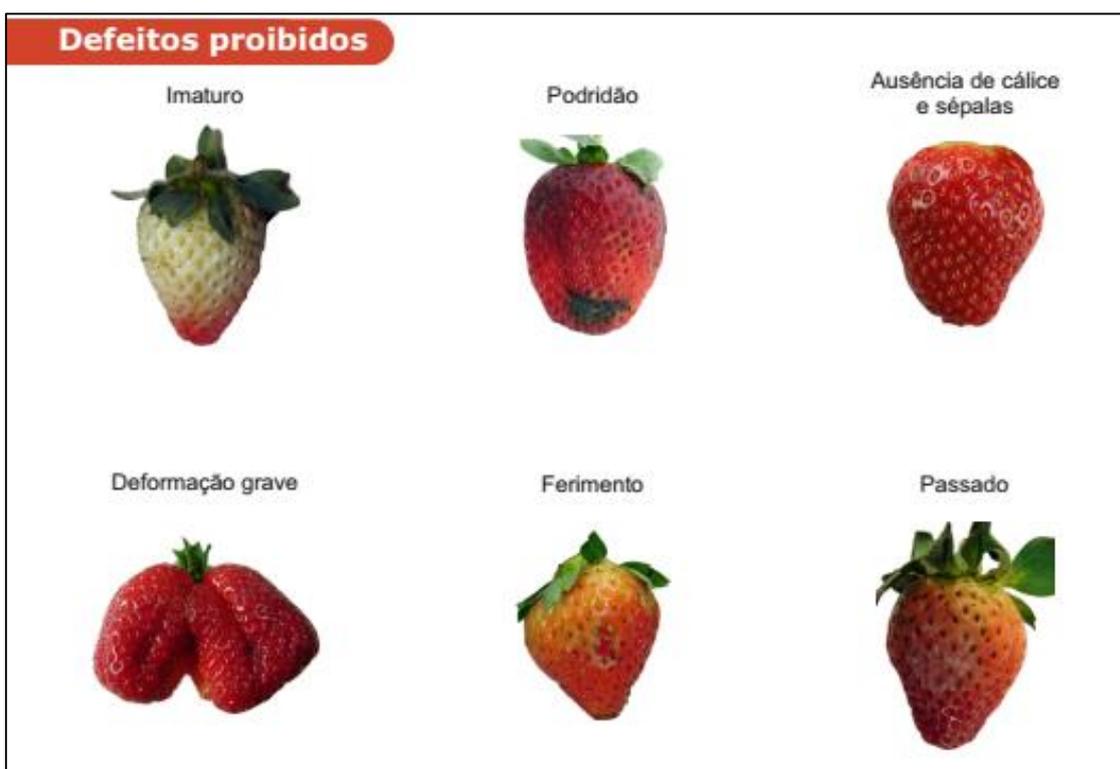


Figura 13. Defeitos não aceitáveis para frutos de morango. (Adaptado de Hortiescolha, 2015).

4.2.1. Preparação dos filmes plásticos

Para condicionamento, os filmes foram colocados em frascos com temperatura controlada de 12°C e 65% UR, por no mínimo 88 horas, conforme recomendado pela norma ISO 291 (2008). Para manutenção da temperatura, o sistema foi mantido em câmara fria, e para o controle da umidade relativa do ambiente utilizou-se solução salina saturada de iodeto de potássio (GREENSPAN, 1977).

4.2.2. Armazenamento dos morangos em câmaras de permeação

Após caracterização da qualidade inicial dos frutos, conforme análises indicadas no item 4.2.5, estes foram acondicionados em câmaras de permeação (Figura 14) com mecanismo similar às utilizadas para determinação da permeabilidade dos filmes e descritas no item 4.1.2.



Figura 14. Vista superior das câmaras de permeação para avaliação da permeabilidade durante armazenagem de morango.

4.2.3. Quantidade, temperatura e duração

A quantidade de morangos armazenados em cada câmara de permeação foi determinada a partir da quantidade real utilizada em embalagens comerciais, as quais utilizam PVC como embalagem. Nessas embalagens comerciais, que contêm em média 300g de produto, a área de troca do filme plástico de PVC com o ambiente é de aproximadamente 130,5 cm². Respeitando-se a mesma proporção (massa do produto/área de troca) e dado

que a área do filme plástico na câmara de permeação construída é de 51,53cm², em cada câmara foram colocados 125±5 g de morango. Os morangos foram armazenados em câmara fria à temperatura de 12 ± 1°C durante 5 dias (Figura 15).



Figura 15. Disposição das câmaras de permeação utilizadas no interior da câmara fria.

4.2.4. Descrição das partes da câmara de permeação e cálculo da permeabilidade

As câmaras de permeação adaptadas para armazenagem de morango possuem, de forma análoga as câmaras apresentadas no item 4.1.1, um compartimento superior e um compartimento inferior. No compartimento superior, com volume de 47,2 mL, utilizou-se um fluxo contínuo de 10 mL/h do gás de arraste (N₂). O compartimento inferior é um recipiente de vidro, hermético, com 12 cm de diâmetro, 16,5 cm de altura e volume de 1450 mL. Neste

compartimento, inicialmente preenchido com ar atmosférico, foram acondicionados os morangos, e o suprimento de gás permeante (CO_2) que atravessa o filme plástico foi fornecido pelo metabolismo respiratório do próprio material vegetal (Figura 16).

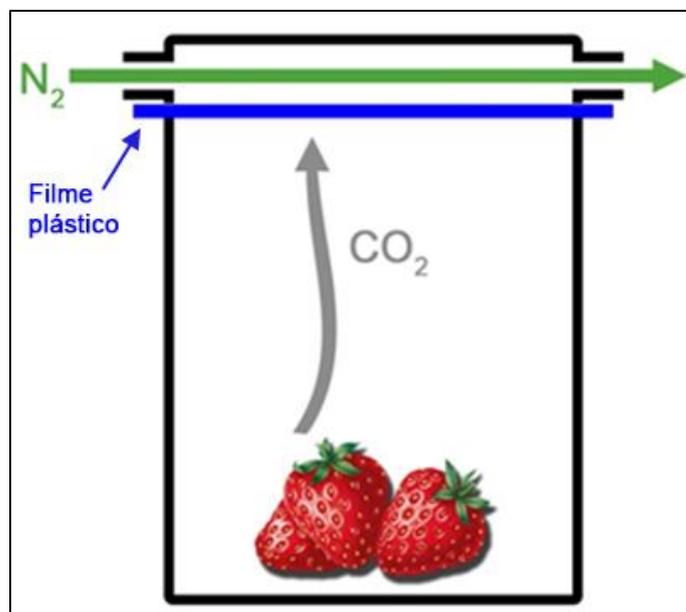


Figura 16. Representação da câmara de permeação utilizada. As setas demonstram o movimento do dióxido de carbono, produzido pelo metabolismo do morango, e do nitrogênio, gás de arraste.

Durante os 5 dias de duração do experimento, os filmes plásticos tiveram sua permeabilidade avaliada, conforme indicado no item 4.1.2.6 e a partir da análise da composição gasosa de cada compartimento da câmara de permeação por cromatografia à gás.

As alíquotas de gás (1 mL) de cada compartimento foram retiradas com o auxílio de seringa Hamilton® *Gas Tight* #1001 e analisadas em cromatógrafo a gás VARIAN CP-3800, equipado com detector de condutividade térmica e coluna empacotada HayeSep N (80/100; 6' x 1/8" SS). As temperaturas utilizadas no injetor, forno e detector de condutividade térmica foram 150; 30 e 150°C, respectivamente. A fim de detectar a presença de etileno, utilizou-se o detector de ionização de chama a 200°C. Hidrogênio foi utilizado como gás de arraste.

4.2.5. Análise da qualidade inicial e da taxa de respiração

A qualidade inicial dos frutos foi determinada a partir das análises de pH, acidez titulável, sólidos solúveis, *ratio*, coloração e firmeza. A estimativa da produção de CO₂ foi realizada nas 24 horas iniciais. As análises estão descritas abaixo.

pH

Os valores de pH foram obtidos utilizando-se potenciômetro de bancada Quimis Q400A, com inserção do eletrodo na polpa de morango homogeneizada. As análises foram realizadas em 3 repetições, cada uma contendo 6 morangos.

