

Instrumentação Pós-Colheita em Frutas e Hortaliças

Marcos David Ferreira Editor Técnico



Embrapa

*Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Instrumentação
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento*

Instrumentação pós-colheita em frutas e hortaliças

*Marcos David Ferreira
Editor Técnico*

*Embrapa
Brasília, DF
2017*

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Instrumentação

Rua XV de Novembro, 1452

Caixa Postal 741

CEP 13560 970 São Carlos, SP

Fone: (16) 2107 2800

Fax: (16) 2107 2902

www.embrapa.br

www.embrapa.br/faleconosco/sac

Unidade responsável pelo conteúdo e pela edição

Embrapa Instrumentação

Comitê de Publicações da Unidade

Presidente

Wilson Tadeu Lopes da Silva

Secretaria executiva

Maria do Socorro Gonçalves Monzane

Membros

Cinthia Cabral da Costa

Cristiane Sanchez Farinas

Elaine Cristina Paris

Paulo Renato Orlandi Lasso

Carlos Renato Marmo

Maria Alice Martins.

Revisor e editoração eletrônica: *Carlos Henrique C. Gonçalves - Editora De Castro*

Normalização bibliográfica: *Maria do Socorro G. S. Monzane*

Capa e tratamento das ilustrações: *Letícia Longo Gomes*

Imagens da capa: *Flávio Ubiali, Letícia Longo, Luiza Stalder, Maurício Iwaoka,*

Samuel Vasconcelos, Acervo Embrapa

Impressão e acabamento: *Suprema Gráfica*

1^a edição

1^a impressão (2017): 200 exemplares

Todos os direitos reservados.

A reprodução não autorizada desta publicação, no todo ou em parte,
constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

Dados Internacionais de Catalogação na publicação (CIP).

Embrapa Instrumentação

Instrumentação pós-colheita em frutas e hortaliças / Marcos David Ferreira, editor técnico. – Brasília, DF : Embrapa,

2017.

284 p. : il. color. ; 21 cm x 28 cm.

ISBN: 978-85-7035-707-6

1. Pós-colheita. 2. Fisiologia vegetal. 3. Beneficiamento. 4. Comercialização. 5. Nanotecnologia. 6. Embalagem. 7. Análise de alimento. 8. Consumidor. I. Ferreira, Marcos David. II. Embrapa Instrumentação.

CDD 631.55

Autores

Adonai Gimenez Calbo

Engenheiro-agrônomo, doutor em fisiologia pós-colheita,
pesquisador da Embrapa Instrumentação,
São Carlos, SP

André Luiz Vanucci da Silva

Engenheiro-agrônomo, analista de auditoria
fitossanitária da Citrosuco S.A.,
Matão, SP

Anita de Souza Dias Gutierrez

Engenheira-agrônoma, doutora em Fitotecnia, coordenadora da
Companhia de Entrepastos e Armazéns Gerais de São Paulo, Ceagesp,
São Paulo, SP

Bertoldo Borges Filho

Ilustrador, técnico da Companhia de Entrepastos e Armazéns
Gerais de São Paulo, Ceagesp,
São Paulo, SP

Claudio Inforzato Fanale

Tecnólogo em Processamento de Dados, técnico da Companhia
de Entrepastos e Armazéns Gerais de São Paulo, Ceagesp,
São Paulo, SP

Daniel Souza Corrêa

Engenheiro de Materiais, doutor em Ciência e Engenharia
de Materiais, pesquisador da Embrapa Instrumentação,
São Carlos, SP

Douglas de Britto

Químico, doutor em Química,
pesquisador da Embrapa Semiárido,
Petrolina, PE

Douglas William Menezes Flores

Tecnólogo em Alimentos, doutorando em Ciência e Tecnologia
de Alimentos na Esalq, USP,
Piracicaba, SP

Fabiane Mendes Câmara

Engenheira de Alimentos, doutora em Ciência e Tecnologia
de Alimentos, engenheira da Companhia de Entrepastos e
Armazéns Gerais de São Paulo, Ceagesp,
São Paulo, SP

Hélio Satoshi Watanabe

Engenheiro-agrônomo, engenheiro da Companhia de Entrepastos e Armazéns Gerais de São Paulo, Ceagesp,
São Paulo, SP

Idalina Lopes Rocha

Secretária Executiva, Companhia de Entrepastos e Armazéns Gerais de São Paulo, Ceagesp,
São Paulo, SP

José Manoel Marconcini

Engenheiro de Materiais, doutor em Química,
pesquisador da Embrapa Instrumentação,
São Carlos, SP

Karla Rodrigues Borba

Bióloga, doutoranda em Ciências de Alimentos e Nutrição na Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Unesp,
Araraquara, SP

Lisandro Michel Barreiros

Designer Digital, Companhia de Entrepastos e Armazéns Gerais de São Paulo, Ceagesp,
São Paulo, SP

Lucimeire Pilon

Engenheira-agrônoma, doutora em Ciência e Tecnologia de Alimentos, pesquisadora da Embrapa Hortaliças,
Brasília, DF

Luis Gustavo Paulino Carmelo

Biólogo, mestre em Biotecnologia, assessor parlamentar,
São Carlos, SP

Luiz Alberto Colnago

Farmacêutico, doutor em Química,
pesquisador da Embrapa Instrumentação,
São Carlos, SP

Marcelo Edmundo Alves Martins

Estatístico, mestre em Engenharia de Produção, gerente de colheita da Citrosuco S.A.,
Matão, SP

Marcos David Ferreira

Engenheiro-agrônomo, doutor em Fitotecnia,
pesquisador da Embrapa Instrumentação,
São Carlos, SP

Marilia Bizzani

Tecnóloga em Alimentos, doutoranda
em Ciência e Tecnologia de Alimentos na Esalq, USP,
Piracicaba, SP

Milene Mitsuyuki Foschini

Estatística, analista, Embrapa
Instrumentação, São Carlos, SP

Paulo Roberto Ferrari

Engenheiro-agrônomo, mestre em Engenharia Agrícola,
Companhia de Entrepósitos e Armazéns Gerais
de São Paulo, Ceagesp, São Paulo, SP

Odílio B. Garrido Assis

Físico, doutor em Ciência e Engenharia dos Materiais,
pesquisador da Embrapa Instrumentação,
São Carlos, SP

Poliana Cristina Spricigo

Engenheira-agrônoma, doutora em Biotecnologia,
pós-doutoranda em Tecnologia Pós-colheita,
Esalq, USP

Poliana Macedo dos Santos

Química, doutora em Química,
professora na Ufpr,
Curitiba, PR

Rosires Deliza

Engenheira de Alimentos, doutora em Ciência
e Tecnologias dos Alimentos, pesquisadora da
Embrapa Agroindústria de Alimentos,
Rio de Janeiro, RJ

Sabrina Leite de Oliveira

Engenheira-agrônoma, mestre em Engenharia Agrícola,
engenheira da Companhia de Entrepósitos e Armazéns Gerais
de São Paulo, Ceagesp,
São Paulo, SP

Silvio Crestana

Físico, doutor em Física Aplicada,
Embrapa Instrumentação,
São Carlos, SP

Steven A. Sargent

Doutor em Engenharia Agrícola, professor do
Departamento de Horticultura, Universidade da Florida,
Gainesville, Fl, Estados Unidos

Thiago de Oliveira

Químico, Companhia de Entrepósitos e
Armazéns Gerais de São Paulo, Ceagesp,
São Paulo, SP

Willian Rafael Fernandes

Engenheiro Físico, analista de Planejamento
de Colheita, Citrosuco S.A.,
Matão, SP

Apresentação

A economia brasileira tem uma locomotiva chamada agropecuária. Após oito trimestres de quedas consecutivas, o PIB do 1º trimestre de 2017 cresceu 1% em relação ao último trimestre do ano passado graças ao desempenho da produção que vem do campo. A agropecuária tem batido recordes. A safra 2016/2017 de grãos será de 240 milhões de toneladas. Toda essa produção ocupa apenas 9% de nosso território. Outros 21%, aproximadamente, são de pastagens nativas e plantadas. Protegemos ou preservamos a vegetação em outros 67% do território brasileiro.

A agropecuária brasileira trilhou esse caminho pois visionários, como Eliseu Alves, enxergaram, há mais de quatro décadas, que não existia no cinturão tropical do globo outro país que tivesse um modelo de produção agrícola que pudesse ser adaptado. Foi então fundada a Embrapa, instituição que nos últimos quarenta anos ajudou o Brasil a desenvolver uma agricultura baseada na ciência e na tecnologia, na geração de conhecimento e valor para a sociedade brasileira. Da década de 70 do século passado até hoje o País passou da condição de importador para se tornar um dos maiores produtores mundiais de alimentos.

Apesar de todos esses avanços, vários desafios ainda persistem, como é o caso das perdas pós-colheita. Para frutas e hortaliças as causas das perdas são variadas, indo desde a falta de adoção de protocolos simples de colheita, passando por condições precárias de transporte e acondicionamento e chegando até o elo da comercialização.

A presente publicação traz importante contribuição no atendimento às demandas por conhecimentos científicos e tecnológicos aplicados à instrumentação que auxiliam os diversos atores envolvidos na missão de reduzir as perdas pós-colheita. Para tanto, em 13 capítulos, 31 autores apresentam produtos, processos e tecnologias em distintas áreas do conhecimento como instrumentação aplicada à fisiologia pós-colheita, colheita e beneficiamento; avaliação de desafios e tendências do setor hortícola, como a influência das mudanças climáticas na citricultura brasileira; e a importância da qualidade sensorial para o consumidor, entre outros aspectos relevantes.

Tecnologias inovadoras como a nanotecnologia, o emprego de análises não destrutivas e o uso de embalagens comestíveis são apresentadas e discutidas.

Transformar pesquisa e desenvolvimento em conhecimento. Transformar conhecimento em inovação e geração de valor para a sociedade brasileira. São essas transformações que o leitor conhecerá nas próximas páginas.

Boa leitura!

Celso Luiz Moretti
Diretor-Executivo de Pesquisa e Desenvolvimento Empresa

Prefácio

Na primeira edição do curso Tecnologia Pós-Colheita em Frutas e Hortaliças, em 2011, foi publicado o livro *Tecnologias Pós-Colheita em Frutas e Hortaliças*, dedicado integralmente àquele evento. Agora, na 5º Edição, publicamos o livro *Instrumentação em Pós-Colheita em Frutas e Hortaliças*, uma publicação técnico científica, que aborda aspectos atuais em tecnologias, instrumentos e métodos que possam auxiliar o desenvolvimento e consolidação do segmento. Assim, esta publicação não é somente dedicada ao curso, mas, com informações relevantes, a todo o setor.

O capítulo inicial, Fisiologia pós-colheita – métodos macroscópicos e instrumentos, de autoria do Dr. Adonai Calbo, faz uma coletânea de conhecimentos e tecnologias desenvolvidas pelo autor principal. Foram mais de 41 anos de experiência, na área de fisiologia pós-colheita, à qual foi pautada principalmente pelo desenvolvimento de equipamentos de baixo custo e aplicação direta ao produtor. Apesar do aumento significativo e da relevância da produção brasileira, a etapa de colheita e a de beneficiamento aparecem como grandes desafios. Em especial a primeira em que ainda predomina a colheita manual. Assim, em uma integração Embrapa – University of Florida – Citrosuco S.A., os principais aspectos desses desafios são abordados, assim como possíveis soluções e tecnologias. Atualmente, uma realidade no nosso cotidiano, as alterações climáticas (os extremos, antes eram uma exceção, agora uma regra) são analisadas utilizando a laranja como modelo, com indicações evidentes dessa influência na qualidade da produção.

O Centro de Qualidade da Ceagesp completa agora, em 2017, 20 anos de trabalho árduo e de dedicação ao setor. Dessa forma, o capítulo deste grupo é uma compilação desses anos que tem em muito contribuído ao setor. Na sequência, os consumidores, o início e o final da cadeia. Eles são representados em um capítulo referente à análise sensorial, sua importância, e aceitação do consumidor. Tecnologias inovadoras surgem como caminho para soluções de vários problemas e avanços que podem contribuir para redução nas perdas, melhoria da eficiência e incremento da competitividade do setor. Para tanto, capítulos dedicados à nanotecnologia e coberturas comestíveis, e também referentes a análises não destrutivas, em especial à aplicação da espectroscopia, são descritos com propriedade, conhecimento, com a descrição de técnicas e tecnologias que podem modificar situações e procedimentos referentes a análises físico-químicas aplicadas tanto à pesquisa como ao mercado. Em relação às embalagens, em uma área cada vez mais importante, conceitos e aplicações são apresentados em uma linguagem simples e direta, sendo, o capítulo referente ao uso em minimamente processados, uma atualização daquele já publicado anteriormente em 2011.

Agradeço, como editor, todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para completar esta obra; em especial aos demais autores pela dedicação e empenho em apresentar conhecimento e tecnologias em conformidade com as demandas e desafios do setor. Assim, acredito que possamos contribuir para o desenvolvimento do segmento com a transferência de tecnologia e informações atualizadas.

Marcos David Ferreira
Editor Técnico

Sumário

Parte 1. Fisiologia, Colheita e Beneficiamento

Capítulo 1. Fisiologia pós-colheita – métodos macroscópicos e instrumentos	19
1. Introdução	19
2. Volumes gasosos intercelulares	19
3. Conclusão	58
Referências	58
Capítulo 2. Colheita e beneficiamento	65
1. Introdução	67
2. Colheita	69
3. Beneficiamento e classificação	75
4. Comentários e tendências	81
5. Conclusão	82
Referências	83
Capítulo 3. Colheita de laranja, o negócio	87
1. Introdução	89
2. Colheita de laranja	91
3. Conclusão	99
Referências	100

Parte 2. Desafios e Tendências do Setor: Clima, Mercado & Consumidor

Capítulo 1. Desafios da produção de frutas e hortaliças frente aos extremos climáticos - Estudo de caso da citricultura paulista	105
1. Introdução	107
2. Extremos climáticos	107
3. Produção citrícola brasileira	108
4. Índices de produção	109
5. Índices de temperatura e precipitação referenciais em regiões produtoras citrícolas do Estado de São Paulo	112
6. Alguns desafios e caminhos futuros	113
7. Agradecimentos	120
Referências	121
Capítulo 2. Comercialização de frutas e hortaliças frescas na Ceagesp: no olho do furacão	125
1. Introdução	127
2. Ferramentas de modernização	128
3. Ceasa	136
4. Comitês de promoção e defesa por produto	137

5. Agradecimentos e autoria	139
6. Fontes de consulta	139

Capítulo 3. Frutas e Hortaliças: a importância da qualidade sensorial e a aceitação do consumidor	141
1. Introdução	143
2. Análise Sensorial (AS)	145
3. Fatores importantes na condução de estudos sensoriais	148
4. Metodologias sensoriais	152
5. Conclusão	162
Referências	164

Parte 3. Tecnologias Aplicadas ao Setor de Frutas e Hortaliças

Capítulo 1. A nanotecnologia aplicada à pós-colheita de frutas e hortaliças	169
1. Introdução e aspectos históricos	171
2. Nanomateriais e suas características	171
3. Aplicação de nanomateriais na área de alimentos	173
4. Conclusão	178
5. Agradecimentos	179
Referências	180

Capítulo 2. Coberturas comestíveis sobre frutas e hortaliças: fundamentos e prática	185
1. Introdução	187
2. Tipos de coberturas	187
3. Considerações finais	200
Referências	201

Parte 4. Análises não destrutivas

Capítulo 1. Colorimetria - Princípios e aplicações na agricultura	207
1. Introdução	209
2. Definição e importância da cor	209
3. Métodos de mensuração	210
4. Espaços de cores	210
5. Algumas aplicações de colorimetria na agricultura	213
6. Conclusão	216
Referências	217

Capítulo 2. Espectroscopia de Infravermelho para análise de qualidade em frutas e hortaliças	221
1. Introdução	223
2. Fundamentos da técnica de infravermelho	223
3. Aplicações das técnicas NIR e MIR para análise de frutas e hortaliças	224

4. Conclusão	229
Referências	230

Capítulo 3. Fundamentos e aplicações da ressonância magnética nuclear (RMN) em baixo campo em pós-colheita de frutas e hortaliças	235
1. Introdução	237
2. Fundamentos da RMN	237
3. Aplicações prontas para uso e tendências de desenvolvimento	241
Referências	244

Parte 5. Embalagens para frutas e hortaliças

Capítulo 1. Embalagens plásticas de alimentos	247
1. Introdução	249
2. Plásticos	254
Referências	268

Capítulo 2. Embalagens utilizadas para frutas e hortaliças minimamente processadas	269
1. Introdução	271
2. Métodos para modificação da atmosfera nas embalagens	271
3. Filmes biodegradáveis	277
4. Conclusão	279
Referências	280

Parte1. Fisiologia, Colheita e Beneficiamento

Capítulo 1

Fisiologia pós-colheita – métodos macroscópicos e instrumentos

Adonai Gimenez Calbo
Luis Gustavo Paulino Carmelo

1. Introdução

Fisiologia de pós-colheita estuda o desenvolvimento e a bioquímica de órgãos vegetais em interações com variáveis do meio ambiente como a temperatura, o poder evaporativo do ar, a composição da atmosfera e estresses mecânicos. Sob o ponto de vista aplicado, na Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP, têm sido priorizados estudos de fisiologia de pós-colheita que visam reduzir perdas e facilitar a disponibilização de frutas e hortaliças de qualidade, alto valor nutritivo, conveniência e valor agregado.

Parâmetros de fisiologia pós-colheita de cada produto hortícola são balizadores biológicos da eficiência, das necessidades e das características dos sistemas logísticos de distribuição de frutas e hortaliças, que vêm lentamente sendo modernizados. Na Embrapa Instrumentação, um dos focos de pesquisa tem sido o desenvolvimento de métodos de armazenamento e instrumentos para avaliar parâmetros relacionados à deterioração, à senescência, ao estado hídrico e à qualidade de frutas e hortaliças.

Entre as tecnologias relacionadas à fisiologia vegetal desenvolvidas na Embrapa Instrumentação, algumas de aplicação laboratorial são: fluxcentros portáteis para facilitar o estudo de armazenamento em atmosfera controlada e estudos de trocas gasosas como a respiração; a evolução de etileno e a permeabilidade de filmes para embalagens e o Hidroconservador; um instrumento para aplicação do método de armazenamento sob temperaturas rigorosamente ajustadas, com diminuto volume morto e ambiente quase saturado e quase isento de condensação interna. Outras tecnologias foram desenvolvidas sob a perspectiva de usos em controle de qualidade, balizamento de condições de transporte e em armazenamento doméstico. Dentro deste segundo grupo são relevantes: o Atmômetro de pós-colheita para estudar o poder evaporativo do ar e determinar valores de referência de transpiração relativa das frutas e hortaliças; a aplicação de selantes comestíveis espalhados sobre a inserção do pedúnculo de frutos de tomate para aumentar o período de armazenamento/vida útil; um novo grupo de embalagens plásticas para o acondicionamento das principais frutas e hortaliças e alguns instrumentos para medir a firmeza dependente da turgescência celular, fundamentados na técnica de aplanação, como o Wiltmeter para estudo de folhas e flores e mais recentemente o Turgormeter para medir a pressão de turgescência e frutas, hortaliças e caules macios.

Dessa forma, neste capítulo, a fisiologia pós-colheita de frutas e hortaliças é tratada de maneira particular focalizando alguns métodos macroscópicos e determinados instrumentos correntemente em desenvolvimento industrial com a perspectiva de contribuir para a compreensão e o melhor uso de boas práticas na colheita, no manuseio e na distribuição das frutas e hortaliças no Brasil.

2. Volumes gasosos intercelulares

Os volumes gasosos intercelulares são indispensáveis para a fisiologia de órgãos vegetais, pois facilitam o transporte de entrada e de saída de gases consumidos ou produzidos pela planta. Essa rota de trocas gasosas opera em processos: o primeiro envolve uma elevada área de solubilização, superfície parede celular/volume gasoso intercelular, em que há um equilíbrio dinâmico entre as concentrações dos gases em meio líquido e gasoso, segundo a equação de Henry. O segundo processo acoplado é o transporte por difusão dos gases CO₂, O₂ e etileno, por exemplo, a uma velocidade cerca de dez mil vezes maior que ocorreria em água no estado líquido –que é um meio no qual as moléculas dispõem de caminhos livres médios muito mais reduzidos do que no ar cuja densidade é diminuta.

Os volumes gasosos intercelulares, adicionalmente, parecem, em geral, bem interconectados, o que facilita a eficiência das trocas gasosas de oxigenação mesmo de órgãos espessos e sob gradientes de fração molar de O₂ bem inferiores a 21%, que é aproximadamente a fração molar do O₂ na atmosfera. A eficiência das interconexões gasosas pode ser entendida mediante estudos da atmosfera interna. Evidências da simples existência dos volumes gasosos intercelulares são mais fáceis e podem ser obtidas, mesmo sem microscopia mediante observações simples como: as medidas de densidade; as observações de borbulha-

mento forçado de ar e da redução da frustração da reflexão intercelular de luz, quando pequenos segmentos de tecido entre duas placas de vidro, ou então quando os tecidos são sujeitos a infiltração com água.

Dada a importância dos volumes gasosos intercelulares para a estrutura mecânica, para a respiração, para a fotossíntese e para o amadurecimento das frutas e hortaliças, esse tema biofísico é detalhado a seguir, principalmente, baseado em evidências obtidas por métodos macroscópicos simples.

2.1. Conexão dos volumes gasosos intercelulares

O borbulhamento forçado de ar através de frutos, como moranga, maçã e tomate é obtido insuflando-se ar com um compressor, que é ligado a um tubo flexível inserido em um orifício justo. No ensaio, o órgão é imerso em água no interior de um contentor, Figura 1. O borbulhamento de ar em aberturas do tecido dermal evidencia que a polpa das frutas e hortaliças é porosa e que possui volumes gasosos intercelulares interconectados, com saída através de tecidos dermais impermeáveis ao ar, exceto através de aberturas, com volumes gasosos intercelulares, de trocas gasosas que são os estômatos, as lenticelas e através de eventuais ferimentos em que imperfeições de cicatrização comunicam os volumes intercelulares interiores com a atmosfera. Importante destacar que os tecidos dermais são formados por células poliedricas contíguas e sem volumes gasosos intercelulares.



Figura 1. Borbulhamento de ar através de uma moranga imersa em água. Neste ensaio o ar sob pressão, conduzido por um tubo flexível, é insuflado através de um espigão metálico, firmemente fixado a um orifício efetuado no fruto.

Foto: Luis Gustavo Paulino Carmelo

Devaux (1891) idealizou o ensaio ilustrado na Figura 1 e dessa forma demonstrou que os volumes gasosos intercelulares das plantas formam uma matriz porosa finamente interconectada através da qual ocorre a difusão de oxigênio, necessário para a respiração e o desenvolvimento celular. A difusão de gases através de volumes gasosos intercelulares dos tecidos e das comunicações dermais com a atmosfera externa ocorre através de restritores de trocas gasosas que são os estômatos e as lenticelas que modulam a difusão do oxigênio, que mantém os órgãos vivos, enquanto também evita o excessivo acúmulo de CO₂ e possibilita a dispersão do etileno e dos aromas. Sem os volumes gasosos intercelulares não seria possível a existência de órgãos vegetais volumosos como diversos frutos, caules e raízes.

2.1.2. Supressão da opacidade

Um ensaio visual que possibilita qualificar as deformações dos volumes gasosos intercelulares comuns no manuseio pós-colheita é o ensaio de supressão parcial da opacidade dos tecidos. Este procedimento fundamenta-se no fato de que a opacidade dos tecidos vegetais é causada pela dispersão da luz no interior dos órgãos e em particular nas superfícies ar/líquido ao redor dos volumes gasosos intercelulares, nas organelas e nas paredes celulares com diferentes índices de refração em relação ao índice de refração da água. Nesse contexto, a dispersão da luz na vizinhança entre células e volumes gasosos intercelulares é particularmente mais relevante porque envolve as maiores variações do índice de refração que passa de 1,0 no ar para 1,33 na água que embebe as paredes celulares.

A supressão parcial da opacidade em escamas de cebola e de fatias de berinjela pode ser obtida submetendo um quadrado de 1 cm² de tecido à compressão entre duas placas de vidro. Este, na verdade, é um ensaio de frustração da reflexão total da luz que pode ser realizado manualmente, ou quantitativamente com auxílio de uma prensa hidráulica (BEN-YEHOSHUA et al., 1983; SHAYO-NGOWI; CAMPBELL, 1980). Nele observa-se que a translucência cresce até um valor máximo, enquanto se aumenta a força de compressão aplicada. O crescimento da translucência neste ensaio ocorre na proporção em que as paredes celulares, ao redor dos volumes gasosos volumes intercelulares, passam a dispor de menor área relativa para dispersar a luz por reflexão interna total da luz. Neste ensaio, adicionalmente, ocorre diálise de água, caso a compressão aplicada supere o módulo do valor da tensão com que a água é retida nas células, um parâmetro relacionado ao potencial da água que é tomado como a diferença entre a tensão osmótica e a pressão de turgescência celular.

2.1.3. Flutuação, densidade e densidade aparente

A flutuação, ou o afundamento, de órgãos ao serem colocados em água possibilita inferências quantitativas sobre a densidade e volumes gasosos intercelulares. A variação quanto à flutuação/densidade é grande em frutas e hortaliças. Órgãos como folhas e frutos de algumas solanáceas como a berinjela apresentam tecidos porosos e com elevada porcentagem de volumes gasosos intercelulares. Outros órgãos como raízes e caules apresentam menor porcentagem de volumes gasosos intercelulares e usualmente afundam, especialmente caso sejam ricos em amido como é o caso da batata-doce, batata, inhame e cará. Em frutos como o tomate, por exemplo, uma flutuação bem maior que a média é um indicativo de lóculos vazios, um defeito comum em cultivares do grupo salada, quando submetidos à fertilização excessiva com nitrogênio.

Diferentemente da densidade e do peso específico intrínseco, que são medidos com relação ao volume do órgão, a densidade aparente de um produto hortícola é a razão entre a massa do produto em quilos (**kg**) e o volume interno da caixa, que é ocupado pelo produto em litros (**L**). Consequentemente, a densidade aparente dos frutos nas embalagens envolve a densidade intrínseca do produto e a fração de volumes vazios no volume da caixa ocupado pelo produto. Desse modo, a densidade aparente é um valor aproximado, que envolve como fatores a forma e o volume da fruta ou hortaliça, as dimensões interiores da embalagem e o pouco estudado efeito do amassamento das frutas e das hortaliças sobre este parâmetro.

A densidade aparente é, por sua vez, uma expressão proporcional ao peso específico aparente do órgão dividido pela aceleração gravitacional (**g**). Sendo a aceleração do campo gravitacional ao nível do mar definido como 1,00 g. Consequentemente, dependendo das unidades, a relação de conversão entre densidade (**d**) e peso específico (**ρ**) é numericamente igual a 1,00, caso, por exemplo, o peso específico seja dado como a razão entre o peso do produto expresso em grama força e o volume expresso em cm³, como será utilizado adiante.

2.1.4. Maciez, firmeza e tolerância a rachaduras

A firmeza dependente da turgescência celular medida com a técnica de aplanação (CALBO; NERY, 1995a) é influenciada pela fração de volumes gasosos intercelulares no tecido. Esta firmeza possui consequências práticas para a resistência mecânica das frutas e hortaliças, que precisam suportar estresses de compressão e de impacto durante o manuseio e o transporte, Tabela 1.

Volume gasoso intercelular e pressão de turgescência celular são dois fatores que se relacionam com a elasticidade das frutas e hortaliças, o que pode ser observado em diferentes tipos de ensaios de colisão/impacto (CALBO, 2008; FERREIRA, 2008; WEBER, 1990). Em ensaios de impacto de órgãos vegetais realizados por colisão sobre superfícies rígidas ou contra absorvedores de impacto, duas variáveis frequentemente mensuradas são: o coeficiente de restituição e a frequência de rachaduras. Em adição, dependendo da natureza das superfícies sobre as quais as frutas ou hortaliças colidem, ocorre a emissão de sons que são relacionados a certas frequências de ressonância que dependem das dimensões, da densidade, da forma, dos volumes gasosos intercelulares e da pressão de turgescência celular dos órgãos. Para uma simples percepção auditiva, pode-se observar, mesmo sem instrumentos acessórios, as diferenças de sons emitidos durante as colisões de tubérculos de batata, de raízes de cenoura e de frutos de berinjela e de maçã, murchos e túrgidos.

Os métodos de determinação de firmeza de acordo com estas vibrações e as suas ressonâncias, que ocorrem em colisões por ações de pequenos impactos controlados (LACERDA, 2004; LAURENT, 2003), podem ser utilizados para a automação da seleção, quando os órgãos apresentam dimensões regulares.

Tabela 1. Volume gasoso (% v/v) e de pressão de turgescência celular, ou firmeza (kPa) de algumas hortaliças recém-colhidas e respectivas impressões qualitativas referentes à tolerância, à compressão e à tolerância ao impacto.

Hortaliça	Cultivar	Volume gasoso (%v/v)	Firmeza (kPa)	Tolerância à compressão	Tolerância ao impacto
Abóbora	Jacarezinho	5,47	400	elevada	elevada
Batata	Achat	0,3	500	elevada	média
batata-baroa	-	1,36	600	elevada	média
batata-doce	Brazlândia Rosada	6,9	500	elevada	média
Berinjela	-	40	100	reduzida	elevada
Beterraba	-	2,9	500	elevada	média
Cebola	São Paulo	10,1	500	elevada	média
Cenoura	Brasília	2,1	700	elevada	baixa
Chuchu	-	2,75	200	elevada	elevada
Jiló	-	40%	150	reduzida	elevada
Laranja	Pera	-	80	elevada	elevada
Maçã	Golden Delicious	22%	200	média	reduzida
Mandioca	-	4,1	-	elevada	reduzida
Maracujá	Amarelo	30	-	média	elevada
Tomate	Kada	6	100	reduzida	reduzida

Fonte: Adaptado de Calbo (2008).

2.1.5. Degradação da lamela média e medidas de firmeza com penetrômetro

A lamela média mantém as células unidas, com maior ou menor intrusão de volumes gasosos intercelulares, de acordo com a natureza e a diferenciação de cada tecido vegetal. Algumas inferências relativas às relações entre as intrusões de volumes gasosos intercelulares, a coesão celular e a pressão de turgescência celular são descritas em Calbo e Nery (2001). Outras implicações da cimentação entre as células pela lamela média também aparecem em medições menos dependentes da pressão de turgescência celular. Nesse sentido, a medição da firmeza de frutas e hortaliças de acordo com a força necessária para que uma ponteira penetre, ou vaze para o interior do órgão, é uma forma de aferir indiretamente o nível de degradação da lamela média em frutos como o caqui, a manga, a goiaba e o tomate. Instrumentos que medem a força para perfurar ou penetrar são denominados penetrômetros.

Um penetrômetro facilmente elaborado em laboratório e que possui confiabilidade, é o penetrômetro a gás descrito por Calbo e Moretti (2002), Figura 2. No penetrômetro a gás, a força de penetração (F) com a qual uma ponteira especificada fura o tecido da fruta ou hortaliça é calculada com a expressão:

$$F = Ap_b [(v_i / v_f) - 1] \quad \text{eq. 1}$$

Onde A é a área da secção transversal do êmbolo de uma seringa de vidro de 10 ml; v_i é o volume inicial ajustado em (0 ml); v_f é o volume final marcado com auxílio de um anel interno de plástico, que é empurrado pelo êmbolo, entre a posição inicial (v_i) e a posição final (v_f); e p_b é a pressão barométrica local em kgf/cm². A pressão barométrica em Pa ou em mm de Hg é convertida em kgf/cm² sabendo-se que 1 kgf/cm² de pressão é equivalente a 735,6 mm de Hg, ou a 98066 Pa.

No penetrômetro a gás, além da ponteira cilíndrica e do anel para marcar a posição final, há mais dois itens essenciais: a) a tampa de vedação, que é preparada removendo-se a haste metálica perfurante de uma agulha com um alicate e vedando-se o orifício remanescente com cola à base de epóxi; e b) uma haste de arame com a ponta recurvada com um alicate utilizada para puxar para fora da seringa o anel de marcação do volume comprimido final v_f . Um cuidado importante durante o uso do penetrômetro a gás consiste em molhar o êmbolo com água, antes de cada uso, para assegurar a hermeticidade da seringa.

Os cuidados para o uso dos penetrômetros, inclusive o penetrômetro a gás aqui descrito, são:

- a) O tecido dermal, na maioria das aplicações, deve ser tangencialmente removido com uma lâmina afiada antes de se fazer o ensaio de penetração.
- b) Os resultados de penetração devem ser apresentados em unidades de força, por exemplo, Newton (N) ou quilograma-força (kgf).
- c) O valor dos resultados obtidos com o penetrômetro é de natureza comparativa. Por isso, deve-se empregar ponteiras com diâmetro e formato padronizados e, preferencialmente, recomendados na literatura. Tipicamente, as ponteiras são cilíndricas, cônicas ou arredondadas. A ponteira mais usada tem sido a ponteira cilíndrica de 8 mm, útil, por exemplo, na avaliação da firmeza da polpa de abacate, maçã, nectarina e tomate. Ponteiras cônicas, por outro lado, são eventualmente empregadas para avaliar a resistência da cutícula.
- d) Durante as medições, deve-se tomar o cuidado de pressionar todos os frutos segurando o penetrômetro, sempre da mesma maneira. Alternativamente, o penetrômetro pode ser afixado em uma alavanca para melhorar a repetibilidade destes ensaios de penetração.



Figura 2. Penetrômetro a gás com ponteira cilíndrica de 8 mm, contendo um anel plástico interno de marcação do volume comprimido final.
Foto: Luis Gustavo Paulino Carmelo.