Acidez titulável (AT)

A AT foi determinada a partir da titulação de 10 mL do extrato, obtido da homogeneização de 10 g de morango com 50 mL de água destilada, com NaOH a 0,1 M até que a amostra alcançasse pH 8.1 (GOULAS; MANGANARIS, 2011). Os resultados foram expressos em gramas de ácido cítrico por 100 mL (AOAC, 1997- método 942.15). Foram avaliadas 3 repetições, tendo cada uma 6 morangos.

Sólidos solúveis (SS)

O teor de SS foi quantificado através de leitura do extrato de morango homogeneizado, em refratômetro de bancada Atago RX-5000cx. Os resultados foram expressos em °Brix (AOAC, 1997, método 932.12). Foram realizadas três repetições, tendo cada uma 6 morangos.

Ratio (índice de maturação)

Foi obtido pela relação entre os teores de SS e de AT.

Coloração

A coloração de 15 morangos foi determinada através do colorímetro HunterLab MiniScan XE Plus, que se expressa pelo sistema L, a* e b* (color space), proposto pela Commission Internationale de l'Éclairage (CIE). Os

resultados são expressos em luminosidade (L), ângulo hue (h°) e cromaticidade (C^*), conforme as equações 10 e 11.

$$h^\circ = \tan^{-1}(b/a) \quad (10)$$

$$C^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2} \quad (11)$$

Firmeza

A firmeza dos morangos foi avaliada utilizando-se um texturômetro digital de bancada TA.XT.Plus Texture Analyser® e os resultados foram expressos em Newton (N). Os morangos foram analisados em triplicata e, utilizando-se uma ponteira, em cada morango foram realizadas 3 medidas de firmeza na epiderme e 3 medidas na região central de um corte transversal.

Taxa de respiração

A respiração dos morangos foi determinada, em triplicata, usando-se sistema dinâmico. Os morangos (125 ± 5 g) foram acondicionados em frascos herméticos de 1450 mL, que receberam fluxo contínuo de aproximadamente 800 mL/h de ar atmosférico. O armazenamento foi realizado nas mesmas condições descritas no item 4.2.3. A composição gasosa dos fluxos de ar em cada frasco foi também determinada por cromatografia gasosa, e a taxa de respiração ($\text{mL CO}_2 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) foi calculada após 24 horas do início do experimento, a partir da equação proposta por Kader (2002a):

$$\text{Taxa de respiração} : \frac{\text{Concentração de CO}_2 (\%v/v)}{100} \times \frac{\text{Fluxo de ar (mL/h)}}{\text{massa da amostra (kg)}} \quad (12)$$

5. Resultados e discussão

5.1. Ensaio de permeação

Para se atingir a umidade relativa de 65%, conforme esperado, a pressão utilizada no saturador foi de 10 cmHg. Esse valor, obtido de forma empírica, difere substancialmente dos resultados obtidos a partir da equação 8, proposta por Amdur; White (1965), e apresentados na Tabela 2. Além disso, para que a umidificação acontecesse eficientemente, foi necessário aumentar o fluxo de gás que passa pelo saturador para aproximadamente 5 L/h.

Uma possível explicação para esses dois fatores é que o saturador utilizado não é totalmente eficiente em umidificar o ar, o que pode estar condicionado por diversos fatores, como altura da coluna de água, dimensões do saturador, temperatura e, em especial, o fluxo de gás.

A estanqueidade dos componentes da câmara de permeação foi conferida de acordo com a ausência de borbulhamento das peças que foram individualmente testadas por pressurização de ar, imersas em água e com todas saídas fechadas.

Ademais, a colocação das conexões de engate rápido para os tubos de entrada e saída de ar asseguraram boa vedação e facilidade de manuseio. As câmaras de permeação apresentaram facilidade de montagem e de uso. As etapas de montagem da câmara de permeação para uso em ensaios de permeabilidade são apresentadas na Figura 17. O detalhe do rebaixo central e da colocação do *o'ring* e a vista lateral da câmara de permeação são apresentados nas Figuras 18 e 19.

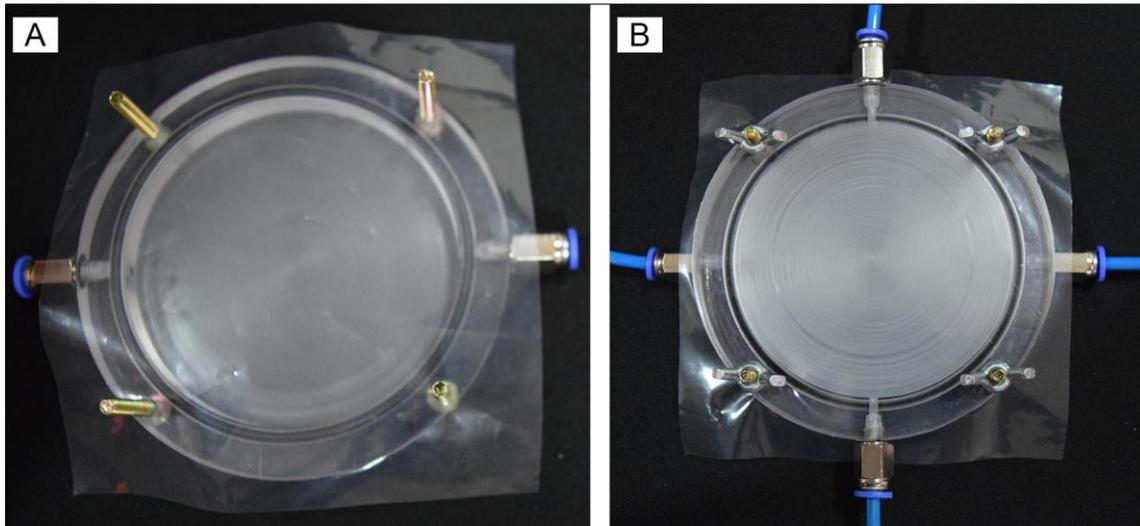


Figura 17. Vista superior da câmara de permeação. A) Corpo-de-prova colocado acima do compartimento inferior e fixado nos parafusos; B) Câmara de permeação completa, com os dois compartimentos fechados sobre o corpo-de-prova e os tubos de entrada e saída dos gases ligados às conexões de engate rápido.

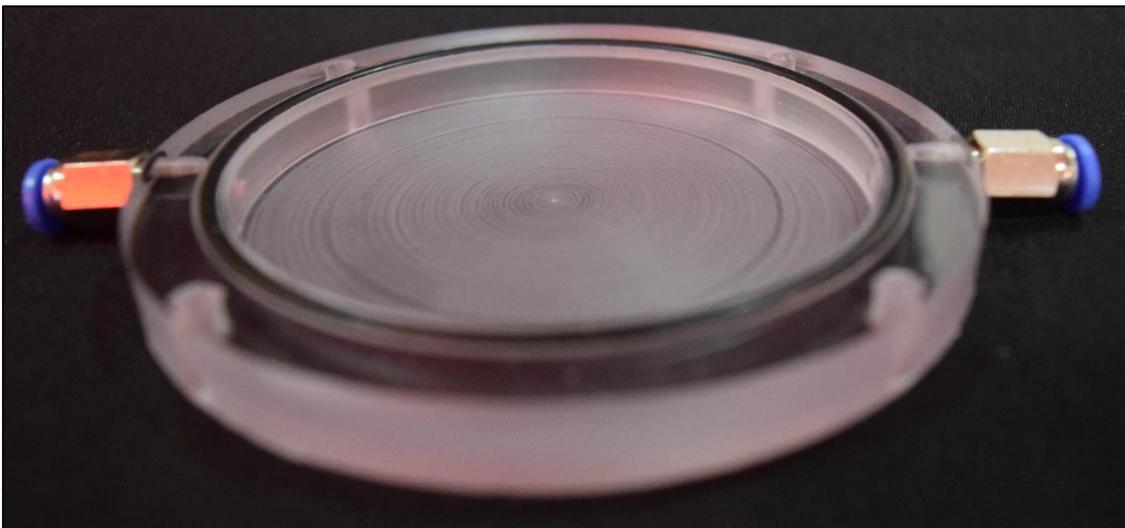


Figura 18. Vista lateral do compartimento inferior da câmara de permeação. Na figura, é possível observar o rebaixo central e a posição do *o´ring*.