Penetrômetros portáteis vêm sendo utilizados para a avaliação da qualidade e do ponto de colheita de diversas frutas e hortaliças. No amadurecimento, tipicamente, a força de penetração (firmeza) diminui em frutos climatéricos como o caqui, a maçã, o melão, a pera, o pêssego e o tomate. Nestes frutos, a degradação de componentes da parede celular, principalmente da lamela média, que cimenta as células unidas em sua estrutura poliédrica, é uma importante componente do tipo de firmeza que é mensurado pelos penetrômetros.

Cabe, no entanto, salientar que penetrômetros talvez não sejam úteis para avaliar a variação de firmeza causada por desidratação. Isso decorre do fato de que, em geral, a desidratação não é acompanhada do enfraquecimento da cimentação entre as células na lamela média. Em vista disso, por aumento de elasticidade é comum se observar um aumento na leitura da força de penetração em produtos submetidos à desidratação. Para desidratação, por se tratar de uma componente de firmeza que depende da turgescência celular, parece preferível empregar um instrumento mais apropriado como o aplanador de turgescência desenvolvido na Embrapa Hortaliças (CALBO; NERY, 1995a).

2.2. Atmosfera interna

Várias informações fundamentais sobre a fisiologia das frutas e hortaliças foram adquiridas graças ao uso de amostras gasosas da atmosfera interna que possibilitaram análises químicas das contrações internas de O₂, CO₂ e etileno. Um exemplo foi uma evidência de que o etileno é de fato um hormônio de amadurecimento obtida por Lyons, Macglasson e Pratt. (1962) que evidenciou que concentrações internas de etileno mínimas, da ordem de 1.0 ppmv (parte por milhão em volume), eram necessárias para a indução irreversível da produção autocatalítica de etileno durante o amadurecimento de frutos de melão.

Nesta secção sobre atmosfera interna, alguns métodos para a coleta de amostras gasosas da atmosfera interna de frutas e hortaliças são descritos. Estas amostras, na sequência, em geral são utilizadas para

determinações químicas por cromatografia gasosa, ou por outros métodos analíticos utilizados para estudos de pós-colheita e de fisiologia vegetal.

2.2.1. Amostragem da atmosfera interna

Devaux (1891) foi muito além de insuflar ar com o intuito de demonstrar vias de transporte de gases nos tecidos dermais identificados como lenticelas e estômatos. Ao tempo de Devaux já sabia-se que o fluxo forçado de O₂ e CO₂ através do tecido dermal, biologicamente, é um fenômeno de intensidade menos relevante do que a difusão dos gases, visto que as variações da pressão barométrica e da pressão de vapor de água são modestas para causar o necessário arraste de O₂ para o interior ou de CO₂ para o exterior da atmosfera interna. Assim, Devaux concentrou-se no estudo da composição da atmosfera interna governada pela difusão dos gases. Para este fim, Devaux desenvolveu o engenhoso método da Câmara Externa para amostrar gases sem ferir os tecidos dermais.

O método da Câmara Externa de Devaux (1891) consiste em se colar sobre o órgão vegetal, um fruto de melão, por exemplo, uma câmara de volume adequado para amostragem da atmosfera interna, Figura 3. O volume da Câmara Externa de Devaux é da ordem de alguns mililitros, o equilíbrio por difusão gasosa ocorre em algumas horas e as amostras gasosas da Câmara Externa são extraídas com uma seringa de 1,0 mililitro, por meio de um septo. No trabalho original em que Devaux observou concentrações reduzidas de O₂ e concentrações aumentadas de CO₂ na atmosfera interna de melões, as medições foram efetuadas com um antigo método gasométrico, do qual o Facili (CALBO; MORETTI; HENZ, 2007a) é uma adaptação simples, equivalente ao antigo método relatado por Thoday (1913), utilizado desde a Idade média. As amostragens da atmosfera interna de órgãos vegetais efetuadas com o uso da Câmara Externa de Devaux são não destrutivas. Isto é ideal para estudos em frutos individuais ao longo do tempo, por exemplo, para evidenciar a acumulação de níveis fisiologicamente significantes de etileno em frutos climatéricos ou para estudar a redução da concentração de O₂ na atmosfera interna de frutos tratados com ceras.

O método da Câmara Externa, portanto, é de aplicação tanto para laboratório quanto para campo (CAMERON, 1982). A base física do método da Câmara Externa é o equilíbrio, por difusão dos gases através de volumes gasosos intercelulares, o que ocorre segundo a teoria cinética dos gases, graças à elevada velocidade/energia cinética das moléculas. Assim, por movimentação aleatória, misturas os gases da atmosfera interna e da Câmara Externa entram em equilíbrio. O caminho para esta difusão, como Devaux demonstrou, são os volumes ou aberturas intercelulares das lenticelas e estômatos contidas nos tecidos dermais, visto que as outras áreas superficiais são praticamente impermeáveis, porque a epiderme é formada de células poliédricas recobertas por cutícula ou outros revestimentos epidérmicos ou dermais.

A leitura que se obtém com o método da Câmara Externa para O₂ e CO₂ é muito similar àquele obtido por extração, com uma seringa, em frutos que possuem uma cavidade interna, como o melão e o pimentão. O diferencial do método de Devaux é ser não destrutivo de tal maneira que se pode acompanhar, por exemplo, as variações da concentração da atmosfera interna de frutos individuais na planta ou em pós-colheita.



Figura 3. Câmara Externa de Devaux, preparada com um cap para tubo de PVC de 25 mm acoplado à superfície de um fruto de maçã. Também estão ilustrados a cola de poliuretano utilizada para vedar externamente a câmara ao fruto e um sistema de coleta de amostras gasosas com auxílio de um microtubo e uma seringa de 1,0 mL.

Foto: Luis Gustavo Paulino Carmelo.

Outros métodos para estudar a concentração de gases da atmosfera interna que também vêm sendo utilizados são:

a) A técnica da Câmara Interna de Wardlaw e Leonard (1939), que utiliza como câmara de equilíbrio difusivo uma cavidade no órgão, também é um método que depende da energia térmica ou energia cinética das moléculas cuja velocidade elevada propicia eficiente equilíbrio entre uma Câmara Interna hermeticamente acoplada e a atmosfera interna. Este método, por exemplo, foi utilizado para estudar a atmosfera interna de frutos de banana. A técnica da Câmara interna, evidentemente é um método de equilíbrio mais invasivo do que o método da câmara externa de Devaux (1891). Wardlaw e Leonard, assim como Devaux, utilizaram de métodos gasométricos similares ao descrito por Calbo, Moretti e Henz (2007a) para determinar CO₂, O₂ e N₂ da atmosfera interna, enquanto faziam comparações com as taxas de evolução de O₂ e CO₂, com as quais demonstram o padrão climatérico de respiração dos frutos de banana. Aparentemente, Wardlaw e Leonard (1939) não conheciam o método da câmara externa de Devaux.

b) Magness (1922) desenvolveu um instrumento para a extração a vácuo. O sistema em um arranjo mais atualizado, Figura 4, pode ser montado utilizando-se uma bomba de vácuo, um dessecador cheio de água previamente fervida e um funil com septo. Para uso, o produto é colocado sob o funil invertido, aplica-se vácuo parcial, com cuidado para que o volume do gás expandido não exceda o volume do funil, o que causaria vazamento de gás por baixo do funil. Após isto, a pressão é retornada ao valor inicial e a amostra da atmosfera interna é coletada através de um septo, com auxílio de uma seringa de 1,0 mL, para a medição química. Esse método, assim como os métodos de extração em vácuo parcial de Calbo e Sommer (1987) ou de Weber (1990), possui o defeito de contaminar a amostra da atmosfera interna com gases que estavam dissolvidos nas células. Por essa razão, nas extrações a vácuo de amostras da atmosfera interna é frequente a obtenção de estimativas da concentração de CO₂ somadas à de O₂ com magnitude maior que 21%, que é a concentração aproximada de O₂ na atmosfera. Além deste somatório inesperado não ocorrer quando se utilizam métodos como o da câmara interna e externa, também sob um ponto de vista básico, sabe-se que o coeficiente respiratório da maioria dos órgãos é próximo de um, o que é outra razão para a atenção para a disparidade

desta soma (CALBO; NERY, 1994; NERY; CALBO, 1994). As medições com este método do funil, no entanto, por vezes são indispensáveis e, nestes casos, consequentemente, a interpretação desses resultados requer o conhecimento de que a solubilidade do CO₂ em água e em membranas é muito mais elevada do que a solubilidade do O₂ e que, portanto, esta é a razão pela qual a concentração de CO₂ medida é inflada quando se utiliza extração a vácuo.

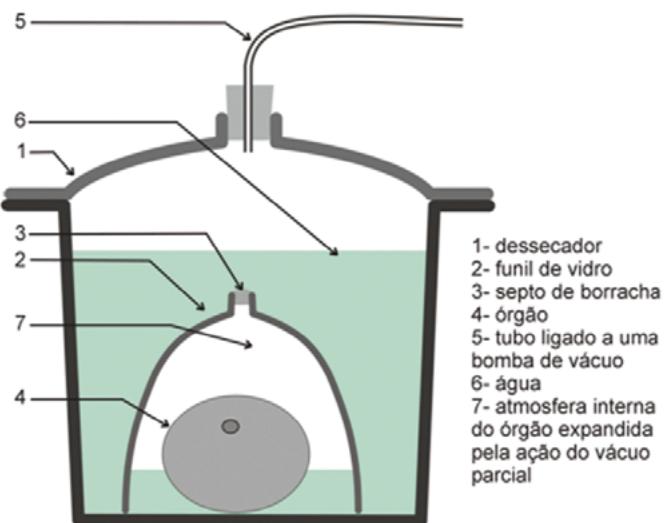


Figura 4. Sistema de extração a vácuo de atmosfera interna por aplicação de vácuo, utilizando-se um funil invertido imerso em água que inicialmente se encontrava cheio de água e sem ar. O ar ilustrado no esquema, portanto, expandiu-se para fora do órgão devido ao vácuo parcial, que é aumentado progressivamente, tendo-se o cuidado para não deixar o gás escapar por baixo do pesado funil de vidro.

Fonte: Adonai Gimenez Calbo

c) Extrair amostras da atmosfera interna de órgãos com cavidade, como o melão, ou com elevada porcentagem de volumes gasosos intercelulares, como a maçã, por meio de uma seringa e agulha longa é um método prático. Lyons, Macglasson e Pratt (1962) utilizaram extração com seringa para observar traços de etileno, com concentração inicialmente muito inferior a 1,0 ppmv (parte por milhão em volume) na atmosfera interna do melão rendilhado. Dessa forma, verificaram que havia o acúmulo de concentrações de etileno suficientes para induzir o amadurecimento e que a concentração limiar para esta indução era da ordem de 1,0 ppm. Este acúmulo de etileno na atmosfera interna ocorria, enquanto a taxa de evolução de etileno do fruto continuava reduzida e não detectável, sem uso de método especial de captura e nova liberação de etileno antes da leitura em cromatógrafo a gás. Extrair por meio de uma seringa com agulha longa é o mais simples dos métodos, porém causa ferimento nos frutos e funciona melhor em órgãos com cavidade interna. Para órgãos mais aquosos ou que possuam volumes gasosos diminutos, como é o caso dos tubérculos de batata, o método é inapropriado, Figura 5. Veja-se que, de um tubérculo de batata com 0,3% de volume gasoso intercelular, Tabela 1, remover 1,0 mililitro de ar com uma seringa significa remover mais do que todo o volume gasoso intercelular de um tubérculo com volume de 100 mL. Na prática, quando se remove rapidamente 1 mL de gás de um tubérculo dessa dimensão, de fato, a amostra estará substancialmente contaminada pelo ar da atmosfera que circunda o órgão.

d) Para superar algumas das dificuldades consideradas no parágrafo anterior, Smith (1947) desenvolveu um protocolo de extração lenta, no qual se injeta uma seringa no interior do órgão e, a seguir, a cada dez minutos, por exemplo, puxa-se com o êmbolo cerca de 0,1 mL do gás da atmosfera interna até completar-se o volume de 1 mililitro. O uso de massa plástica ou silicone de cura neutra também podem ser utilizados nessas extrações para diminuir o risco de contaminação com o ar da atmosfera externa. Dependendo do órgão, ainda assim, pode haver alguns problemas como a obstrução dos volumes gasosos intercelulares com o fluido hipertônico das células rompidas, o que eventualmente pode atrasar o início da amostragem até a reabsorção deste líquido hipertônico.



Figura 5. Amostra gasosa sendo removida de um fruto de maçã com uma seringa. Nota-se uma camada de massa de calafetar, afixada sobre o fruto, para evitar a entrada de ar através do orifício produzido pela agulha de coleta.
Foto: Luis Gustavo Paulino Carmelo.

2.2.2. Modulação da composição da atmosfera interna

A composição da atmosfera interna de um órgão vegetal é dependente da taxa de produção, por exemplo, de CO₂ ou etileno, ou da taxa de consumo, por exemplo, de O₂ na respiração. As concentrações da atmosfera interna e externa não são iguais porque os tecidos vegetais apresentam restrições ou resistências à difusão destes componentes e em consequência as concentrações de CO₂ e O₂ na atmosfera interna de órgão variam em função da taxa de respiração.

Como as concentrações da atmosfera interna são uma função tanto da taxa de respiração quanto das restrições à difusão dos gases, assim, mediante o bloqueio da inserção do pedúnculo com gorduras comestíveis e massas de moldar não tóxicas, pode-se estender a vida útil de frutos de tomate colhidos no estádio verde maduro em função da redução da concentração do O₂ na atmosfera interna. Sabe-se que o O₂ é essencial tanto para a síntese quanto para a ação biológica do etileno como indutor de amadurecimento (KENDE, 1993). Por isto o aumento da conservação do fruto depende da forma com que o selante é aplicado, da temperatura, do estágio de amadurecimento e da cultivar. Nessas aplicações de selantes à inserção do pedúnculo de frutos de tomate, é comum obter-se atrasos de amadurecimento entre 4 a 14 dias, Figura 6, (CALBO; PEREIRA; HORINO, 1988; HENZ; NERY; CALBO, 1994).



Figura 6. O amadurecimento mais lento e a maior conservação pós-colheita de frutos de tomate podem ser obtidos com a aplicação de selantes comestíveis, como a gordura de coco, na inserção do pedúnculo do fruto.

Foto: Camila Fernanda Borges.

A aplicação de uma fina camada de gordura de coco ou margarina com espessura de até 0,2 mm na inserção do pedúnculo do fruto pouco altera a aparência. O amadurecimento, no entanto, é mais lento, o que causa a melhor conservação do fruto. O emprego de selante na inserção do pedúnculo de frutos de tomate é útil em ambiente doméstico e poderia também ser utilizado como tecnologia pós-colheita comercial.

2.2.3. Lavagem, infiltração de água e contaminações

A limpeza ou a lavagem de uma hortaliça por imersão em água costuma ser uma prática preliminar à comercialização, enquanto que a imersão em solução aquosa com vinagre ou hipoclorito de sódio é comum em ambiente doméstico. Tal prática de higienização doméstica, além de melhorar a aparência visual do produto, retira as partículas de solo ou de outras impurezas da superfície da hortaliça.

A imersão da hortaliça em água pode, em tese, provocar a obstrução das trocas gasosas mediante a impregnação dos volumes gasosos intercelulares. Adicionalmente, seja por adsorção de água às paredes que faceiam os volumes intercelulares ou pela redução de pressão, previamente descrita para órgãos selados (NERY; CALBO, 1994), a lavagem pode provocar infiltração de água acompanhada do arraste de impurezas, como microrganismos até camadas internas do órgão.

Segmentos transversais de raízes de batata-doce (*Ipomea batatas* L. Lam) podem ser ensaiados mediante total ou parcial imersão em água, Figura 7. Sob imersão parcial, mantendo-se 5 a 10% do segmento fora da água, a pressão da atmosfera interna das raízes parcialmente imersas mantém-se similar à pressão atmosférica. Nas raízes totalmente imersas, a pressão da atmosfera interna reduz-se quase linearmente, ao longo do tempo, até atingir mais de 1,0 metro de coluna de água. Depois disso, se mantidas imersas por muito tempo, a pressão volta a aumentar após todo o suprimento de O₂ da atmosfera interna ter sido consumido, o que ocorre cerca de uma hora após a imersão por causa da intensa liberação de CO₂, por fermentação acética, efeito Pasteur (CALBO; NERY, 2000; NERY; CALBO, 1994). Por causa da considerada redução aeróbica de pressão, os segmentos transversais totalmente imersos em água sofrem infiltração de água nos volumes intercelulares e muito maior aumento de peso do que as raízes parcialmente imersas em água.

Caso o mesmo ensaio seja efetuado em raízes intactas em vez de segmentos, então, praticamente só há absorção de água através das paredes e das membranas celulares. Por essa razão, portanto, pouquíssima infiltração de água é induzida pela mencionada redução da pressão na atmosfera interna dos órgãos intac- tos e sem fermentos, quanto estes são imersos em água.