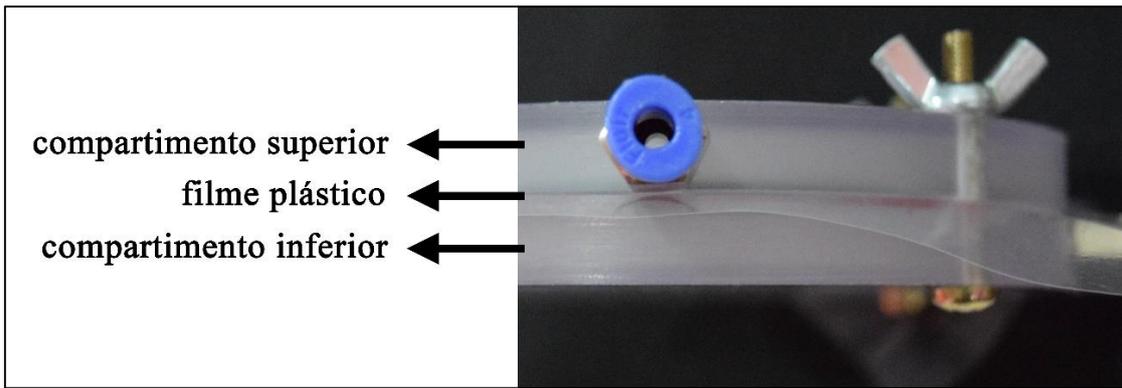


Figura 19. Vista lateral da câmara de permeação com o filme plástico.

Nas Figura 20, 21 e 22 são apresentados os gráficos de permeabilidade dos filmes plásticos ao longo do tempo. Para facilitar a comparação, a mesma escala foi utilizada em todos os gráficos.

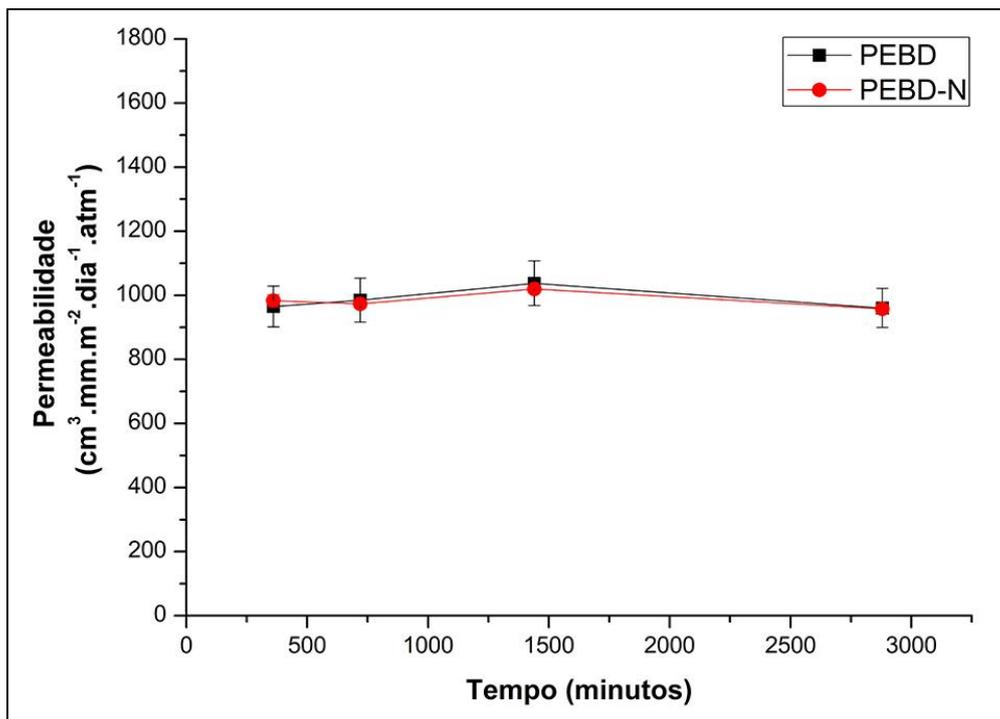


Figura 20. Permeabilidade ao CO₂ dos filmes comerciais de PEBD a 27°C e 65%UR.

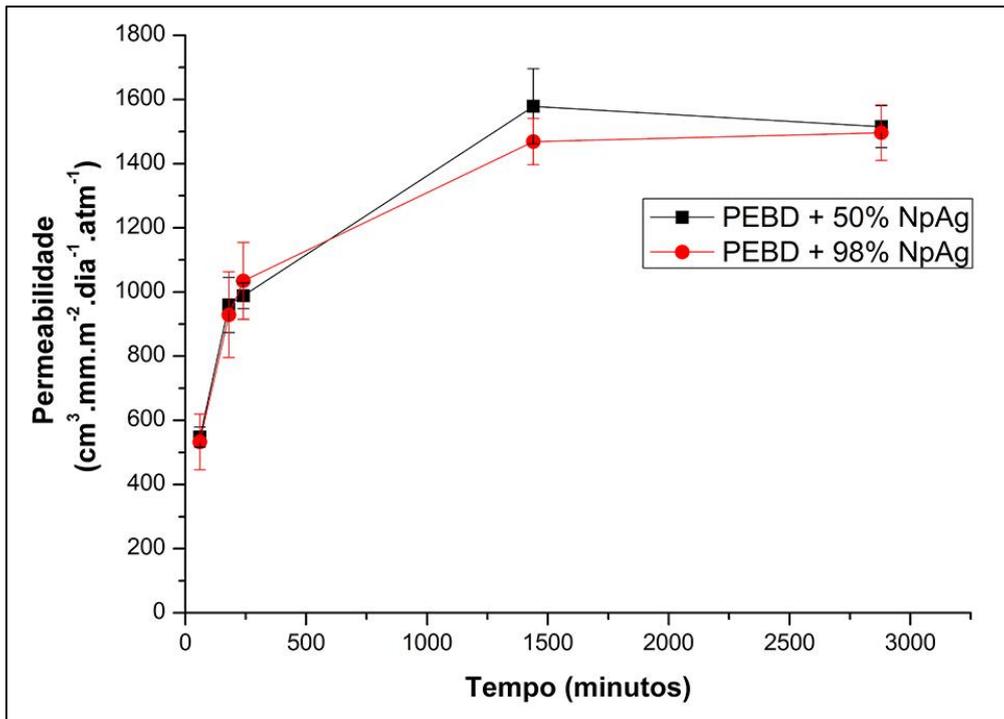


Figura 21. Permeabilidade ao CO₂ dos filmes de PEBD, obtidos em laboratório, a 27°C e 65%UR.

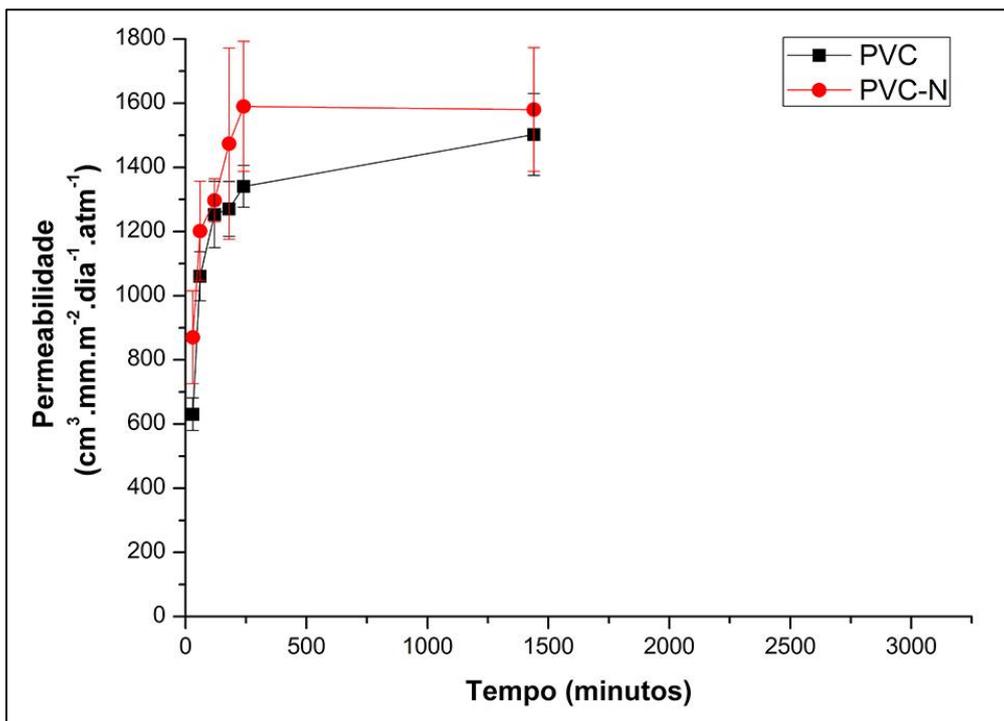


Figura 22. Permeabilidade ao CO₂ dos filmes comerciais de PVC a 27°C e 65%UR.

É possível observar que, para todos os filmes analisados, a aferição da permeabilidade aos 1440 minutos (24 horas) corresponde a um estado de

equilíbrio da taxa de permeação. Dessa forma, utilizou-se esse tempo específico para a determinação da permeabilidade específica de cada filme, que estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3. Valores de permeabilidade ($\text{cm}^3 \cdot \text{mm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$) ao CO_2 dos filmes analisados e valores apresentados por outros autores.

Filme plástico	Permeabilidade ao CO_2	Faixa de valores encontrados na literatura ^a
PEBD	1019,6	230 - 1060
PEBD-N	1037,5	
PVC	1502,2	12,5 - 1176
PVC-N	1580,1	
PEBD + 50%NpAg	1578,5	
PEBD + 98%NpAg	1468,8	

^aFonte: Mark, 1985; Brydson, 1999; Massey, 2003; Sandhya, 2010

Os valores apresentados na Tabela 3 apresentam correspondência à faixa de valores de permeabilidade encontrados na literatura para os respectivos materiais. Todavia, é importante ressaltar que a permeabilidade específica do filme plástico depende de fatores ambientais (temperatura, umidade relativa), mas também é dependente das características do material, como o seu processo de fabricação. Por este motivo, a comparação da permeabilidade de diferentes filmes plásticos é limitada, pois depende do processo de manufatura e das condições de realização do ensaio, entre outros fatores.

A partir dos resultados de permeabilidade encontrados e da correspondência destes com os valores reportados na literatura, evidencia-se que a eficiência das câmaras de permeação foi atingida. O método desenvolvido mostrou-se altamente eficiente, versátil e pouco oneroso.

O método proposto é eficiente pois, por meio dele, é possível calcular a permeabilidade de filmes com precisão e reprodutibilidade. Além disso, o método é altamente versátil por dois principais motivos: (1) pode ser utilizado para determinação da permeabilidade a diferentes gases, como O_2 , CO_2 e etileno; e

(2) possui parâmetros que podem ser facilmente ajustáveis, de acordo com a necessidade do operador.

A câmara de permeação desenvolvida pode ser utilizada em laboratórios que trabalham com o desenvolvimento e aplicação de novos filmes plásticos, onde se espera que a análise da permeabilidade seja realizada de forma eficaz e pouco onerosa.

Em comparação com os atuais equipamentos destinados a analisar a permeabilidade de filmes plásticos, o método desenvolvido é muito pouco oneroso. A estimativa de preço de material de cada câmara de permeação é de R\$ 60,00. Em contrapartida, os equipamentos comerciais para análise da permeabilidade são caros, e muitas vezes restritos à análise de um único gás (O_2 ou CO_2 , por exemplo), ao passo que a câmara proposta neste trabalho pode ser utilizada para determinação da permeabilidade de diversos gases.

Em comparação com outras câmaras de permeação apresentadas por diversos autores (FELDER; HUVARD, 1980; ASHLEY, 1985; AYRANCI; TUNC, 2003; STEFFENS, 2006), o método proposto neste trabalho é diferenciado por três principais aspectos: (1) todos os componentes utilizados na avaliação da permeabilidade são de baixo custo ou facilmente encontrados, podendo ser adquiridos, utilizados e/ou manufaturados com facilidade, o que permite a análise da permeabilidade de filmes em larga escala; (2) os sistemas de controle de fluxo, umidificação e análise da permeabilidade são de simples operação e (3) em muitos laboratórios de pós-colheita e fisiologia vegetal já existem equipamentos como o fluxcentro e o cromatógrafo à gás e, dessa forma, a análise de permeabilidade pode ser realizada apenas se confeccionando as câmaras de permeação.

Observou-se que a adição de nanopartículas de prata às cadeias poliméricas não ocasionou diferença considerável na permeabilidade (Figura 20, 21 e 22). Embora os nanocompósitos possam apresentar diferença de permeabilidade quando comparados aos polímeros sem esses aditivos, a presença de nanopartículas na cadeia polimérica dos filmes analisados não ocasionou diferença de permeabilidade pois a concentração dessas nanopartículas nesses filmes era bastante baixa. Por se tratarem de nanopartículas, elas não apresentam potencial de aumento significativo no

caminho difusional dos gases através do filme, ao contrário do que é esperado no caso da adição de materiais nanoestruturados de maior área superficial, como nanocompósitos com argila (ARUNVISUT; PHUMMANEE; SOMWANGTHANAROJ, 2007; DADBIN; NOFERESTI; FROUNCHI, 2008).

Os resultados obtidos indicam que dependendo da concentração de nanopartículas empregadas, os filmes poliméricos compósitos utilizados na armazenagem de frutas e hortaliças não apresentam alterações na permeabilidade.

Essa característica pode ser bastante vantajosa, pois nesse caso os filmes compósitos agregam as características das nanopartículas de prata, permitindo redução do crescimento microbiano, sem que houvesse alteração na propriedade de barreira a gases e consequente alteração dos níveis de CO₂ dentro das embalagens.

5.2. Determinação da permeabilidade de CO₂ em filmes plásticos utilizados como embalagem para morangos

Os morangos analisados apresentaram boa qualidade inicial, em concordância com os valores apresentados na literatura (KADER, 2002b; AGUAYO; JANSASITHORN; KADER, 2006; CANER; ADAY; DEMIR, 2008; NIELSEN; LEUFVÉN, 2008; SÁNCHEZ et al., 2012). Não foram detectados picos de etileno nas análises por cromatografia à gás. Os resultados das análises da qualidade inicial e da taxa de respiração são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4. Resultados das análises de qualidade inicial e da taxa de respiração dos morangos.

Atributo	Valor
Firmeza da epiderme (N)	1,68 ± 0,61
Firmeza da polpa (N)	1,73 ± 0,59
pH	3,37 ± 0,05
Acidez titulável (g ác. cítrico / 100mL)	0,9 ± 0,05
Sólidos solúveis (°Brix)	7,83 ± 1,07
<i>Ratio</i>	8,76 ± 1,41
Luminosidade	34,79 ± 2,31
Cromaticidade	44,81 ± 3,95
Ângulo <i>Hue</i>	32,60 ± 4,27
Taxa de respiração (mL CO ₂ . kg ⁻¹ . h ⁻¹)	23,97 ± 1,96

A permeabilidade dos filmes analisados é apresentada nas Figura 23 a 26. Adicionalmente, são apresentadas as concentrações dos gases O₂, N₂ e CO₂ no interior das câmaras de armazenamento, ao longo dos dias.

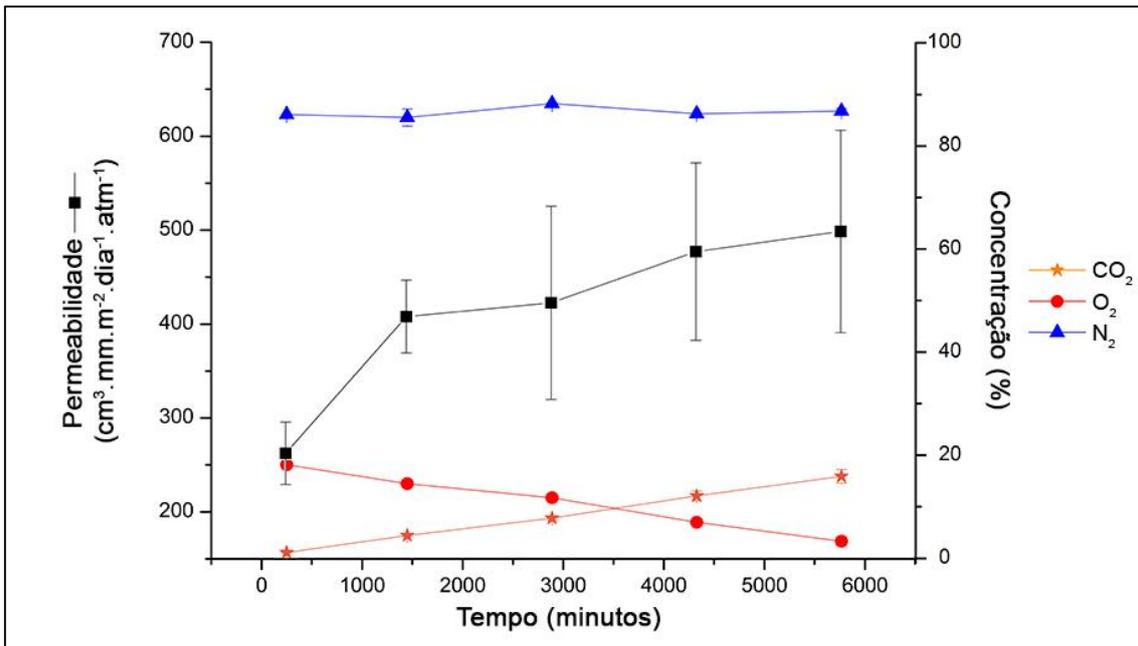


Figura 23. Permeabilidade ao CO₂ dos filmes de PEBD, assim como os níveis de CO₂, O₂ e N₂ nas embalagens a 12°C.