Considerando-se as dimensões transversais dos volumes intercelulares, sugere-se que partículas, como bactérias e esporos, possam ser arrastadas para o interior do órgão pela infiltração de água durante a lavação de frutas e hortaliças caso haja tecidos dermais mecanicamente danificados. Segmentações de frutas e hortaliças utilizadas, por exemplo, em produtos minimamente processados expõem os tecidos à infiltração de água e de contaminantes microscópicos.

A indução de infiltração de água e arraste de micropartículas causados pela redução da pressão da atmosfera interna (CALBO; NERY, 2000) durante a lavação de frutas e hortaliças são determinados pelo bloqueio das trocas gasosas entre a atmosfera interna do órgão e a atmosfera externa. Por causa disso, o consumo de oxigênio remanescente nos tecidos, pela respiração, causa a mencionada redução da pressão da atmosfera interna, enquanto o órgão está com trocas gasosas obstruídas. Nesta condição, o CO₂ produzido na respiração é aprisionado e se dissolve nas células. A pressão, em consequência, diminui porque o O₂ consumido possui uma solubilidade em água cerca de 30 vezes menor do que a solubilidade do CO₂ (NOBEL, 1991).

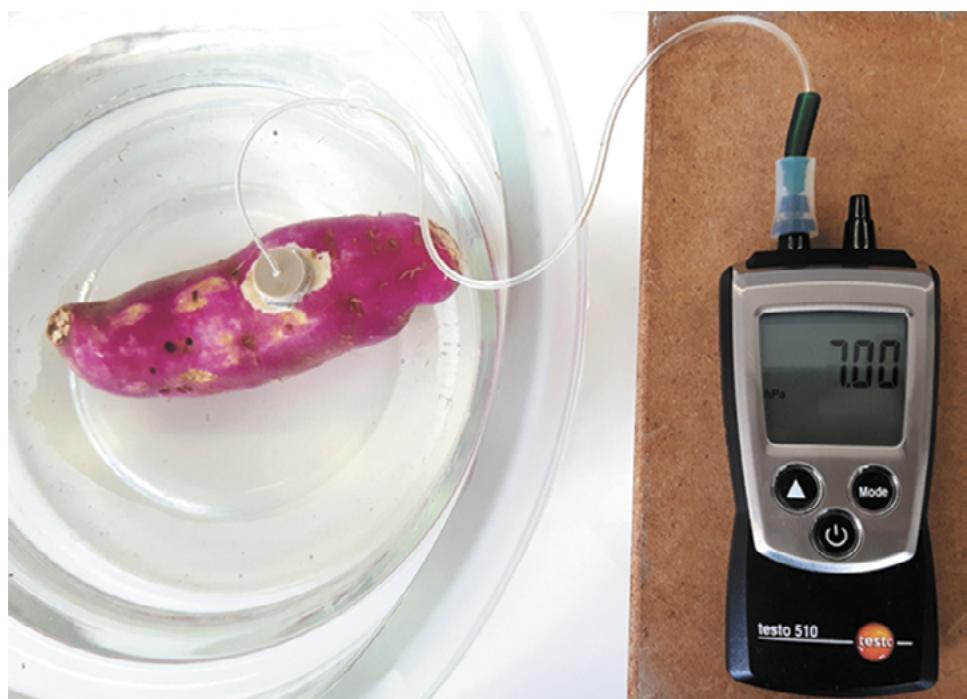


Figura 7. Dispositivo para medir a redução da pressão da atmosfera interna de órgãos imersos ou parcialmente imersos em água. A leitura é realizada com auxílio de uma câmara externa de Devaux selada perifericamente contra a raiz e ligada por um microtubo a um transdutor de pressão.

Foto: Luis Gustavo Paulino Carmelo.

Nos segmentos de raízes parcialmente imersas, as trocas gasosas através dos volumes gasosos intercelulares dissipam a formação do vácuo parcial e a infiltração de água não é induzida. Por isso, há nos segmentos parcialmente imersos apenas um pequeno aumento de massa, bem menor, que é causado pela absorção convencional de água. A absorção convencional de água através das membranas celulares, diferentemente da infiltração, é similar a uma purificação microbiológica por ultrafiltração da água que ocorre, por exemplo, durante a absorção de água por raízes intactas ligadas à planta a partir do solo não encharcado.

2.3. Trocas gasosas de respiração e evolução de etileno

Por meio de avaliações de trocas gasosas pode-se medir a velocidade de diferentes processos bioquímicos celulares, entre os quais a fotossíntese, a respiração e a evolução de etileno. As trocas gasosas que ocorrem em maiores proporções, isto é, a respiração e a transpiração, podem ser determinadas tanto por métodos físicos quanto por métodos químicos. Medições de trocas gasosas diminutas de componentes como o hormônio etileno, por exemplo, requererem o uso de métodos químicos de elevada sensibilidade, como é o caso da cromatografia gasosa auxiliada por detectores de ionização de chama.

2.3.1. Medições de trocas gasosas em sistema fechado e aberto

Medições de trocas gasosas em sistema fechado requerem o conhecimento do volume gasoso remanescente (volume morto) na câmara de trocas gasosas e do tempo no qual a câmara ficou fechada com a amostra vegetal em seu interior antes da coleta de volumes dos gases para a análise química.

Medições de trocas gasosas em sistema aberto (CALBO, 1989), por outro lado, requerem o conhecimento do fluxo de ar ajustado através da câmara com a amostra vegetal e das concentrações dos componentes gasosos estudados, na entrada e na saída da câmara de trocas gasosas. Este fluxo de ar ajustado é tipicamente obtido com auxílio de instrumentos denominados de fluxcentro ou flowboard. No sistema aberto, o volume morto não é utilizado para computar a taxa de evolução de um componente gasoso como o CO₂, porém, ainda assim, é uma variável relevante. A influência do volume morto de ar no sistema aberto decorre do fato de que resultados consistentes somente são obtidos após a câmara de trocas gasosas ter sido atravessada por um volume de ar, preferencialmente, superior a 5 vezes o volume morto (V_M) da câmara de trocas gasosas.

Em um sistema fechado, a taxa de evolução de CO₂ ou etileno (E), por exemplo, é calculada pela expressão:

$$E = V_M \Delta C / (M \Delta T) \quad \text{eq. 2}$$

Onde M é a massa do produto (kg) na câmara de trocas gasosas, o volume morto V_M é o volume da câmara menos o volume do produto nela acondicionado (L) e ΔC é o aumento da concentração de CO₂ (mL/L) ocorrida no intervalo de medição ΔT (h).

No sistema aberto, diferentemente, a mesma taxa de evolução de CO₂ ou etileno (E), por exemplo, é dada pela expressão:

$$E = F \Delta C / M \quad \text{eq. 3}$$

Onde F é o fluxo de ar (L/h). A leitura da taxa de evolução ou de consumo sob medição na equação 3 é iniciada assim que o tempo (t) medido a partir do início do ensaio seja maior que um valor mínimo dado na equação 4.

$$t > 5 V_M / F \quad \text{eq. 4}$$

Na prática, a equação 4 garante que, sob taxa de trocas gasosas constantes do órgão, a subestimativa de E por falta de atingimento do estado estacionário seja menor que 1% de acordo com a expressão:

$$C / C_E = 1 - \exp(-F t / V_M) \quad \text{eq. 5}$$

Onde C é a concentração de saída, assumindo concentração de entrada igual a zero e C_E é a concentração de equilíbrio estacionário na saída da câmara de trocas gasosas. Veja-se que na equação 5 o produto ($F t$) é um volume de ar que atravessou a câmara de trocas gasosas em um intervalo de tempo t , após o início do ensaio. Desta forma fazendo-se o produto ($F t$) igual a cinco volumes mortos da câmara de trocas gasosas ($5 V_M$), pode-se mostrar que a razão C/C_E torna-se igual a 0,993, o que assegura um erro de falta de equilíbrio estacionário menor que 1%, dentro da condição presumida de boa mistura no interior da câmara de trocas gasosas, necessária ao uso da equação 5. No caso de se esperar um tempo insuficiente, por exemplo, $3 V_M$, a razão C/C_E passa para 0,950 e a subestimativa em medições de respiração, por exemplo, seria de 5,0%.

Entre as questões fundamentais para o bom uso das medições de trocas gasosas em sistema fechado e aberto deve-se ainda expressar dois aspectos sobre os quais há frequentes dúvidas:

- Em câmaras de trocas gasosas operando no sistema fechado possuindo dimensões de comprimento (L) ou de diâmetro, superiores a 30 cm, é importante o uso de um miniventilador para assegurar a mistura plena dos gases no interior da câmara. A falta de homogeneidade pode causar erros a maior ou a menor dependendo da posição do tubo de coleta de amostras gasosas. Operando em sistema aberto, esse erro é superado após o atingimento do estado estacionário. Porém, mesmo assim, para câmaras de trocas gasosas com $L > 60$ cm é importante o uso de ventilação interna;
- Medidas de trocas gasosas em câmaras de trocas gasosas no sistema fechado, de CO_2 , em particular, apresentam uma subestimativa sistemática que pode chegar a 20%, por exemplo, caso o volume morto (V_M) não seja suficientemente maior que o volume dos órgãos em seu interior. Em câmaras de trocas gasosas do sistema aberto este erro em tese não ocorre e, quanto menor o volume morto (V_M), menor é o intervalo de tempo t mínimo necessário para se tomar as primeiras amostras gasosas válidas.

2.3.2. Fluxcentro e restritores de fluxo de ar para medir trocas gasosas

Para a medição de trocas gasosas, por exemplo, associadas à respiração e à evolução de etileno, em sistema aberto pode-se utilizar instrumentos simples que genericamente são denominados de fluxcentro ou de flowboard. Fluxcentros como os do tipo Claypool e Keefer (1942) também podem ser utilizados para o preparo de misturas gasosas variadas, por exemplo, contendo teores reduzidos de oxigênio e aumentados de dióxido de carbono, denominadas atmosferas controladas. O uso de armazenamento em atmosferas controladas tem sido estudado principalmente com o intuito de aumentar a vida útil de produtos perecíveis.

Um fluxcentro simples adaptado àquele desenvolvido por Claypool e Keefer (1942) é descrito por Calbo (1989) e pode ser construído utilizando-se um compressor de membrana (compressor de aquário), cilindros de gás comprimido, válvulas de ajuste de pressão ou barostatos, bifurcações, distribuidores de gases e restritores calibrados, preparados, por exemplo, com segmentos de tubos capilares de cobre com cerca de 5 cm de comprimento.

Para uso dos fluxcentros há também que se preparar restritores capilares com fluxo (F) de gás adequado aos estudos que se tem em vista. Os valores de fluxo (F) através dos restritores dependem das taxas de evolução ou de consumo do componente químico sob estudo, conforme as massas de produto acondicionadas, na temperatura do ensaio, em cada câmara de armazenamento.

Restritores de tubo de cobre que proporcionem fluxo adequado de gás na pressão de trabalho podem ser preparados com o seguinte procedimento: a) Cortar segmentos de capilar de cobre (2 mm de diâmetro externo) com comprimento de 50 mm cada; b) Prender pelo centímetro central o segmento capilar, obliquamente posicionado no canto do mordente, à morsa para a aplicação de uma deformação irreversível a este tubo capilar; c) Ligar um fluxímetro capilar contendo um restritor de referência; d) Aplicar manual-

mente força crescente na alavanca da morsa até obter o fluxo calculado de acordo com o uso da expressão (CALBO, 1989):

$$F_1 = F_2 \Delta P / (P - \Delta P) \quad \text{eq. 6}$$

Onde F_1 é o fluxo do capilar sob aferição, F_2 é o fluxo do capilar de referência sob o diferencial de pressão de trabalho de referência P , e ΔP é a perda de pressão no fluxímetro necessária para obter o fluxo procurado F_1 no capilar sob aferição.

Após o preparo do número necessário de restritores cada um deles é adicionalmente aferido, com maior precisão, e rotulado. Para esta aferição mais precisa se conecta o restritor no fluxcentro para fazer a leitura do fluxo em um bolhômetro. Um bolhômetro simples é constituído de uma pipeta cujo interior é molhado com detergente diluído em água, antes de deixar na ponta um pequeno volume de solução para a formação da bolha de medição. O fluxo de ar é tomado como a razão entre o volume (L) percorrido pela bolha dividido pelo tempo consumido nesta movimentação, expresso em horas. Nestas medições a pressão gasosa aplicada aos restritores é igual àquela utilizada nos fluxcentros, que geralmente são operados com um diferencial de pressão de 6 kPa, ou 60 cm de coluna de água. Quando o regulador de pressão é uma válvula diferencial, tipo válvula para GLP (Gás Liquefeito de Petróleo) de 7 kg/h, então caso não se troque a mola interna da válvula, esta provavelmente irá operar a cerca de 28 cm de coluna de água ou 2,8 kPa de pressão gasosa, que é o valor padrão atualmente utilizado no Brasil para este componente.

2.3.3. Fluxcentro portátil

Carmelo et al. (2015a) desenvolveram um fluxcentro portátil, Figura 8, de construção simples para possibilitar uso mais fácil em laboratórios modernos e câmaras de armazenamento que dispõem de pouco espaço. O princípio de funcionamento é igual ao descrito no item anterior, porém este é montado em uma placa de polyacetal para poder ser afixado em paredes laterais e em câmaras frias, com auxílio de parafusos ou de fitas adesivas de dupla face com alta força total de adesão.

No mesmo trabalho, esses autores também descrevem um método alternativo de produção de restritores de fluxo de gás, preparados por obstrução parcial da ponta de hematos capilares aquecidos sobre a chama de um bico de Bunsen. Estes restritores são posteriormente cortados e espetados na vedação com 5 mm de profundidade de cola de silicone, plenamente curada no interior de segmentos de tubo de vidro com 40 mm de comprimento por 6 mm de diâmetro. Esses restritores padronizados e rotulados são mantidos em catálogo até o momento do uso. Em termos de estabilidade e robustez, esses restritores de vidro são possivelmente tão resistentes e duráveis quanto aqueles de cobre descritos no item anterior, que foram utilizados anteriormente para colocar em funcionamento fluxcentros especiais com controle de umidade elaborados por Cerqueira (2012) e Cunha Junior et al. (2011), que foram preparados por amassamento controlado de tubos de cobre de 3.2 mm (1/8').

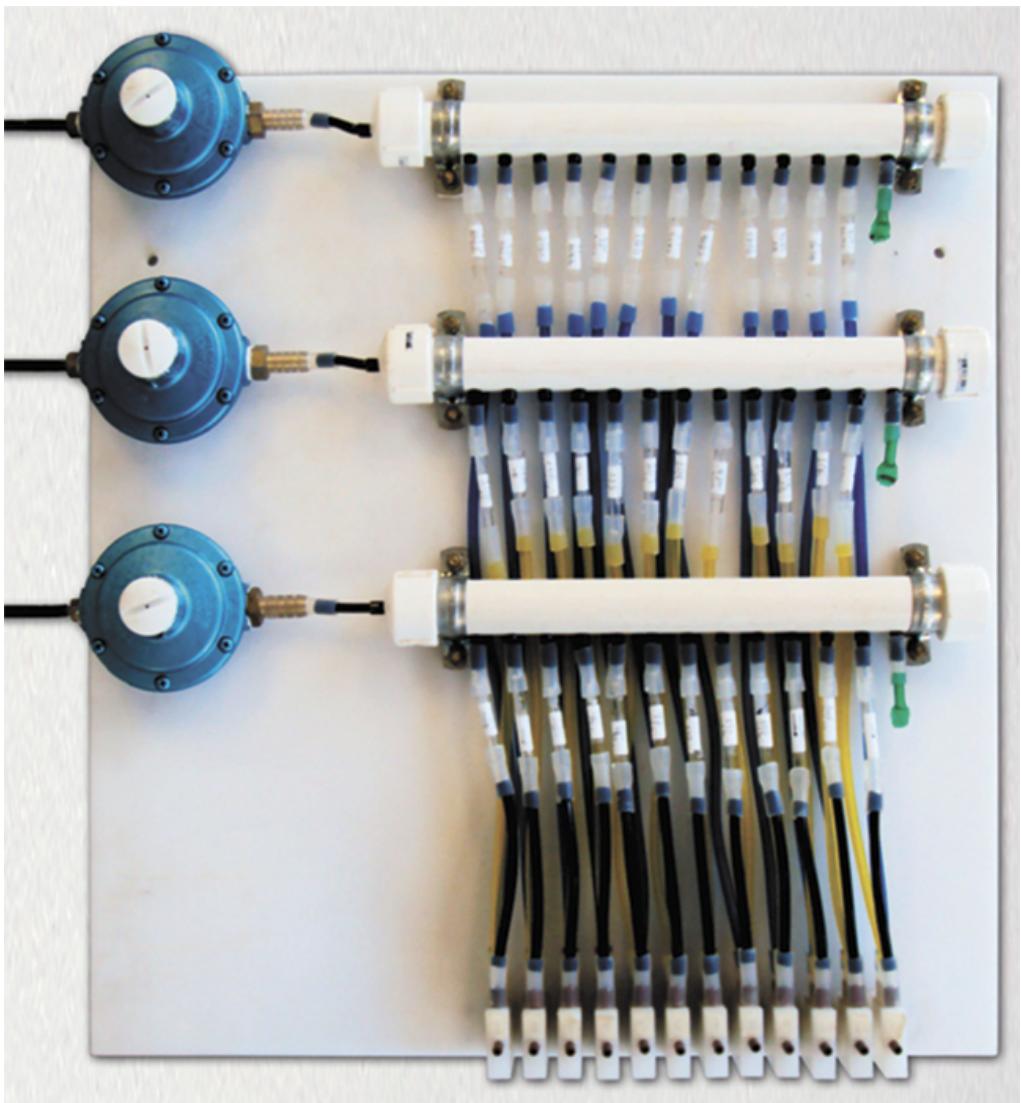


Figura 8. Fluxcentro portátil ligado a câmaras de trocas gasosas durante um estudo de atmosfera controlada aplicada a frutos de tomate.

Foto: Luis Gustavo Paulino Carmelo.

Para economia de gases e de espaço, neste fluxcentro portátil, o barostato do fluxcentro tipo Claypool e Keefer (1942) é substituído por uma válvula diferencial, válvula de gás GLP (7 kg/h), preferencialmente ajustada com substituição de sua mola interna para trabalho a 6,0 kPa, em vez de 2,8 kPa, como vem preparada de fábrica. Para simples estudos de trocas gasosas de frutas e hortaliças, em geral utiliza-se apenas uma válvula diferencial, um pequeno compressor de ar e um distribuidor de ar com saídas dotadas de restritores para conectar 12 ou mais câmaras de trocas gasosas, cada uma com um fluxo de entrada de ar definido.

Para estudos sob atmosferas controladas, as câmaras de trocas gasosas recebem gases sob concentração especificada, mediante a adição de fluxos conhecidos de diferentes componentes gasosos puros e sob fluxo aferido pela interposição de um misturador (*manifold*), com várias entradas e apenas uma saída. Cada gás da mistura, atmosfera controlada, no fluxcentro provém de um cilindro que tem a pressão ajustada em uma válvula diferencial de 6 kPa e distribuição através de um distribuidor de 12 saídas. Dessa forma, mediante o uso de *manifolds* de adição de fluxos, a mistura desses gases propicia o estabelecimento de atmosferas controladas diferentes para serem aplicadas a 12 câmaras de estudo.

O uso desse fluxcentro portátil, na pesquisa de atmosferas controladas, é prático e foi primeiramente utilizado em um estudo do efeito de reduzidas concentrações de oxigênio no armazenamento de frutos de tomate (CARMELO; FERREIRA; CALBO, 2015b).

2.3.4. Medições de respiração mediadas pela solubilidade celular dos gases

A solubilidade do CO₂ em água é cerca de 30 vezes maior do que a solubilidade do O₂. Aproveitando-se desta diferença de solubilidade, Nery e Calbo (1994) desenvolveram um método para medir a respiração de órgãos volumosos intactos como tomate, maçã e batata utilizando manometria a volume constante, isto é, por medição da variação da pressão gasosa do órgão mantido em um dispositivo que impede a variação de volume durante o ensaio.

Empregando-se a solubilidade em água sob pressão gasosa de 1,0 atm dos componentes puros calculada como fração molar a 20 °C é de 7,12 10⁻⁴, 2,50 10⁻⁵ e 1,274 10⁻⁵ para o CO₂, O₂ e N₂, respectivamente, segundo as equações de ajuste de Gevantman (2000) para N₂ e O₂ e de Sander (2016) para o CO₂. Para medições de respiração por volumetria a pressão constante de frutas e hortaliças facilita a imaginação apresentar estas solubilidades por unidade de volume, isto é mL de gás dissolvido por mL de água sob pressão de 1,0 atmosfera e na temperatura do ensaio. Assim, as solubilidades em água acima são 0,950 mL/mL, 0,0333 mL/mL e 0,0170 mL/mL, para o CO₂, O₂ e N₂, respectivamente. Verifica-se que a solubilidade do CO₂ a 20 °C é 28,5 vezes maior que a solubilidade do O₂ e é 55,9 vezes maior que a solubilidade do N₂.

As concentrações dos gases na atmosfera são importantes para a respiração e a fotossíntese e de uma forma complexa são reguladas biogeoquimicamente pelos organismos vivos. As concentrações de CO₂, O₂ e N₂ na verdade não são variáveis estáveis conforme imaginamos, simplesmente porque nos parecem constantes, quando verificamos as análises realizadas durante os curtos intervalos de tempo de nossas vidas, em comparação com o senso geológico mais realista. Assim, correntemente, sabemos que as concentrações do N₂, do argônio (Ar), do O₂ e do CO₂ na atmosfera estão respectivamente em 78,08%, 0,934%, 20,95% e 0,0400%. Particularmente o aumento da contração de 0,0120% da concentração do CO₂ nos últimos dois séculos é uma das maiores preocupações da humanidade, porque é a forçante principal do aquecimento global atualmente em curso.

Em 1994 quando foi publicada a manometria a volume constante de órgãos volumosos, (NERY; CALBO, 1994). Os autores já reuniam observações que indicavam que a respiração de órgãos volumosos poderia também ser medida por volumetria à pressão constante cuja determinação experimental é bem mais fácil. Tanto a manometria a volume constante, quanto a volumetria a pressão constante são dois métodos físico-químicos intrigantes e simples que poderiam em certas condições substituir o uso dos correntes métodos químicos de medição com auxílio de cromatografia gasosa, por exemplo.

Diferentemente da manometria a volume constante, a base física das medições de respiração de órgãos volumosos por volumetria a pressão constante, no entanto, não chegou a ser estabelecida à época. Calbo e Henz (2007) apresentaram um boletim técnico descrevendo estes dois métodos que possibilitam não só quantificar como também evidenciar que a respiração ocorre de acordo com a difusão gasosa e a solubilização celular do O₂ e do CO₂ graças às trocas gasosas nas interfaces ar/líquido na vizinhança entre as paredes celulares e os volumes gasosos intercelulares. Esse documento, no entanto, não aborda adequadamente a volumetria à pressão constante, principalmente no que tange à interação dos gases complementares N₂ e argônio (Ar). Essa demonstração simples e didática de trocas gasosas da respiração, portanto, requeria ainda uma interpretação mais detalhada de sua base biofísica para que pudesse vir a ser utilizada com segurança conceitual em pesquisas e como método adequado para uso em ensino e pesquisa.

Na volumetria à pressão constante, estima-se a taxa de respiração de acordo com o volume de O₂ consumido por unidade de massa e de tempo utilizando-se apenas uma câmara externa, ou de uma câmara interna, ligada a uma pipeta graduada disposta horizontalmente na qual o volume gasoso é medido de acordo com a movimentação do menisco água/ar, como é ilustrado na Figura 9.

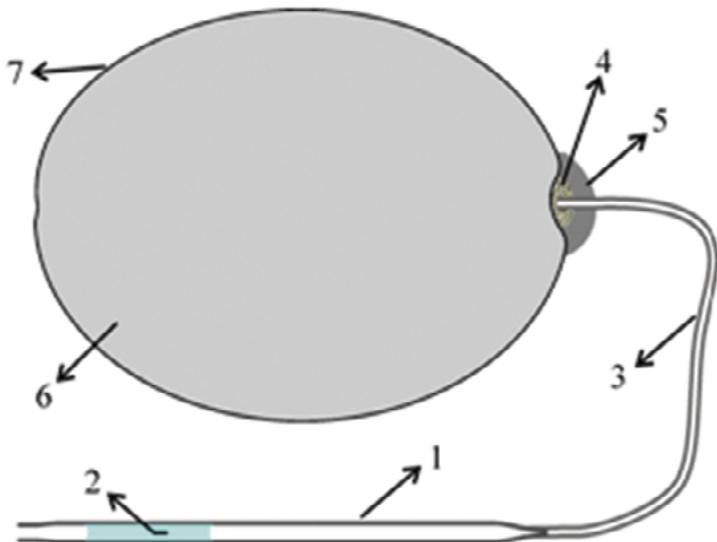


Figura 9. Ilustrações de um fruto de tomate conectado a uma pipeta. No esquema são ilustrados: pipeta (1), água (2), capilar plástico (3), algodão (4), massa de calafetar plástica (5), órgão (6) e impermeabilização do tecido dermal (7).

Fonte: Adonai Gimenez Calbo

As condições físicas presumidas que possibilitam o uso do método da volumetria sob pressão constante, e temperatura constante, para medir taxa de respiração de órgãos volumosos em termos de consumo de O_2 são:

- A pressão de vapor na câmara, interna ou externa, e na fase gasosa da pipeta é estável próxima à saturação e não causa interferência nas medições ainda que a pressão de vapor de água possa chegar a 0,04 atm a 30 °C.
- O equilíbrio de solubilidade gasoso entre células e volumes gasosos intercelulares é um transporte difusivo rápido, de curta distância, e propicia quase equilíbrio dinâmico de solubilidade em órgãos vegetais com metabolismo ativo.
- O quociente entre a taxa de produção de CO_2 e a taxa de consumo de O_2 , denominado coeficiente respiratório (CR), é igual a 1,0.
- A variação de volume gasoso medido ΔV_g é muito menor que V_g no órgão sob medição.

Assim, para um órgão vegetal no qual a taxa de consumo de O_2 é igual à taxa de produção de CO_2 , ligado a uma pipeta em sistema fechado como ilustrado na Figura 1 pode-se escrever:

$$n_T = n_{CO_2} + n_{O_2} + n_{N_2} = \text{constante} \quad \text{eq. 7}$$

Onde n_T , o número total de moléculas, e n_{N_2} , o número de moléculas de N_2 e argônio (Ar) contidas no sistema, são constantes; enquanto que n_{CO_2} , o número de moléculas de CO_2 , e n_{O_2} , o número de moléculas de O_2 , contidas no sistema, variam.

A variação do volume gasoso medido na pipeta (ΔV_g) utilizada para estimar respiração sob pressão constante em um intervalo de tempo pode ser aproximada por:

$$\Delta V_g = -\Delta V_{CO_2} + \Delta V_{O_2} + \Delta V_{N_2} \quad \text{eq. 8}$$

Onde ΔV_{CO_2} é o aumento no volume de moléculas de CO_2 , ΔV_{O_2} é a redução do volume de moléculas de O_2 e ΔV_{N_2} é a redução do número de moléculas de N_2 contidas no interior do sistema de câmara externa (2), ou cavidade interna (2), e pipeta ilustrado na Figura 9. Sendo que V_g o volume da atmosfera interna mais o volume da câmara, interna ou externa em equilíbrio. O volume gasoso na pipeta determina o valor máximo de ΔV_g .

O presumido equilíbrio de solubilidade de um gás no volume gasoso intercelular O₂, por exemplo, pode ser representado pela equação 9 (NERY; CALBO, 1994).

$$n_{O_2} = [V_{gO_2}Pb/(RT)]_G + [X_{O_2}\alpha_{O_2}PbV_l]_L \quad \text{eq. 9}$$

Onde R é a constante dos gases (0,082 atm L K⁻¹ mol⁻¹) e X_{O₂} é a fração molar do O₂ na atmosfera interna (<0,21) do órgão e os subscritos G e L representam as fases líquida e gasosa.

Como V_{gO₂} e V_{gCO₂} são relacionados a X_{O₂} e X_{C₀₂} através de V_g (equações 10 e 11), então, consequentemente as variações dos volumes gasosos de O₂ e de CO₂ podem ser representados respectivamente pelas equações 12 e 13:

$$V_{gO_2} = X_{O_2}V_g \quad \text{eq. 10}$$

$$V_{gCO_2} = X_{CO_2}V_g \quad \text{eq. 11}$$

$$\Delta n_{O_2} = [\Delta V_{gO_2}Pb/(RT)]_G + [\Delta X_{O_2}\alpha_{O_2}PbV_l]_L \quad \text{eq. 12}$$

$$\Delta n_{CO_2} = [\Delta V_{gCO_2}Pb/(RT)]_G + [\Delta X_{CO_2}\alpha_{CO_2}PbV_l]_L \quad \text{eq. 13}$$

A especificação de fase gasosa e fase líquida não será exibida na sequência para tornar a notação das equações mais sucinta. Assim, na equação 14, indica-se que conforme o coeficiente respiratório presumido de um Δn_{CO₂} (equação 13) é igual a menos Δ_{nO₂} (equação 12).

$$\Delta V_{gCO_2}Pb/(RT) + \Delta X_{CO_2}\alpha_{CO_2}PbV_l = -[\Delta V_{gO_2}Pb/(RT) + \Delta X_{O_2}\alpha_{O_2}PbV_l] \quad \text{eq. 14}$$

Dividindo-se os dois lados da equação 14 por Pb/(RT) e separando-se os termos em V_g tem-se:

$$\Delta V_{gCO_2} + \Delta V_{gO_2} = -(\Delta X_{CO_2}\alpha_{CO_2} + \Delta X_{O_2}\alpha_{O_2})V_l RT \quad \text{eq. 15}$$

Substituindo-se ΔX_{CO₂} e ΔX_{O₂} em termos de ΔV_{gCO₂} e ΔV_{gO₂} com auxílio das equações 10 e 11 na equação 15 tem-se:

$$\Delta V_{gCO_2} + \Delta V_{gO_2} = -[(\Delta V_{gCO_2}/V_g)\alpha_{CO_2} + (\Delta V_{gO_2}/V_g)\alpha_{O_2}]V_l RT \quad \text{eq. 16}$$

Multiplicando-se os dois lados da equação 16 por V_g/V_l e reagrupando os seus termos gera-se:

$$\Delta V_{gO_2}(V_g/V_l + \alpha_{O_2} RT) = -\Delta V_{gCO_2}(V_g/V_l + \alpha_{CO_2} RT) \quad \text{eq. 17}$$

De acordo com a equação 8 pode-se denominar (ΔV_g - ΔV_{gN₂}) de S e por essa substituição a soma dos componentes ΔV_{gCO₂} e ΔV_{gO₂} é:

$$S = -\Delta V_{gCO_2} + \Delta V_{gO_2} \quad \text{eq. 18}$$

A seguir, denominando (V_g/V_l + α_{CO₂} RT) de A e (V_g/V_l + α_{O₂} RT) de B, então, por substituição de ΔV_{gCO₂} da equação 17 na equação 18 o consumo respiratório de O₂ (ΔV_{gO₂}) toma a forma:

$$\Delta V_{gO_2} = S / (1-A/B) \quad \text{eq. 19}$$

A equação 19 é uma expressão analítica que pode ser utilizada para estimar o consumo respiratório de O₂ de duas formas: primeiro de uma forma simples e pouco acurada caso S seja aproximado pelo valor de ΔV_g medido na pipeta (Figura 9), esse procedimento, no entanto, causa uma estimativa a maior do consumo respiratório do O₂, visto que S é igual a ΔV_g menos ΔV_{gN2} na equação 8. Segundo a equação 19 pode estimar o consumo respiratório de O₂ de maneira mais acurada mediante a apropriada consideração da magnitude do componente ΔV_{gN2}.