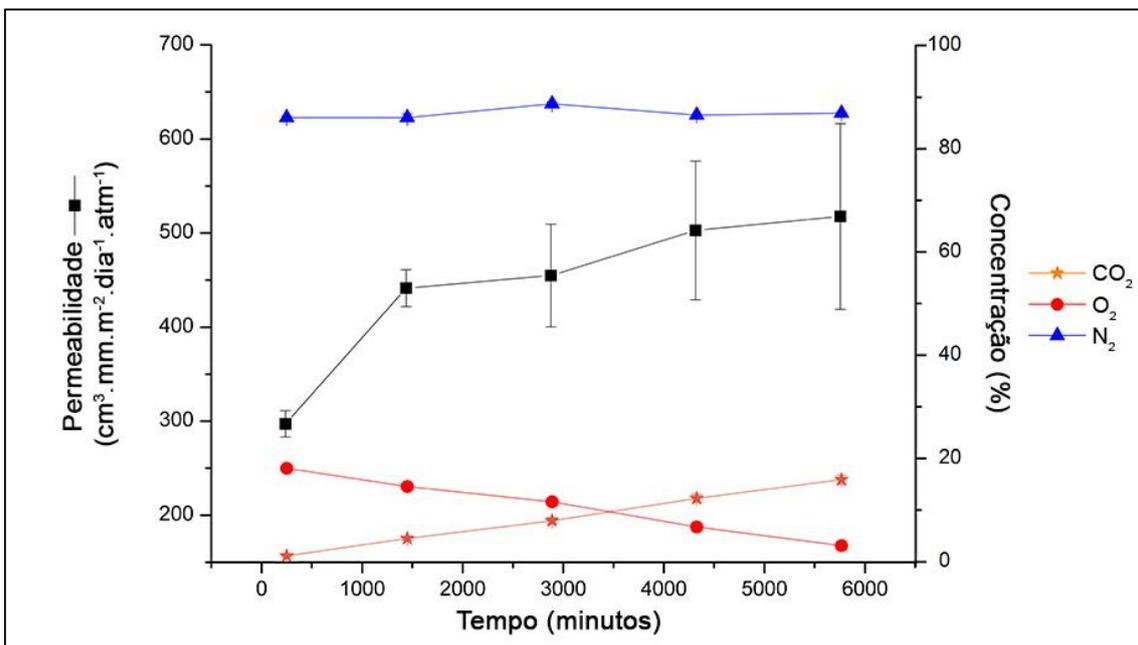


Figura 24. Permeabilidade ao CO₂ dos filmes de PEBD-N, assim como os níveis de CO₂, O₂ e N₂ nas embalagens a 12°C.

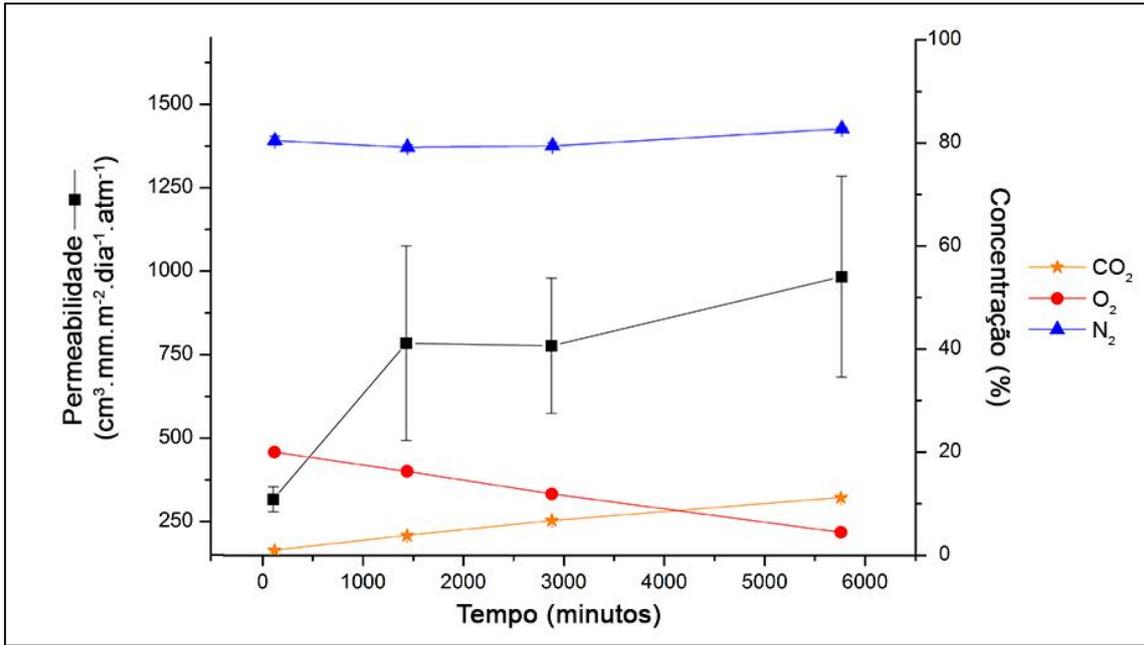


Figura 25. Permeabilidade ao CO₂ dos filmes de PVC, assim como os níveis de CO₂, O₂ e N₂ nas embalagens a 12°C.

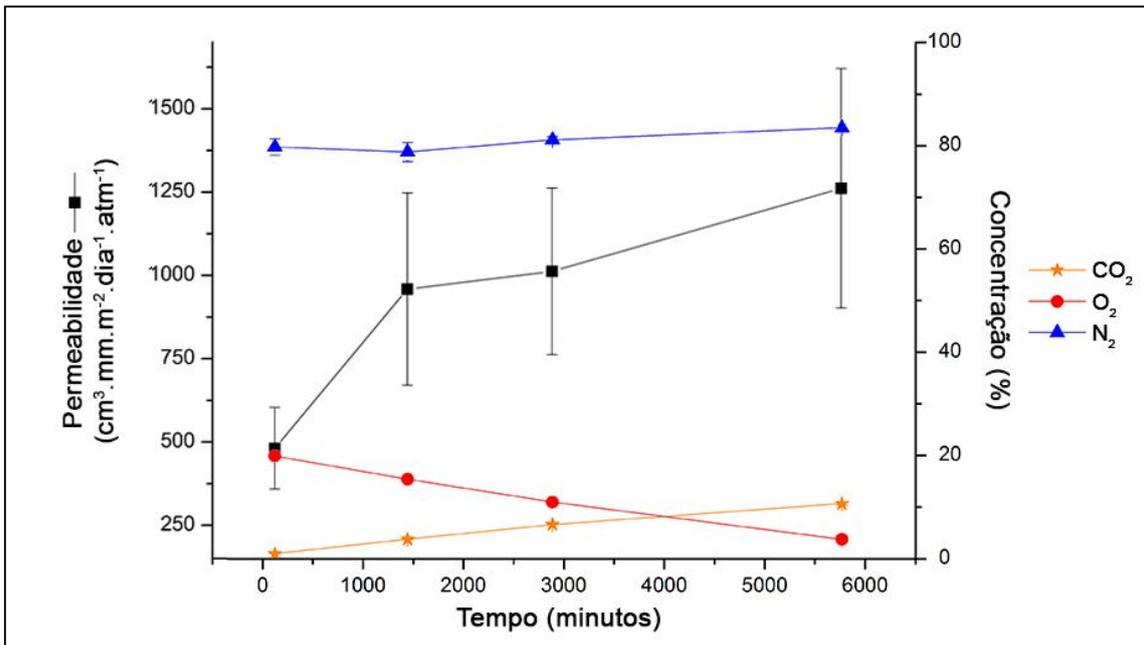


Figura 26. Permeabilidade ao CO₂ dos filmes de PVC-N, assim como os níveis de CO₂, O₂ e N₂ nas embalagens a 12°C.

Os valores de permeabilidade foram determinados no tempo de 96 horas e estão apresentados na Tabela 5, os quais diferem significativamente daqueles encontrados nos ensaios experimentais em condições controladas.

Tabela 5. Permeabilidade ao CO₂ dos filmes analisados em condições reais de armazenamento.

Filme plástico	Permeabilidade (cm ³ .mm .m ⁻² .dia ⁻¹ .atm ⁻¹)		Diferença (%)
	Condição experimental ¹	Condição de armazenamento ²	
PEBD	1019,6	498,5	51,1
PEBD-N	1037,5	519,0	50,0
PVC	1502,2	983,3	34,5
PVC-N	1580,1	1261,4	20,2

Assim, pode-se observar que, diferentemente das condições experimentais testadas, os filmes analisados apresentaram diferentes desempenhos de permeabilidade, quando testados em condições reais, para armazenagem de morangos. Para os filmes de PVC, a diferença entre a permeabilidade aferida em condições experimentais e a permeabilidade aferida em condições reais de armazenamento chegou a 34,5%. Para os filmes de PEBD, a diferença entre os valores obtidos nas duas diferentes aferições de permeabilidade ultrapassou 50%.

Há diversos fatores que podem contribuir para essa diferença observada, como a temperatura (SANDHYA, 2010), a umidade relativa e a diferença de pressão parcial de CO₂. A diferença nos valores de permeabilidade encontrados pode resultar em diferença significativa da performance dos filmes na manutenção de uma atmosfera modificada ideal para esse produto.

A embalagem em atmosfera modificada (AM) geralmente é feita selecionando-se embalagens com permeabilidades que resultem em níveis de gases favoráveis para a extensão da vida útil de um produto (EXAMA et al., 1993;

¹ Descrito no item 5.1 deste trabalho

² Descrito no item 5.2 deste trabalho

CAMERON; TALASILA; JOLES, 1995). Segundo Fonseca; Oliveira; Brecht (2002), a modelagem de embalagens para AM deve ser feita com atenção e cuidado, pois um sistema de AM planejado de forma incorreta pode ser ineficaz ou, diferente do esperado, pode reduzir a vida de prateleira de um produto. Ao contrário, se a modelagem de um filme plástico utilizado para embalagem em AM for realizada com valores mais próximos daqueles de condições de comercialização dos produtos, a AM poderá ser muito mais eficiente em estender a vida útil e manter a qualidade do produto (EXAMA et al., 1993; SANDHYA, 2010).

Além da permeabilidade, diferentes variáveis devem ser levadas em consideração durante o planejamento de uma embalagem para AM (SIRACUSA, 2012), como as características inerentes do produto, sua massa, taxa de respiração e temperatura de armazenamento (FONSECA; OLIVEIRA; BRECHT, 2002).

Frente à grande importância de um planejamento adequado e modelagem para usos de embalagens com AM, as câmaras utilizadas nesse trabalho para avaliação da permeabilidade de filmes plásticos em condições reais podem ser um meio eficaz de auxílio no planejamento e aferição de modelagens para AM, possibilitando a aferição realista de desempenho do filme plástico em diferentes produtos alimentícios, como frutas e hortaliças.

O método desenvolvido para ensaios de permeabilidade em condições reais mostrou-se eficiente e de simples utilização. As câmaras apresentam design versátil, que possibilita a utilização com variados filmes plásticos. O decaimento da concentração de oxigênio ao longo dos dias corrobora a qualidade das câmaras construídas, pois indica eficiência de vedação. Além disto, o método elaborado permite a rápida checagem de filmes plásticos já utilizados como embalagens de AM, visto que a verificação do desempenho dos filmes na manutenção de uma AM ideal nem sempre é realizada (CAMERON; TALASILA; JOLES, 1995).

O método proposto apresenta a limitação de, ao longo do tempo, ocasionar a redução dos níveis de oxigênio dentro da câmara de permeação. Assim, a utilização desse método mostrou-se eficaz para ensaios de permeabilidade de curto período. Para ensaios de maior período, recomenda-se a substituição do nitrogênio por ar atmosférico, o que garante a qualidade do

ensaio sem ocasionar perda significativa de qualidade nos resultados de permeabilidade.

Além disto, é conveniente observar que a adição de nanopartículas aos filmes de PVC ocasionou diferença na permeabilidade em condições de armazenamento, sendo que o filme de PVC aditivado com nanopartículas apresentou permeabilidade quase 30% superior ao filme de PVC comum. Devido ao fato do filme de PVC ser aproximadamente 6 vezes menos espesso do que o filme de PEBD analisado neste trabalho, este aumento da permeabilidade observada pode estar ligada à presença de microperfurações ao longo do filme, ocasionadas pela má dispersão de carreador e nanopartículas. Estudos futuros poderão contribuir para elucidar esta diferença observada.

6. Conclusão

-O método desenvolvido para aferição da permeabilidade é eficiente e conveniente para avaliações de filmes plásticos, podendo ser utilizado para diversos filmes.

-O método desenvolvido para avaliação da permeabilidade de filmes em condições reais de armazenamento é eficaz, podendo auxiliar no planejamento de embalagens para AM.

-A adição de nanopartículas de prata aos filmes plásticos não alterou significativamente a permeabilidade dos filmes, quando testados em condições experimentais.

7. Sugestões para trabalhos futuros

-Avaliação da permeabilidade dos filmes em equipamento comercial, para comparação e validação do novo método proposto.

-Avaliação da permeabilidade dos filmes, utilizando-se UR controlada (65%) e temperatura de 12°C, para melhor comparação com os resultados obtidos em condições de armazenamento.

-Aferição da permeabilidade de filmes plásticos com nanoplacas de argilas, comparando-o com os filmes convencionais.

-Construção de saturadores com material transparente, o que facilita a detecção de vazamentos ao longo de toda a linha de gás, a partir da visualização de borbulhamento mais intenso.

-Construção de psicrômetros de termopar e um sistema de aquisição de dados, para monitoramento constante da umidade relativa dos gases. Esta solução de aferição da umidade relativa, conforme apresentada por Seck; Perrier (1970), é eficiente e de baixo custo, e se adequa ao método proposto.

-Substituição da técnica de cromatografia gasosa por outro equipamento de aferição da composição gasosa, como, por exemplo, o WITT Oxybaby® M+ O₂/CO₂. Este tipo de equipamento apresenta custo moderado (~R\$20.000), realiza a aferição da composição gasosa com uma pequena alíquota de gás (0,6 mL) e em um tempo bastante curto (15 segundos). A utilização deste equipamento favorece a simplicidade, facilidade e agilidade na aferição da permeabilidade.

-Estudar as causas do aumento de permeabilidade nos filmes de PVC aditivados com nanopartículas de prata.

8. Referências bibliográficas

ABREU, D. A. P.; LOSADA, P. P.; ANGULO, I.; CRUZ, J. M. Development of new polyolefin films with nanoclays for application in food packaging. **European Polymer Journal**, v. 43, n. 6, p. 2229–2243, 2007.

AGUAYO, E.; JANSASITHORN, R.; KADER, A. A. Combined effects of 1-methylcyclopropene, calcium chloride dip, and/or atmospheric modification on quality changes in fresh-cut strawberries. **Postharvest Biology and Technology**, v. 40, n. 3, p. 269–278, 2006.

ALLAHVAISI, S. Polypropylene in the industry of food packaging. In: DOGAN, F. (Ed.). **Polypropylene**, [S.l.: s.n.], 2012, p. 3–21. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/polypropylene/polypropylene-in-the-industry-of-food-packaging>>. Acesso em set. 2015.

ALMENAR, E.; DEL-VALLE, V.; HERNÁNDEZ-MUÑOZ, P.; LAGARÓN, J. M.; CATALÁ, R.; GAVARA, R. Equilibrium modified atmosphere packaging of wild strawberries. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 87, n. 10, p. 1931–1939, 2007.

AMDUR, E. J.; WHITE, R. W. Two-pressure relative humidity standards. In: WEXLER, A. (Ed.). **Humidity and moisture**, v. 3. London: Chapman & Hall, 1965. p. 445–454.

AN, J.; ZHANG, M.; WANG, S.; TANG, J. Physical, chemical and microbiological changes in stored green asparagus spears as affected by coating of silver nanoparticles-PVP. **LWT - Food Science and Technology**, v. 41, n. 6, p. 1100–1107, 2008.