A contribuição ΔV_{gN2} pode ser estimada de acordo com a redução do número de moléculas de N₂ na fase gasosa por solubilização na fase líquida. Esta redução ocorre porque a diminuição do volume gasoso (V_g) causa um aumento na fração molar X_{N2} na fase gasosa e na fase líquida. Isto é expresso conforme o número fixo de moléculas n_{N2} no sistema da Figura 9 é particionado entre a fase líquida e gasosa conforme a equação 20.

$$n_{N2} = V_{gN2} Pb / (RT) + X_{N2} Pb V_l \alpha_{N2} \quad \text{eq. 20}$$

Assim, como X_{N2} por definição é igual a V_{gN2}/V_g e sendo Δn_{N2} é igual a zero na condição de trabalho, então as variações das concentrações do N₂ na fase líquida e na gasosa durante a medição podem ser estimadas igualando-se a equação 20, multiplicada dos dois lados por V_g, antes e após uma redução do volume gasoso (ΔV_g), conforme é expresso na equação 21.

$$V_g V_{gN2} Pb / (RT) + V_{gN2} Pb V_l \alpha_{N2} = (V_g - \Delta V_g)(V_{gN2} + \Delta V_{gN2}) Pb / (RT) + (V_{gN2} + \Delta V_{gN2}) Pb V_l \alpha_{N2} \quad \text{eq. 21}$$

Dividindo-se os dois lados da equação 21 por Pb/(RT) a equação 21 reorganizada toma a forma:

$$V_g V_{gN2} + V_{gN2} V_l \alpha_{N2} RT = (V_g - \Delta V_g)(V_{gN2} + \Delta V_{gN2}) + (V_{gN2} + \Delta V_{gN2}) V_l \alpha_{N2} RT \quad \text{eq. 22}$$

Multiplicando-se os termos entre parêntesis e simplificando, equação 22 reduz-se a:

$$0 = V_g \Delta V_{gN2} - \Delta V_g V_{gN2} - \Delta V_g \Delta V_{gN2} + \Delta V_{gN2} V_l \alpha_{N2} RT \quad \text{eq. 23}$$

Dividindo, então, a equação 23 por V_g e reorganizando os seus termos tem-se:

$$-\Delta V_{gN2} + \Delta V_g (V_{gN2} + \Delta V_{gN2}) / V_g = \Delta V_{gN2} \alpha_{N2} V_l RT / V_g \quad \text{eq. 24}$$

ou

$$\Delta V_g V_{gN2} / V_g = \Delta V_{gN2} (-\Delta V_g / V_g + 1 + \alpha_{N2} RT V_l / V_g) \quad \text{eq. 25}$$

Substituindo V_{gN2}/V_g por X_{N2} têm-se:

$$\Delta V_{gN2} = \Delta V_g X_{N2} / (-\Delta V_g / V_g + 1 + \alpha_{N2} RT V_l / V_g) \quad \text{eq. 26}$$

Multiplicando-se e dividindo-se equação 26 por V_g/V_l se obtém:

$$\Delta V_{gN2} = \Delta V_g X_{N2} (V_g/V_l) / (-\Delta V_g/V_l + V_g/V_l + \alpha_{N2} RT) \quad \text{eq. 27}$$

A seguir, denominando-se C ao termo $(V_g/V_l + \alpha_{N2} RT)$ a correção ΔV_{gN2} torna-se igual a:

$$\Delta V_{gN2} = \Delta V_g X_{N2} (V_g/V_l) / (C - \Delta V_g/V_g) \quad \text{eq. 28}$$

Substituindo-se ΔV_{gN2} da equação 28 na equação 19 [$\Delta V_{gO2} = S / (1-A/B)$], e lembrando-se que S é $\Delta V_g - \Delta V_{gN2}$, obtém-se a expressão do consumo respiratório de O_2 .

$$\Delta V_{gO2} = \Delta V_g \{1 - X_{N2} (V_g/V_l) / (C - \Delta V_g/V_g)\} / (1-A/B) \quad \text{eq. 29}$$

Como V_g é V_g/V_l vezes V_l onde V_l pode ser aproximado pela massa do produto em gramas vezes a densidade da água e vezes o teor de água do órgão (md) temos:

$$\Delta V_{gO2} = \Delta V_g \{1 - X_{N2} (V_g/V_l) / [C - \Delta V_g / (mdV_g/V_l)] / (1-A/B)\} \quad \text{eq. 30}$$

A solução analítica (equações 29 ou 30) utilizada para medir a taxa de respiração pode ser simplificada para a forma da equação 31, caso o ensaio seja feito com o cuidado de tornar $\Delta V_g/V_g << C$.

$$\Delta V_{gO2} = \Delta V_g \{[1 - X_{N2} (V_g/V_l) / C] / (1-A/B)\} \quad \text{eq. 31}$$

Denominando-se k ao fator $[1 - X_{N2} (V_g/V_l) / C] / (1-A/B)$ a equação 31 pode então ser expressa como:

$$\Delta V_{gO2} = k \Delta V_g \quad \text{eq. 32}$$

A equação 32 possui a vantagem de não requerer estimativa de V_g para efetuar a medição do consumo respiratório do órgão estudado e de fazer uso de um valor de k que pode ser tirado de uma tabela ou de uma calculadora. Assim, para facilitar o uso o método de volumetria a pressão constante foram elaboradas a Tabela 2 com os valores das solubilidades do CO_2 , O_2 e N_2 em diferentes temperaturas e a Tabela 3 que contém os necessários valores do parâmetro k da equação 32 para diferentes temperaturas e diferentes da razão V_g/V_l .

Tabela 2. Valores da solubilidade dos gases em água sob a pressão de 1,0 atmosfera dados em volume gás por volume de líquido (ml/ml), nas linhas, em função da temperatura (°C) nas colunas. As solubilidades em função da temperatura foram calculadas de acordo com as equações de Gevantman (2000) para o O₂ e o N₂ e de Sander (2016) para o CO₂.

α	T	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CO ₂		1,567	1,523	1,481	1,441	1,402	1,364	1,328	1,293	1,258	1,225
O ₂		0,0479	0,0468	0,0459	0,0448	0,0438	0,0429	0,0420	0,0412	0,0403	0,0396
N ₂		0,0186	0,0228	0,0223	0,0219	0,0215	0,0211	0,0207	0,0203	0,0200	0,0196
α	T	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
CO ₂		1,193	1,163	1,133	1,104	1,076	1,049	1,023	0,998	0,974	0,950
O ₂		0,0388	0,0381	0,0374	0,0368	0,0361	0,0355	0,0350	0,0344	0,0339	0,0337
N ₂		0,0193	0,0190	0,0187	0,0184	0,0182	0,0179	0,0178	0,0174	0,0172	0,0170
α	T	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
CO ₂		0,927	0,905	0,883	0,863	0,842	0,823	0,804	0,785	0,767	0,750
O ₂		0,0329	0,0324	0,0320	0,0315	0,0311	0,0307	0,0303	0,0300	0,0296	0,0298
N ₂		0,0168	0,0166	0,0164	0,0162	0,0160	0,0159	0,0157	0,0156	0,0154	0,0153

Tabela 3. Valores do fator k para estimativa do consumo respiratório de O₂ de órgãos volumosos por volumetria à pressão constante em função da temperatura (°C) nas colunas e do quociente V_g/V_l nas linhas, considerando-se que XN₂ é igual a 0,80, para incluir além da solubilização do N₂ também a solubilização do argônio do ar (Ar) cuja solubilidade em água é cerca de duas vezes maior que a do N₂. Os valores K da equação 32 foram calculados conforme o coeficiente* da equação 31.

V _g /V _l	T	3	6	9	12	15	18	21	24	27	30
0,02		1,001	1,000	1,000	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	1,004
0,04		0,973	0,970	0,969	0,967	0,966	0,965	0,964	0,964	0,963	0,963
0,06		0,946	0,943	0,940	0,938	0,936	0,934	0,932	0,931	0,935	0,930
0,08		0,921	0,917	0,914	0,911	0,908	0,905	0,903	0,902	0,901	0,900
0,10		0,898	0,894	0,889	0,885	0,882	0,879	0,877	0,875	0,873	0,872
0,15		0,847	0,841	0,835	0,830	0,825	0,822	0,818	0,815	0,813	0,812
0,20		0,802	0,795	0,789	0,783	0,778	0,773	0,770	0,766	0,764	0,762
0,25		0,764	0,756	0,749	0,743	0,738	0,733	0,728	0,725	0,722	0,720
0,30		0,731	0,723	0,715	0,709	0,703	0,698	0,693	0,689	0,687	0,684
0,40		0,675	0,666	0,659	0,652	0,646	0,640	0,636	0,632	0,629	0,627

*As solubilidades em função da temperatura foram calculadas de acordo com as equações de Gevantman (2000) para o O₂ e o N₂ e de Sander (2016) para o CO₂

Uma inspeção da Tabela 3 possibilita observar que os valores das relações V_g/V_l podem ser aproximados, o que na maioria das aplicações possibilita a adaptação de valores anteriormente tabelados para o produto sob estudo. Desse modo, a razão pode ser tomada, por exemplo, da tabela 1, com o cuidado de converter % v/v na razão V_g/V_l. Nesta conversão, para maior simplicidade, a densidade da água e o teor de água do produto considerado podem ser tomados como 1,0 g ml⁻¹ e teor de água igual a 1,0.

Para a elaboração da tabela, X_{N₂} foi feito igual a 0,80 para que a correção da estimativa ΔV_{O_2} abrangesse além da solubilização do N₂, cuja fração molar é de 0,78, também o argônio da atmosfera (Ar), cuja fração molar X_{AR} é aproximadamente 0,009 e cuja solubilidade em água é cerca de duas vezes maior que a solubilidade do N₂.

Os coeficientes k da equação 32 (Tabela 3) variam pouco com a temperatura e variam mais intensamente em função do volume gasoso do órgão, expresso segundo a razão V_g/V_l. Observa-se que, para órgãos com V_g/V_l menor que 0,04, a leitura na pipeta (Figura 9), é praticamente o consumo de O₂, inde-

pendentemente da temperatura do ensaio. São exemplos de órgãos com razão V_g/V_1 tipicamente menor que 0,04 a cenoura, a batata-baroa, a beterraba, a batata, o cará e o inhame. De fato o erro de se tomar k como 1,00 nestas condições é menor que 3%, um valor de erro sistemático que de fato tende a ser bem menor que os erros sistemáticos obtidos nas leituras de respiração medida como evolução de CO_2 efetuadas em sistema fechado de medição, no qual com auxílio da equação 13, tomando-se a variação da fração molar ΔXCO_2 dissolvida no órgão como causa do erro, pode-se demonstrar que este erro de solubilização (E), quando se utiliza o método do sistema fechado (equação 2) é dado de maneira relativa e muito simples pela equação 33:

$$E = \alpha_{\text{CO}_2} V_1 / V_m$$

eq. 33

Onde V_m é o volume do frasco menos o volume dos órgãos, uma aproximação de V_p , contidos na câmara fechada. Assim verifica-se que caso V_m seja 10 vezes maior que V_1 o erro sistemático devido à solubilidade do CO_2 em água será da ordem de 15% tomando-se que a 3 °C o valor de α_{CO_2} é de 1,482 ml/ml. Esse tipo de erro sistemático, como descrito anteriormente, é eliminado quando as medições são realizadas com fluxmetro pelo sistema aberto. Em volumetria à pressão constante esse erro é suprimido pelo simples uso dos valores de k da Tabela 3.

Na prática, como o erro de solubilidade equivale a um volume gasoso adicional. E sendo, para o CO_2 , α_{CO_2} a 3 °C é igual 1,482 ml/ml. Então, é como se houvesse um volume adicional de ar no frasco, sob igual concentração, de 1,482 vez o volume do fruto. Evidentemente, portanto, esse erro pode ser corrigido somando-se ao volume morto o produto α_{CO_2} vezes o volume do V_1 do órgão sob estudo.

Do ponto de vista físico, a volumetria à pressão constante guarda bastante similaridade com a manometria a volume constante (CALBO; NERY, 1994, 1995b) e por isso funciona bem apenas para o sistema ilustrado na Figura 9, no qual a razão V_g/V_1 é menor que 1,0. Isso abrange, praticamente, todos os órgãos vegetais, incluindo-se aqueles com aerênquima. Deve-se nesse sentido tomar em conta que V_g no sistema da Figura 1 é o volume gasoso do órgão mais o volume da câmara, interna ou câmara externa em equilíbrio gasoso, utilizada na medição. Desse modo, caso a câmara utilizada seja do tipo externo, deve-se cuidar para que, preferencialmente, a câmara externa de Devaux seja de volume diminuto conforme preconizado por Nery e Calbo (1994). Desse modo não se altera significantemente a relação V_g/V_1 do sistema em comparação com a relação V_g/V_1 do órgão estudado.

Para a obtenção da relação V_g/V_1 além de se buscar valores disponíveis na literatura, geralmente expressos por unidade de massa ou como razão de volume, pode-se também obter estimativas mais acuradas, ainda que pareça dispensável, mediante o uso de procedimentos como método diferencial de massa e volume (Equação 40) (CALBO; NERY, 1994, 1995b) que é simples e apresenta boa acurácia.

Por exemplo, para se estimar a respiração de um fruto de tomate com 115 g cuja razão V_g/V_1 igual 0,06 e para o qual se obteve uma redução de volume ΔV_g de 0,19 mL em um intervalo 0,06 horas a 21 °C o procedimento pode ser: da Tabela 3 a 21 °C e sob V_g/V_1 igual 0,06 toma-se que o valor 0,93 para k e com a equação 32 calcula-se que $\Delta V_{g,\text{O}_2}$ é igual a 0,1767 ml. Este consumo respiratório dividido pela massa em quilos (0,115 kg) e pelo tempo em horas (0,06 h) gera uma estimativa de taxa de respiração de 25,6 ml de CO_2 por quilo e por hora. Se necessário esse resultado pode ser convertido para outras unidades como mmol de $\text{O}_2 \text{ kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$, por exemplo, neste caso mediante simples multiplicação pelo volume molar na temperatura do ensaio e pela pressão barométrica em atmosferas do laboratório. Assim, para São Carlos (SP), com pressão barométrica P_b igual a 0,91 atm, a respiração em mmol de $\text{O}_2 \text{ kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ seria obtida pelo produto P_b dividido 22,4 ml/mmol e multiplicado pela correção de temperatura $273,15/(273,15+T)$. No caso específico, 25,6 ml de CO_2 por quilo e por hora seriam iguais a 0,97 mmol de $\text{O}_2 \text{ kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

Apesar das qualidades em relação aos métodos correntes, imagina-se que a volumetria a pressão constante, no entanto, não deva ser encarada como um método para substituir os procedimentos tradicionais e possivelmente mais práticos de leitura em sistema fechado e em sistema aberto, considerados anteriormente. Seu valor principal é ser método biofísico como as qualidades de rapidez, simplicidade, baixo custo, e pelo seu valor como ferramenta para o ensino de física e biologia.

Do ponto de vista de eventuais dificuldades relacionadas às estimativas das efetivas solubilidades do CO₂, O₂ e N₂ na fase líquida das células em contraste com a solubilidade destes gases em água, à mesma temperatura e pressão, os seguintes aspectos parecem merecer uma discussão mais detida:

- a) Neste trabalho, assim como na maioria dos trabalhos atuais sobre respiração e fotossíntese, tomou-se a solubilidade dos gases em água como uma estimativa da solubilidade dos gases na solução celular. Em um dos raros trabalhos sobre solubilidade de gases em tecidos vegetais, Burton (1950) observou que a solubilidade do N₂ em tubérculos de batata era muito próxima aos valores apresentados na Tabela 2. Sobre a quantidade de O₂ solubilizada, o tema era mais complexo porque nos tubérculos a respiração fez com que os níveis de O₂ fossem menores que os especificados na Tabela 2.
- b) As células além de água e solutos contêm também membranas lipídicas. Neste sentido, Simon e Gutknecht (1980) utilizaram a solubilidade em diferentes meios como próximos da solubilidade do CO₂ nas bicamadas lipídicas das membranas celulares e nestes estudos de partição contra água obteve valores entre 0,95 e 1,7. Estas variações de solubilidade, no entanto, causariam um erro diminuto nas estimativas de respiração, visto que as estimativas dos k (equações 31 e 32) na pior hipótese seriam menores que 2% para valores de V_g/V_l igual a 0,4.

2.4. Pressão de turgescência celular

A pressão de turgescência celular, ou simplesmente turgescência das frutas e hortaliças, é uma variável que é importante no desenvolvimento das plantas, mais frequentemente lembrada como condicionante físico da expansão celular, necessária para o crescimento. Uma segunda função frequentemente atribuída à pressão de turgescência celular é como variável estrutural, que possibilita a manutenção das plantas herbáceas eretas e com as folhas planares e frequentemente dispostas em posição quase horizontal e sem flexão/murcha no campo, apesar de muitas vezes as plantas herbáceas não disporem de tecidos suficientemente enrijecidos por estruturas fibrosas e esclerificadas. Isto é possibilitado porque a pressão de turgescência no interior das células atingem magnitudes de 100 a 900 kPa, dependendo do tipo de célula, do tecido e da parte da planta. Outras funções menos frequentemente atribuídas à pressão de turgescência celular são como uma variável quantitativa de qualidade, e como um modulador fisiológico de variáveis relativas ao amadurecimento, à bioquímica e à senescência de diferentes órgãos (BEAUZAMY; NAKAYAMA; BOUDAOUED, 2014).

Nesta secção, diferentemente, a pressão de turgescência de frutas e hortaliças é abordada com ênfase na sua quantificação e em aspectos práticos relativos ao estado de hidratação e de resistência ao manuseio pós-colheita, particularmente no interior de pilhas e de embalagens.

2.4.1. Técnica de aplanação

A percepção tátil da firmeza dependente da pressão de turgescência celular pode ser quantificada de acordo com a determinação desta firmeza pelo método de aplanação (CALBO; NERY, 1995a). De acordo com essa técnica, uma placa de vidro transparente é comprimida contra a superfície vegetal por uma força conhecida, de modo a aplinar uma pequena área do órgão. A firmeza, ou pressão de turgescência, é então calculada com a equação 34:

$$P = F/A \quad \text{eq. 34}$$



Figura 10. Aplanador com placa transparente pesando cerca de 1,0 kgf com o qual se estima a pressão de turgescência celular dos tecidos de frutas e hortaliças (CALBO; NERY, 1995a).

Foto: Luis Gustavo Paulino Carmelo

Na equação 34, F é a força aplicada pela placa de vidro contra o órgão e A é a área aplanaada. Esta área pode ser medida com auxílio de um paquímetro caso tenha forma elíptica. Neste caso a área A é aproximadamente igual ao produto do diâmetro maior (comprimento) vezes o diâmetro menor (largura) e vezes $\pi/4$, Figura 10.

A pressão de aplanação P é uma medida de firmeza dependente da pressão de turgescência celular. A pressão de aplanação de fato representa uma subestimativa da pressão de turgescência das células, tipicamente com erro menor que 10% (CALBO; NERY, 2000; CALBO; FERREIRA, 2010).