ANKANNA, S.; PRASAD, T. N. V. K. V; ELUMALAI, E. K.; SAVITHRAMMA, N. Production of biogenic silver nanoparticles using *Boswellia Ovalifoliolata* stem bark. **Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures**, v. 5, n. 2, p. 369–372, 2010.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Regulamento técnico sobre disposições para embalagens, revestimentos, utensílios, tampas e equipamentos metálicos em contato com alimentos**. Diário Oficial da União; Poder Executivo, 26 de mar. 2007.

AOAC. **Official methods of analysis of the association of official analytical chemists international**, vol. 2. [S.l.: s.n.], 1997.

AOUADA, M. R. M. **Aplicação de nanopartículas em filmes utilizados em embalagens para alimentos**. 2009. 138 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

ARORA, A.; PADUA, G. W. Review: Nanocomposites in food packaging. **Journal of Food Science**, v. 75, n. 1, p. 43–49, 2010.

ARUNVISUT, S.; PHUMMANEE, S.; SOMWANGTHANAROJ, A. Effect of clay on mechanical and gas barrier properties of blown film LDPE/clay nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 106, n. 4, p. 2210–2217, 2007.

ASADI, G.; MOUSAVI, M. Application of nanotechnology in food packaging. In: 13TH WORLD CONGRESS OF FOOD SCIENCE & TECHNOLOGY 2006, Nantes. **Anais...** Nantes: 2006, p. 799-800.

ASHLEY, R. J. Permeability and plastics packaging. In: COMYN, J. (Ed.). **Polymer permeability**. London: Elsevier, 1985. p. 269–308.

ASSIS, L. M. de; ZAVAREZE, E. da R.; PRENTICE-HERNÁNDEZ, C.; SOUZA-SOARES, L. A. de. Revisão: características de nanopartículas e potenciais aplicações em alimentos. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 15, n. 2, p. 99–109, 2012.

ASSIS, O. B. G.; RIBEIRO, M. M. M.; ATARASSI, M. E.; FERREIRA, M. D. Aplicação de ceras em frutas e hortaliças. In: FERREIRA, M. D. (Ed.). **Colheita e beneficiamento de frutas e hortaliças**. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2008. p. 75–85.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **D1434-82 (2003)**: Standard test method for determining gas permeability characteristics of plastic film and sheeting. West Conshohocken: ASTM International, 2003. 12 p.

AYRANCI, E.; TUNC, S. A method for the measurement of the oxygen permeability and the development of edible films to reduce the rate of oxidative reactions in fresh foods. **Food Chemistry**, v. 80, n. 3, p. 423–431, 2003.

AZEREDO, H. M. C. de. Nanocomposites for food packaging applications. **Food Research International**, v. 42, n. 9, p. 1240–1253, 2009.

AZEREDO, H. M. C.; FARIA, J. de A. F.; BRITO, E. S. Embalagens e suas interações com os alimentos. In: AZEREDO, H. M. C. (Ed.). **Fundamentos da estabilidade de alimentos**. 2. ed. Brasília: Embrapa, 2012. p. 287–326.

AZEREDO, H. M. C.; FURTADO, R. F.; ROSA, M. F.; MATTOSO, L. H. C. Aplicação da nanotecnologia em embalagens de alimentos. In: AZEREDO, H. M. C. (Ed.). **Fundamentos da estabilidade de alimentos**. 2. ed. Brasília: Embrapa, 2012. p. 287–326.

BHUNIA, K.; DHAWAN, S.; SABLANI, S. S. Modeling the oxygen diffusion of nanocomposite-based food packaging films. **Journal of Food Science**, v. 77, n. 7, p. 29–38, 2012.

BILLMEYER JR., F. W. **Textbook of polymer science**. New York: Wiley-Interscience, 1984. 578p.

BRAUNBECK, O. A. Unidades móveis de colheita e beneficiamento de frutas e hortaliças. In: FERREIRA, M. D. (Ed.). **Colheita e beneficiamento de frutas e hortaliças**. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2008. p. 23–45.

BRYDSON, J. A. **Plastics materials**. New Delhi: Butterworth-Heinemann, 1999. 920 p.

CAMERON, A. C.; TALASILA, P. C.; JOLLES, D. W. Predicting film permeability needs for modified-atmosphere packaging of lightly processed fruits and vegetables. **HortScience**, v. 30, n. 1, p. 25–34, 1995.

CANER, C.; ADAY, M. S.; DEMIR, M. Extending the quality of fresh strawberries by equilibrium modified atmosphere packaging. **European Food Research and Technology**, v. 227, n. 6, p. 1575–1583, 2008.

CANTILLANO, R. F. F.; SILVA, M. M. **Manuseio pós-colheita de morangos**. Pelotas: Embrapa Clima Temperado, 2010. 37 p.

CARMELO, L. G. P.; BECARO, A. A.; CALBO, A. G.; FERREIRA, M. D. A portable flowboard adaptation to study controlled atmosphere in fruits and

vegetables. In: 3º CONGRESSO BRASILEIRO DE BIOTECNOLOGIA, Fortaleza. **Anais...** Fortaleza: 2010.

CASTELLANO, J. J.; SHAFII, S. M.; WRIGHT, T. E.; MANNARI, R. J.; DI, G.; DAVID, J.; KO, F.; DONATE, G.; PAYNE, W. G.; SMITH, D. J.; JJ, C.; SM, S.; KO, F.; DONATE, G.; TE, W.; RJ, M.; WG, P.; DJ, S.; COMPARATIVE, R. M. C. Comparative evaluation of silver-containing antimicrobial dressings and drugs. **International Wound Journal**, v. 4, n. 2, p. 114–122, 2007.

CHAUDHRY, Q.; WATKINS, R.; CASTLE, L. Nanotechnologies in the food arena: new opportunities, new questions, new concerns. In: CHAUDHRY, Q.; WATKINS, R.; CASTLE, L. (Ed.). **Nanotechnologies in food**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2010. p. 1–17.

COMYN, J. Introduction to polymer permeability and the mathematics of diffusion. In: COMYN, J. (Ed.). **Polymer permeability**. London: Elsevier, 1985. p. 1–10.

CUSHEN, M.; KERRY, J.; MORRIS, M.; CRUZ-ROMERO, M.; CUMMINS, E. Nanotechnologies in the food industry - Recent developments, risks and regulation. **Trends in Food Science and Technology**, v. 24, n. 1, p. 30–46, 2012.

DADBIN, S.; NOFERESTI, M.; FROUNCHI, M. Oxygen barrier LDPE/LLDPE/organoclay nano-composite films for food packaging. **Macromolecular Symposia**, v. 274, n. 1, p. 22–27, 2008.

EXAMA, A.; ARUL, J.; LENCKI, R. W.; LEE, L. Z.; TOUPIN, C. Suitability of plastic films for modified atmosphere packaging of fruits and vegetables. **Journal of Food Science**, v. 58, n. 6, p. 1365–1370, 1993.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO). **Global food losses and food waste: Extent, causes and prevention**, 2011. Disponível em: <<http://www.fao.org/docrep/014/mb060e/mb060e.pdf>>. Acesso em set. 2015.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS/WORLD HEALTH ORGANIZATION (FAO; WHO). **FAO/WHO expert meeting on the application of nanotechnologies in the food and agriculture sectors: potential food safety implication: meeting report**, 2010. 130 p.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS - STATISTICS DIVISION (FAOSTAT). **Production quantities**, 2015. Disponível em: <<http://faostat.fao.org/>>. Acesso em set. 2015.

FELDER, R. M.; HUVARD, G. S. Permeation, diffusion, and sorption of gases and vapors. In: FAVA, R. A. (Ed.). **Methods in experimental physics**, v.16. New York: Academic Press, 1980. p. 315–377.

FERNÁNDEZ, A.; SORIANO, E.; LÓPEZ-CARBALLO, G.; PICOUET, P.; LLORET, E.; GAVARA, R.; HERNÁNDEZ-MUÑOZ, P. Preservation of aseptic conditions in absorbent pads by using silver nanotechnology. **Food Research International**, v. 42, n. 8, p. 1105–1112, 2009.

FONSECA, S. C.; OLIVEIRA, F. a R.; BRECHT, J. K. Modelling respiration rate of fresh fruits and vegetables for modified atmosphere packages: A review. **Journal of Food Engineering**, v. 52, n. 2, p. 99–119, 2002.

FORATO, L. A.; ASSIS, O. B. G.; BERNARDES FILHO, R. Revestimentos comestíveis protetores em frutas e hortaliças. In: FERREIRA, M. D. (Ed.). **Tecnologias pós-colheita em frutas e hortaliças**. São Carlos: Embrapa Instrumentação, 2011. p. 207–218.

GARCÍA, J. M.; MEDINA, R. J.; OLÍAS, J. M. Quality of strawberries automatically packed in different plastic films. **Journal of Food Science**, v. 63, n. 6, p. 1037–1041, 1998.

GNANASEKHARAN, V.; FLOROS, J. D. Migration and sorption phenomena in packaged foods. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 37, n. 6, p. 519–559, 1997.

GOULAS, V.; MANGANARIS, G. A. The effect of postharvest ripening on strawberry bioactive composition and antioxidant potential. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 91, n. 10, p. 1907–1914, 2011.

GREENSPAN, L. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. **Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry**, v. 81A, n. 1, p. 89–96, 1977.

HORTIESCOLHA. **Padrão mínimo de qualidade e de tamanho de morango**. Disponível em: <<http://static.hortiescolha.com.br/static/django->

summernote/2015-05-12/0d6635ee-ab82-46c9-b30c-93991a44dbd6.pdf>.
Acesso em jun. 2015.

INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA (INMET). **Estação Meteorológica de Observação de Superfície Automática**. Disponível em: <<http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=estacoes/estacoesautomaticas>>.
Acesso em mar. 2014.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO). **ISO 291(2008)**: Plastics - Standard atmospheres for conditioning and testing. Geneva, 2008. 14 p.

KADER, A. A. Effects of postharvest handling procedures on tomato quality. **Acta Horticulturae**, v. 190, p. 209–221, 1986.

KADER, A. A. Quality and its maintenance in relation to the postharvest physiology of strawberry. In: DALE, A.; LUBY, J. J. (Ed.). **The strawberry into the 21st century**. Portland: Timber Press, 1991. p. 145–151.

KADER, A. A. Methods of gas mixing, sampling, and analysis. In: KADER, A. A. (Ed.). **Postharvest technology of horticultural crops**. 3. ed. Richmond: UCANR Publications, 2002a. p. 145–148.

KADER, A. A. Quality and safety factors: definition and evaluation for fresh horticultural crops. In: KADER, A. A. (Ed.). **Postharvest technology of horticultural crops**. 3. ed. Richmond: UCANR Publications, 2002b. p. 279–286.

KIM, J. S.; KUK, E.; YU, K. N.; KIM, J. H.; PARK, S. J.; LEE, H. J.; KIM, S. H.; PARK, Y. K.; PARK, Y. H.; HWANG, C. Y.; KIM, Y. K.; LEE, Y. S.; JEONG, D. H.; CHO, M. H. Antimicrobial effects of silver nanoparticles. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine**, v. 3, n. 1, p. 95–101, 2007.

LI, H.; LI, F.; WANG, L.; SHENG, J.; XIN, Z.; ZHAO, L.; XIAO, H.; ZHENG, Y.; HU, Q. Effect of nano-packing on preservation quality of Chinese jujube (*Ziziphus jujuba* Mill. var. *inermis* (Bunge) Rehd). **Food Chemistry**, v. 114, n. 2, p. 547–552, 2009.

LLORET, E.; PICOUET, P.; FERNÁNDEZ, A. Matrix effects on the antimicrobial capacity of silver based nanocomposite absorbing materials. **LWT - Food Science and Technology**, v. 49, n. 2, p. 333–338, 2012.

MARK, H. F. **Encyclopedia of polymer science and engineering**, v. 3. New York: Wiley-Interscience, 1985.

MASSEY, L. K. **Permeability properties of plastics and elastomers - a guide to packaging and barrier materials**. 2. ed. Norwich: William Andrew Publishing/Plastics Design Library, 2003. 556 p.

MCKEEN, L. W. **Permeability properties of plastics and elastomers**. Waltham: Elsevier, 2012. 304 p.

MORAES, I. V. M. D.; CENCI, S. A.; BENEDETTI, B. C.; MAMEDE, A. M. G. N.; SOARES, A. G.; BARBOZA, H. T. G. Características físicas e químicas de morango processado minimamente e conservado sob refrigeração e atmosfera controlada. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 2, p. 274–281, 2008.

MORONES, J. R.; ELECHIGUERRA, J. L.; CAMACHO, A.; HOLT, K.; KOURI, J. B.; RAMÍREZ, J. T.; YACAMAN, M. J. The bactericidal effect of silver nanoparticles. **Nanotechnology**, v. 16, n. 10, p. 2346–2353, 2005.

NIELSEN, T.; LEUFVÉN, A. The effect of modified atmosphere packaging on the quality of Honeoye and Korona strawberries. **Food Chemistry**, v. 107, n. 3, p. 1053–1063, 2008.

ODRIOZOLA-SERRANO, I.; SOLIVA-FORTUNY, R.; MARTÍN-BELLOSO, O. Changes in bioactive composition of fresh-cut strawberries stored under superatmospheric oxygen, low-oxygen or passive atmospheres. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 23, n. 1, p. 37–43, 2010.

PADULA, M. L.; CARCIOFI, B. A. M.; DANNENHAUER, C. E.; STRINGARI, G. B.; MONTEIRO, A. R. Influência de diferentes tipos de embalagens nas características físico-químicas e composição gasosa de brócolis (*Brassica oleracea* L. var *Itálica*) orgânicos. **Alimentos e Nutrição Araraquara**, v. 17, n. 3, p. 259–268, 2006.

PROGRAMA BRASILEIRO PARA A MODERNIZAÇÃO DA HORTICULTURA & PRODUÇÃO INTEGRADA DE MORANGO (PBMH & PIMO). **Normas de classificação de morango**. São Paulo: CEAGESP, 2009. (Documentos, 33).

PILLAI, K. V.; HUNT, P. R.; DUNCAN, T. V. Nanoparticles in polymer nanocomposite food contact materials: uses, potential release, and emerging

toxicological concerns. In: SNEDEKER, S. M. (Ed.). **Toxicants in food packaging and household plastics**. London: Springer-Verlag, 2014. p. 95–123.

RAI, M.; YADAV, A.; GADE, A. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. **Biotechnology Advances**, v. 27, n. 1, p. 76–83, 2009.

SÁNCHEZ, M.-T.; DE LA HABA, M. J.; BENÍTEZ-LÓPEZ, M.; FERNÁNDEZ-NOVALES, J.; GARRIDO-VARO, A.; PÉREZ-MARÍN, D. Non-destructive characterization and quality control of intact strawberries based on NIR spectral data. **Journal of Food Engineering**, v. 110, n. 1, p. 102–108, 2012.

SANDHYA. Modified atmosphere packaging of fresh produce: Current status and future needs. **LWT - Food Science and Technology**, v. 43, n. 3, p. 381–392, 2010.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; OLIVEIRA, L. M.; PADULA, M.; L., C.; ALVES, R. M. V.; GARCIA, E. E. C. **Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades**. Campinas: CETEA/ITAL, 2002. 267p.

SECK, M.; PERRIER, A. Description d'un psychromètre a thermocouples. Son application a la mesure des gradients d'humidité. In: BUSTARRET, J. **Techniques d'étude des facteurs physiques de la biosphère**. Paris: Inst. Nat. Rech. Agron., 1970. p. 223–234.

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

SIRACUSA, V. Food packaging permeability behaviour: A report. **International Journal of Polymer Science**, v. 2012, Article ID 302029, 11 pages, 2012.

SORRENTINO, A.; GORRASI, G.; VITTORIA, V. Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications. **Trends in Food Science and Technology**, v. 18, n. 2, p. 84–95, 2007.

STEFFENS, C. A. **Respiração de frutos e permeabilidade de filmes poliméricos**. 2006. 88 p. Tese (Doutorado em Agronomia) – Centro de Ciências Rurais, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2006.

THOMPSON, A. K. **Fruit and vegetables**: harvesting, handling and storage. 2. ed. Oxford: Blackwell Publishing Ltd, 2003. 460 p.

THOMPSON, A. K. **Controlled atmosphere storage of fruits and vegetables**. 2. ed. Wallingford: CABI Publishing, 2010. 272 p.

VILELA, N. J.; LANA, M. M.; NASCIMENTO, E. F.; MAKISHIMA, N. O peso da perda de alimentos para a sociedade: o caso das hortaliças. **Horticultura Brasileira**, v. 21, n. 2, p. 142–144, 2003.

WANG, J. Nanomaterial-based electrochemical biosensors. **The Analyst**, v. 130, n. 4, p. 421–426, 2005.