2.4.2. Pressão de turgescência em órgãos espessos

A pressão de turgescência celular é a diferença entre a pressão barométrica e a pressão da água no interior das células. Trata-se de uma pressão de fluido, que contribui para sustentação mecânica da planta e para a firmeza e o frescor de suas partes comestíveis. Mais ainda a turgescência celular é indispensável para o desenvolvimento e a sobrevivência das plantas no campo.

O Turgometer (AROCA et al., 2013; CALBO et al., 2012; SAMPAIO et al., 2014) é uma nova classe de instrumentos que possibilitam medições rápidas da pressão de turgescência e da firmeza de órgãos macios, com aplicações em ecofisiologia e em pós-colheita de frutas e hortaliças. Entre os modos de operação possíveis do Turgometer, um particularmente simples e efetivo é o utilizado no Turgometer aberto.

O Turgometer aberto e portátil, Figura 11, usa o método de aplanação em associação a uma técnica da indução de fluxo forçado de fluido sobre as células aplanaadas pelo aperto do tecido sob a placa de aplanação (1). Para isso, esse instrumento possui a placa de aplanação revestida por uma fina membrana

flexível dotada de um duto interno de passagem de fluido. A leitura é feita em transdutor de pressão, mede a menor pressão necessária para forçar o escoamento do fluido (ar ou água) através do duto na membrana. A aplicação do fluido pode ser feita com uma seringa (11), ou com uma linha pressurizável com um diminuto fluxo de entrada de fluido.

A medição é iniciada apertando-se o Turgormeter sobre o órgão de modo a formar uma área aplanada elíptica cujo menor diâmetro seja maior que 3 mm. Essa área aplanada de tecido dermal macio, que é vista por transparência sobre o duto na placa de aplainação, que obstrui o escoamento de água. Por esse método, a leitura da pressão de turgescência é realizada em cerca de 30 segundos, pressionando-se o embolo, vagarosamente, até forçar o escoamento de fluido na saída (9) sobre a fina membrana flexível de silicone transparente.

Este protótipo de Turgormeter portátil possibilita a medida da pressão de turgescência celular com simplicidade e de modo não destrutivo em frutas, raízes e caules.



Figura 11. Turgormeter aberto para a medição da pressão de turgescência celular de frutas e hortaliças.

Foto: Flávio Ubiali.

O procedimento para uso do Turgormeter aberto envolve: a) limpar a superfície da membrana com uma toalha levemente umedecida com água; b) apertar o Turgormeter de modo a formar uma área aplanada elíptica sobre a marca de centro sob a membrana, com o diâmetro menor medindo pelo menos 3 mm, ao redor do orifício central; c) pressionar a seringa até forçar a passagem de fluido, entre o órgão e a abertura sob a membrana de silicone de medida; d) a pressão necessária para induzir a vazão de fluido na condição indicada é a pressão de turgescência celular.

Em órgãos com superfície convexa e regular, a técnica de aplainação pode ser utilizada como método de referência para a aferição dos resultados do Turgormeter. Frutos de tomate verde maduro e tubérculos de batata são referências práticas para essas aferições.

2.4.3. Pressão de turgescência de folhas

A turgescência das folhas é uma variável de qualidade essencial que pode ser avaliada com o instrumento Wiltmeter®, Figura 12, desenvolvido na Embrapa Instrumentação. As leituras efetuadas com o Wiltmeter® correlacionam-se com as medições de pressão de turgescência celular em alface, chicória e couve efetuadas com a sonda de pressão celular, um método de referência cujo uso é muito mais difícil,

por exigir uso de microcapilares, e a leitura da pressão necessária para fazer menisco água/óleo, em seu interior, voltar a posição de referência após a inserção na célula (CALBO; FERREIRA; PESSOA, 2010; FERREIRA; CALBO, 2008).



Figura 12. Instrumento Wiltmeter® para medir a pressão de turgescência celular de folhas.
Foto: João Leire Palomares.

2.4.4. Turgescência característica

A firmeza característica, ou pressão de turgescência característica, das frutas e hortaliças volumosas como tomate, manga, goiaba, melão, batata e cenoura, futuramente poderá ser considerada nas decisões de compra, em pontos de venda no varejo. Este aprimoramento de mercado poderá ser alcançado caso haja instrumentos práticos facilmente comprehensíveis para os consumidores e disponíveis nos pontos de venda de frutas e hortaliças. Assim, com informação técnica tabelada no balcão e com instrumentos de grande simplicidade, as pessoas saberão, por elas mesmas, se o produto que estão adquirindo possui boa turgidez e valor de uso.

2.4.5. Limiar de firmeza para folhosas

Durante a comercialização, dependendo do ambiente, flores e folhosas como a alface, a couve e a chicória transpiram intensamente e, em consequência, se desidratam e perdem a pressão de turgescência e o valor comercial (BERTINI et al., 2009; SPRICIGO et al., 2009a, 2009b, 2009c, 2009d). Ocorrência similar também é observada para flores. Para o crisântemo comercializado no Ceasa Campinas, por exemplo, observou-se que a pressão de turgescência variou de 72 a 140 kPa e que a qualidade dessas flores diminuiu na proporção em que houve perda da pressão de turgescência das pétalas (SPRICIGO et al., 2009a, 2009b, 2009c, 2009d; SPRICIGO; FERREIRA CALBO, 2012).

Medir pressão de turgescência com o Wiltmeter® é rápido e seguro, enquanto que outros métodos disponíveis para medir a perda de água, por exemplo, mediante a avaliação do seu teor relativo de água (CALBO; FERREIRA, 2008; CALBO; FERREIRA; PESSOA, 2010), são mais difíceis e envolvem análises laboratoriais e erros experimentais que não serão considerados no momento.

Com fundamento nas medições de pressão de turgescência com o Wiltmeter®, é simples serem definidos valores mínimos ou valores limiares de firmeza em kPa que tecnicamente assegurem que folhas e flores apresentam o mínimo estado de hidratação para o sucesso na comercialização. Por exemplo, no estudo da qualidade da alface-americana e da couve, Spricigo et al. (2009a, 2009b, 2009c, 2009d) apresentaram figuras com o mais alto nível típico da pressão de turgescência destes produtos no momento da colheita e tomaram, como limiar de qualidade, metade daquele valor. Para a venda em supermercado o limiar pode ser ainda menor, possivelmente, um terço daquele valor. Assim, para a alface-americana o limiar poderia ser tomado como 50 kPa , e para a couve como 90 kPa . Definições técnicas desse tipo, para diferentes folhosas e produtos minimamente processados, poderão ser desenvolvidas para o balizamento da qualidade nos próximos anos.

2.4.6. Meia vida pós-colheita como função da pressão de turgescência

Estimar a vida pós-colheita de frutas e hortaliças como função da pressão de turgescência celular é um método proposto e inicialmente estudado pelo professor Wilson Roberto Maluf, da Universidade Federal de Lavras, Lavras, Estado de Minas Gerais, e fundamenta-se no fato de que, em frutos de tomate armazenados a temperaturas superiores a 15°C , a firmeza medida com a técnica de aplanação diminui seguindo um padrão de decaimento exponencial (ANDRADE-JUNIOR et al., 2005) do tipo:

$$Y = A \exp(-t / t_{1/2}) \quad \text{eq. 35}$$

Onde A é a firmeza inicial ($N \text{ m}^{-2}$) dos frutos no estádio *breaker*, isto é, logo no início do amadurecimento, momento que é tomado como dia zero ($t_0 = 0$) e que, segundo o professor Wilson Maluf, é determinado em frutos de tomate com erro de ± 1 dia; t é o número de dias decorridos após o início do amadurecimento, o que vem sendo tomado como o estádio “*breaker*” na classificação de amadurecimento segundo o padrão de cores do fruto da Estados Unidos (1976); $t_{1/2}$ é a meia-vida da firmeza medida em dias; e Y é a firmeza (Pa) após decorridos t dias. Para o tomate, a meia vida de pós-colheita tem servido para discriminar a capacidade de armazenamento entre cultivares armazenadas em ambientes definidos de armazenamento.

Atualmente as cultivares de tomate no mercado brasileiro não dispõem de gene marcador de amadurecimento, como ocorria, por exemplo, com a antiga cultivar ‘Kada’. Consequentemente, definir o estágio *breaker* de amadurecimento parece dificultar o uso do método conforme vem sendo empregado (ANDRADE-JUNIOR et al., 2005). Segundo o prof. Wilson Maluf, no caso de frutos de tomate, o problema é menos crítico que em outros frutos climatéricos, visto que nos trabalhos que a sua equipe têm publicado, para genótipos de tomate, usuários experientes conseguem definir o início de amadurecimento (*breaker*) com erro de ± 1 dia. Para outros frutos com padrão de amadurecimento climatérico, o erro na definição do início do amadurecimento pode ser um pouco maior. Para cultivar ‘Kada’ o professor Wilson (comunicação pessoal) também relata que o gene que dá o belo padrão de amadurecimento iniciado como um diminuto disco amarelo tanino crescendo a partir da extremidade estilar, da antiga cultivar ‘Kada’, do grupo Santa Cruz, é o gene *u+* (*greenshoulder*). Desta forma, quando ocorre, esta característica fica muito mais fácil de utilizar o critério Estados Unidos (1976) de notas para amadurecimento e evita-se a mistura de frutos em estádios de amadurecimento diferentes para transporte a longa distância.

A frequente dificuldade para definir o início do amadurecimento de frutos climatéricos, porém, parece, de fato, ser pouco relevante sob o ponto de vista do ajuste estatístico da curva aos dados. Desse modo a estimativa do valor de $t_{1/2}$ de fato seria independente da escala absoluta do tempo em dias. A razão da perda de pressão de turgescência dos frutos climatéricos no armazenamento ainda não foi detalhadamente estudada, mas sabe-se que está relacionada com a perda da capacidade dos frutos reterem solutos no protoplasto por transporte ativo (CALBO; MORETTI, 1995).

2.4.7. Pressão de turgescência celular define alturas toleráveis de pilhas e embalagens

Para quantificar a tolerância ao amassamento, pode-se utilizar a pressão de turgescência celular como uma variável determinante. A pressão de turgescência, como foi visto, pode ser estimada, conforme a relação entre a força aplicada com uma placa de vidro transparente e a área aplanada sobre a superfície das frutas de hortaliças. Com esse dado, a altura tolerável que as pilhas de frutas e hortaliças suportam pode ser calculada de maneira simples utilizando-se o método de Luengo et al. (2003). Segundo esse método, a firmeza medida por aplanação (P), ou pressão de turgescência (kgf/cm^2), relaciona-se com a máxima altura tolerável H_A (cm) de uma pilha estática de produto hortícola pela expressão:

$$H_A = 50 P / \rho_{AP} \quad \text{eq. 36}$$

Onde o peso específico ρ_{AP} pode ser estimado, em magnitude, pelo valor da densidade aparente do produto (d_{AP}) por unidade de volume da pilha em g/cm^3 , cujos valores aproximados para as principais frutas e hortaliças são citados por Luengo et al. (2003). O coeficiente 50, adimensional, foi estabelecido assumindo-se que a área amassada dos órgãos, contra a base da pilha, não deve exceder a 5% da área da base da pilha, presumida como um paralelogramo ortogonal. Consequentemente, as alturas de pilhas de frutas e hortaliças menores que este valor limiar, presumidamente, não causam danos mecânicos irreversíveis de amassamento. O estudo do efeito de alturas de pilhas sobre o amassamento de frutos, por enquanto, no entanto, somente foi detalhadamente estudado para frutos de tomate (PEREIRA; CALBO, 2000).

A medida da pressão de turgescência celular também possibilita estimar a altura máxima tolerável das caixas para o acondicionamento seguro de frutas e hortaliças (LUENGO et al., 2003), de modo a protegê-las contra estresses de amassamento. A altura tolerável das embalagens (H_B) em centímetros é, então, estimada com a seguinte expressão:

$$H_B = 25 P / \rho_{AP} \quad \text{eq. 37}$$

Onde P é a firmeza medida com a técnica de aplanação (kgf/cm^2), e o peso específico ρ_{AP} pode ser aproximado, em magnitude, pelo com valor d_{AP} , que é a densidade aparente do produto em g/cm^3 . Os valores aproximados de d_{AP} para as principais frutas e hortaliças são apresentados por Luengo et al. (2003). O coeficiente de proporcionalidade 25, adimensional, é obtido considerando-se que, por segurança, durante o transporte, o produto embalado é submetido, na média, às acelerações de impacto e de vibração cuja magnitude é da ordem de duas vezes a aceleração da gravidade. Assim, também para acondicionamento de frutas e hortaliças em embalagens, o coeficiente 25 decorre do fato de que a área amassada dos frutos (órgãos) contra a área da base da caixa não deve exceder a 5%, na condição estática, para proteger a carga contra danos fisiológicos de amassamento, como aqueles que foram induzidos em frutos de tomate por Pereira e Calbo (2000).

2.4.8. Desidratação relativa determinada com auxílio de infiltração de água

Uma estimativa de desidratação relativa pode começar pela medição do volume inicial de segmentos do órgão. Para esta observação, o volume pode ser tomado, por exemplo, em segmentos do pericarpo de frutos de abóbora ou de tomate por pesagem hidrostática. Na pesagem hidrostática pelo método de Arquimedes, o volume inicial (v_i) do órgão é o produto da massa de água deslocada m_g dividido pela densidade da água ($d \approx 1,00$). Na sequência, o produto é hidratado fixando seus segmentos em uma imersão em água. O tratamento começa por aplicação de vácuo por um minuto e na sequência, após o instantâneo retorno à pressão ambiente, a água infiltra-se nos volumes intercelulares durante um período de dez minutos. A

hidratação celular neste método ocorre de maneira rapidíssima assim que o ar dos volumes intercelulares é substituído por água infiltrada. Este procedimento de hidratação a vácuo foi idealizado por Czersky (1964, 1968) e é uma forma eficaz de se obter hidratação máxima dos tecidos em poucos minutos.

O volume do segmento hidratado final (v_h) é medido da mesma forma que foi o volume inicial. A desidratação relativa (d_r) é, então, calculada como porcentagem com a equação 38:

$$d_r = 100 (1 - v_i / v_h) \quad \text{eq. 38}$$

De maneira análoga, o complemento da desidratação relativa – o teor relativo de água (r_w) – medido é:

$$r_w = 100 v_i / v_h \quad \text{eq. 39}$$

Esse método de infiltração a vácuo para medir o teor relativo de água é uma adaptação do método Czersky (1964), que foi proposto para suprimir o erro de crescimento das amostras, que ocorre no método tradicional de medir a hidratação mediante o teor relativo de água das folhas (CALBO; NERY, 1994; SLA-VIK, 1974). Veja-se que no método tradicional, as folhas são colocadas entre toalhas de papel embebidas com água e a hidratação ocorre durante cerca de um dia, enquanto a folha continua crescendo ativamente.

Os dados coletados para medir a hidratação com a equação 40 podem, adicionalmente, serem usados para calcular o volume gasoso intercelular, aplicando-se a equação referente ao método de massa e volume especificada no trabalho de Calbo e Nery (1995b), equação 40:

$$\Delta V_g = \Delta V - \Delta M v_{ew} \quad \text{eq. 40}$$

Onde a variação de volume gasoso (ΔV_g) é igual ao volume gasoso intercelular antes da infiltração, caso a infiltração tenha sido completa, ΔV é a variação de volume observada, ΔM é a variação da massa do segmento causada pela infiltração de água e v_{ew} é o volume específico da água na temperatura do ensaio, usualmente tomada como 1 mL g^{-1} .

Esse método de volumetria de infiltração a vácuo possibilita avaliações do estado hídrico de frutas e hortaliças no mercado de maneira mais rápida que o método tradicional, porém é um processo um tanto trabalhoso por demandar pesagens hidrostáticas.

Uma forma mais expedita e que merece futuros estudos se vale do fato de que, em tecidos sadios, a firmeza medida pela técnica de aplanação aumenta intensamente após a infiltração a vácuo e depois diminui no tempo por um processo de relaxamento (crescimento) (CALBO, 1990). Esse aumento inicial de pressão de turgescência celular pode ser utilizado para elaborar parâmetros tonométricos equivalentes ao das equações 38 e 39. A vantagem desse procedimento é dispensarem-se as pesagens hidrostáticas, o que talvez até possibilite aplicação em campo. Assim, pode-se estimar o parâmetro hidratação relativa (r_w) ou desidratação relativa (ρ_r) em termos de tonometria de hidratação com as expressões:

$$r_w = 100 P_i / P_h \quad \text{eq. 41}$$

$$d_r = 100 (1 - P_i / P_h) \quad \text{eq. 42}$$

Onde P_i é a pressão de turgescência celular inicial, medida com a técnica de aplanação, Turgometer ou Wiltmeter, e P_h é pressão de turgescência do tecido hidratado a vácuo.

Esses métodos de determinação da desidratação relativa descritos por Calbo e Ferreira (2008), especialmente se obtida com a equação 41, são uma medida prática para ser rapidamente implementada em aplicações de ecofisiologia e pós-colheita a campo, requerendo, adicionalmente, apenas uma bomba de vácuo manual.

2.5. Transpiração

A perda de água por transpiração é uma das importantes limitações à longevidade pós-colheita das frutas e hortaliças. A velocidade de desidratação é um resultado integrado em função de variáveis da planta e do ambiente. Como variáveis da planta, são particularmente relevantes a resistência difusiva e a razão superfície/volume, obtida pela divisão da superfície do órgão por seu volume. Como variáveis do ambiente, são determinantes a velocidade do vento, a temperatura do órgão e a pressão de vapor no ar.

Particularmente com relação à taxa de transpiração (*Tr*), um parâmetro fundamental é a resistência difusiva (*Rd*) total do órgão que relaciona a transpiração com o déficit de pressão de vapor (*dpv*) pela expressão:

$$Tr = dpv / Rd \quad \text{eq. 43}$$

O parâmetro resistência difusiva, por sua vez, apresenta características do órgão como área superficial, ocorrência de cutículas lenticelas, estômatos e pilosidade.

Para aprofundar estas noções sobre transpiração, foram detalhados o significado e as medições da resistência difusivas em frutas e hortaliças e do poder evaporativo do ar em ambientes de pós-colheita.

2.5.1. Resistência difusiva ao vapor de água e o Porômetro de Pós-colheita

A transpiração, sob um déficit de pressão de vapor dado, e a resistência difusiva associada podem ser medidas do porômetro de pós-colheita. Este equipamento dotado de uma câmara hermética, ou câmara de transpiração, Figura 13, e de um dispositivo para medir variação pressão a volume constante, ou de dispositivo para medir variação de volume a pressão constante (CALBO, 2001, 2005; LUENGO; CALBO, 2009).

No porômetro de pós-colheita a resistência difusiva (*Rd*) por unidade de déficit de pressão de vapor é dada pela expressão:

$$Rd = t_{1/2} / [V \ln(1/2)] = 1,443 t_{1/2} / V_M \quad \text{eq. 44}$$

Onde V_M é o volume de ar interno da câmara de transpiração (m^3), ou volume morto, e $t_{1/2}$ é o tempo em segundos para reduzir o déficit de pressão de vapor pela metade.

Os métodos para obter $t_{1/2}$ podem ser a manometria a volume constante, que é mais prática para a construção de instrumentos de medição, ou o tempo para que o volume de vapor de água evaporado atinja metade do volume de saturação de vapor de água na câmara de transpiração, em volumetria a pressão constante. Apesar de menos prático, o método da volumetria a pressão constante é o que causa maior sensação de surpresa inicial para os observadores que em geral pensam que os volumes de vapor de água evaporada pela planta sejam diminutos.



Figura 13. Câmara de transpiração hermeticamente acoplada a um transdutor de pressão MPX2010, com escala de leitura entre 0 e 10 kPa e sensibilidade de 2,5 mV/kPa, ao ser alimentado por uma fonte de 10 Volts de corrente contínua.

Foto: Luis Gustavo Paulino Carmelo.

A resistência difusiva (R_d) soma-se na prática à resistência da camada laminar efetiva, que pode ser pensada como uma camada de ar estagnado sobre o órgão vegetal na qual o movimento do vapor de água ocorre apenas por difusão. Trata-se de uma resistência proporcional à camada de ar estagnado que é, portanto, dependente da velocidade do vento. Para a determinação da resistência da camada laminar efetiva, e sua espessura, é prática molhar-se a superfície do órgão com uma toalha umedecida com água contendo espalhante. Para maior precisão, esta resistência da camada laminar assim medida com a equação 44, precisa ser descontada ao se determinar a resistência difusiva efetiva do órgão com reduzida resistência difusiva com raízes de cenoura, por exemplo. Com esse valor de $t_{1/2}$ o órgão com o tecido dermal umedecido pode-se estimar a espessura da camada limítrofe (δ), no porômetro de pós-colheita em metros, com a expressão:

$$\delta = 1,43 t_{1/2} A D / V \quad \text{eq. 45}$$

Onde A é a área do órgão em metros quadrados, e D é o coeficiente de difusão do vapor de água no ar, que é igual a $0,000025 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ a 20°C .

Os resultados de resistência difusiva devem ser normalizados por unidade de área, preferencialmente, ou por unidade de massa quando estimar a área é experimentalmente difícil. A resistência (r_{AP}) por unidade de área superficial (A) do produto em metros quadrados é:

$$r_{AP} = RdA \quad \text{eq. 46}$$

A resistência (r_{MP}) por unidade de massa (M) do produto em quilos é:

$$r_{MP} = RdM \quad \text{eq. 47}$$

A resistência difusiva (Rd) frequentemente é expressa de maneiras diferentes, porque as unidades de resistência difusiva também podem ser pensadas como gradientes de concentração de vapor de água ou como gradientes de fração molar de vapor de água. Assim para apresentar Rd em termos de diferença de concentração de vapor a equação 44 é multiplicada por RT , onde R é a constante dos gases e T é a temperatura em graus Kelvin. Outra apresentação útil dos resultados de Rd é por unidade de déficit de fração molar de vapor na qual a equação 44 precisa ser multiplicada pela pressão barométrica local Pb . A expressão de Rd de acordo com o gradiente de fração molar é uma forma mais moderna de apresentação da resistência difusiva, no qual o resultado obtido não é influenciado pela pressão barométrica do local e também é menos influenciado pela temperatura (NOBEL, 1991).

Na literatura também é comum que estes resultados sejam tratados como condutâncias difusivas em vez de resistências difusivas como foi utilizado por Calbo, Moretti, Henz (2007b), por exemplo. A diferença dessas formas de apresentação, no entanto, é apenas formal, na qual a condutância é o inverso da resistência.

Medidas de resistência difusiva por unidade de área podem ser utilizadas para a seleção de genótipos que perdem menos água por transpiração e para estimar o “déficit de pressão de vapor médio efetivo” entre o produto e o ambiente de armazenamento. Adicionalmente, dados sobre resistência ao transporte de vapor de água podem ser interessantes do ponto de vista da fisiologia de pós-colheita. Em frutos de buriti (*Mauritia vinifera*), por exemplo, o arranjo compacto das escamas torna-se mais frágil e mais permeável ao vapor de água durante o amadurecimento (SANTELLI, 2005; SANTELLI et al., 2009). Adicionalmente, nos frutos de buriti, a simples manutenção de ambiente de umidade relativa elevada aumenta a longevidade de pós-colheita em três vezes. O poderoso efeito do poder evaporativo do ar sobre a aceleração do amadurecimento nos frutos de buriti é diferente de todos os outros frutos anteriormente estudados, inclusive de frutos climatéricos de palmeiras como o *Syagrus oleracea* (SANTELLI, 2005; SANTELLI; CALBO; CALBO, 2006). Nos trabalhos anteriores em que houve medições de perda de água dos frutos climatéricos sem haver relato de uma substancial redução da resistência à difusão de vapor durante o amadurecimento.

2.5.2. Poder evaporativo do ar e o atmômetro de pós-colheita

Evaporatividade ou poder evaporativo do ar ao redor de frutas e hortaliças depende da temperatura, da umidade relativa, da velocidade do vento e da pressão barométrica. A modelação dinâmica dessas variáveis em aplicações de mercado é complexa e ainda não foi adequadamente equacionada (CALBO; FERREIRA, 2010; LUENGO; CALBO, 2009).

Um instrumento que pode ser utilizado para medir o poder evaporativo do ar é o atmômetro de pós-colheita. Este instrumento pode ser inserido em diferentes ambientes incluindo o interior de embalagens, pontos específicos nos armazéns e nos mais variados nichos de transporte e de distribuição de frutas e hortaliças.

O atmômetro de pós-colheita, Figura 14, é constituído de uma cápsula porosa à qual se adiciona água. Após fechar o instrumento hermeticamente com uma rolha, o excesso de água sobre o elemento poroso é removido com uma toalha. A leitura da perda de peso do instrumento expresso em milímetros por dia (mm/dia), no qual mm/dia corresponde ao número de litros de água evaporada por metro quadrado por dia. Assim, também são expressos em mm/dia a transpiração por unidade de área, a precipitação pluviométrica e a evapotranspiração.

No atmômetro de pós-colheita, o poder evaporativo do ar em milímetros por dia ($mm\ dia^{-1}$) é calculado dividindo-se a perda de água em litros pela área de evaporação do instrumento ($0,0067\ m^2$) e pelo tempo em dias.



Figura 14. Atmômetro de pós-colheita para medir poder evaporativo do ar (evaporatividade) em mm/dia .
Foto: Luís Gustavo Paulino Carmelo.

As características físicas do atmômetro pós-colheita descrito são: corpo de cápsula porosa, ao qual se adiciona água através de um orifício, que é fechado hermeticamente com uma rolha; as dimensões desse instrumento são 55 mm de diâmetro, 90 mm de comprimento e uma faixa de evaporação com 25 mm de largura e uma área de evaporação total de 0,0067 m^2 ; a área não evaporante da cerâmica é recoberta com esmalte e o instrumento é envolto por uma espiral de fio de poliamida 0,5 mm com passo de 2 mm, para poder ser incluída no interior de embalagens em contato direto com produtos, não molhados.

Medidas de poder evaporativo do ar possibilitam o monitoramento e a tomada de decisões relativas a balcões refrigerados, a sistemas de refrigeração e de umidificação, aos tipos de embalagens e aos modais de transporte a serem selecionados. Para pesquisa aplicada, essas leituras do poder evaporativo do ar podem ser comparadas diretamente com a transpiração dos órgãos vegetais também expressas em milímetros por dia ($mm\ dia^{-1}$).

2.5.3. Transpiração relativa

Aproveitando-se do fato de que tanto a transpiração quanto o poder evaporativo do ar podem ser expressos em $mm\ dia^{-1}$, a comparação entre estas variáveis torna-se simples e possibilita, inclusive, o uso presumido de que a proporcionalidade seja direta. Caso a transpiração possa ser tomada como proporcional à evaporatividade, então, de acordo com esta condição presumida, pode-se definir transpiração relativa, como um parâmetro cuja magnitude varie entre zero e um. Desse modo, descreve-se transpiração relativa como um parâmetro adimensional, valioso para aplicações em pós-colheita, por exemplo, na comparação dos efeitos de embalagens, utilizando ensaios realizados em diferentes locais e épocas. Consequentemente, a transpiração relativa torna mais simples as comparações experimentais, por exemplo, entre a capacidade de armazenamento, porque possibilita comparações entre ensaios realizados em diferentes épocas e em diferentes ambientes.

A principal dificuldade, ainda que superável com simplicidade, para a utilização da transpiração proporcionalizada é a necessidade de se medir a área da superfície das frutas e hortaliças, para se calcular a transpiração em mm/dia. As potencialidades do conceito, no entanto, justificam esta medição adicional. A área da superfície da fruta ou hortaliça pode ser determinada com relativa facilidade, por exemplo, utilizando-se métodos baseados na projeção ortogonal do órgão sobre uma superfície translúcida, ou por análise de imagens.

2.6. Temperatura: aspectos instrumentais de armazenamento

Ajustes de temperatura é um tema que envolve interações complexas entre aspectos de biologia, física e novos instrumentos que são aqui integrados com simplicidade. Para início, pode-se tomar como objeto de observação as tabelas de temperaturas e umidades relativas recomendadas para o armazenamento de frutas e hortaliças como aquelas apresentadas em Luengo e Calbo (2001) ou em Ryall e Lipton (1979), por exemplo. Frequentemente as pessoas pensam que essas temperaturas e umidades relativas recomendadas seriam valores biologicamente ótimos, o que de fato não é correto. Sobre o uso dessas recomendações, poderíamos tratar o tema mediante duas questões instrumentais decorrentes:

- Seria a temperatura de armazenamento recomendada, de fato, a temperatura ótima de armazenamento de cada produto especificado?
- Seria a umidade relativa recomendada, de fato, a umidade relativa ótima de armazenamento de cada produto especificado?

Na questão relativa às temperaturas recomendadas de armazenamento, são presumidamente temperaturas ótimas de armazenamento aquelas relativas a órgãos susceptíveis à injúria de resfriamento ou “chilling”, que envolve, por exemplo, o escurecimento da casca de frutos de banana durante o armazenamento a 5 °C. Nestes produtos, frequentemente de origem tropical, ocorrem danos particulares em cada espécie quando armazenadas em temperaturas menores que os valores limiares. Acima dessa temperatura, por outro lado, a vida útil ou longevidade passa a ser severamente limitada pelo aumento da velocidade das reações bioquímicas em função da temperatura, de acordo com a equação de Vant-Hoff (LUENGO; CALBO, 2001). Baseado neste limiar, “ótimo”, são determinadas as faixas de armazenamento para produtos sensíveis à injúria de resfriamento como a banana, batata-doce, berinjela e uma variedade de outros produtos.

Do ponto de vista aplicado, os produtos sensíveis à injúria de resfriamento, no entanto, podem ter sua vida útil aumentada para aplicações na indústria, por exemplo, mediante o armazenamento em temperaturas próximas de zero grau, que reduzem substancialmente a velocidade do metabolismo e, por consequência, o próprio estabelecimento dos sintomas de injúria de resfriamento. No entanto, sintomas de injúria de resfriamento ainda que mais lentamente são desenvolvidos nesses armazenamentos abaixo da mínima temperatura segura (KADER, 2002).

A classificação como produto não sensível à injúria de resfriamento por si só exclui que haja uma temperatura ótima de armazenamento. Neste caso a temperatura ideal é a menor temperatura segura de armazenamento acima da qual não ocorre congelamento. Neste caso a questão de reduzir o metabolismo e aumentar a vida pós-colheita não se trata apenas uma questão de biologia, é também uma questão de instrumentação associada às possibilidades de ajuste mais ou menos exato e com maior ou menor variabilidade.

Assim, por razões instrumentais, as temperaturas recomendadas, usualmente, precisam ser muito mais elevadas que a temperatura do limiar de congelamento de cada produto hortícola sob armazenamento. Dependendo do sistema, por segurança, as temperaturas recomendadas são de 2 a 7 °C maior que a temperatura do limiar de congelamento. As margens de segurança menores podem ser utilizadas em associação com o emprego de equipamentos mais estáveis e precisos, como câmaras frias com tecnologia Inverter, especialmente se associada ao uso do sistema de jaqueta. Por outro lado, margens de segurança maiores são necessárias para equipamentos de refrigeração nos quais é difícil o controle preciso da temperatura, como ocorre, por exemplo, nos balcões refrigerados.

As duas razões técnicas mais importantes para esse afastamento térmico da idealidade em produtos não sensíveis à injúria de resfriamento são:

a) Ainda são comuns os equipamentos refrigerados que utilizam controle de temperatura tipo “on/off”, que na prática demandam o uso de uma diferença mínima de temperatura entre desligar e ligar o compressor, superior a 3 °C. Isto porque, conforme as diferenças de temperatura, torna-se menor a frequência com a qual o compressor precisa ser novamente ligado e supera a tolerância do motor elétrico.

Uma das formas eficientes de superar o problema levantado na questão (a), referente a ligar o compressor de refrigeração a uma frequência menor que um valor máximo tolerável, é mediante o uso da tecnologia inverter (BUZELIN et al., 2005), que possibilita manter as superfícies frias a uma temperatura quase constante, enquanto o sistema de refrigeração/compressor está sempre ligado e operando a taxas variáveis de acordo com a demanda instantânea.

Atualmente, a tecnologia Inverter começa a se tornar popular em suas aplicações para refrigeradores e outros equipamentos de refrigeração que por consequência possibilitam reduzir a mínima temperatura segura de armazenamento para aumentar a longevidade dos produtos perecíveis. No sistema Inverter, além de melhor ajuste térmico, o sistema possibilita importantes economias de energia da ordem de 30% em relação ao antigo sistema “on/off” (BUZELIN et al., 2005) e de manutenção mediada pelo aumento da durabilidade dos compressores.

Para câmaras frias que utilizam o sistema Jaqueta Controle térmico com erro de $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ como o descrito no documento (US005403609), que é restrito a pequenas tendas dispostas em câmaras frias. Mais frequentemente, no entanto, o nome sistema de Jaqueta se refere a câmaras frias maiores e de elevada umidade relativa nas quais as superfícies frias ocupam uma elevada área mediante à distribuição do frio através das paredes e do teto (COSTA, 1982). Este sistema de Jaqueta é importante para o armazenamento sob umidades relativas mais elevadas de produtos sensíveis à desidratação, com ou sem a utilização da técnica de congelamento.

b) A capacidade calorífica e a condutividade térmica do ar são baixas e por isso a área relativa dos trocadores com relação à capacidade de refrigeração de uma câmara fria precisa ser tanto maior e mais onerosa, quanto menor é o gradiente de temperatura aceitável entre a atmosfera da câmara e a superfície do trocador de calor. Esta diferença de temperatura entre a superfície fria e a temperatura ajustada na câmara, por sua vez, determina a umidade relativa máxima e também ineficiências da câmara fria, que são relacionadas à desidratação do produto; e determina a taxa de condensação de água e a eventual taxa de formação de gelo caso a temperatura do trocador de calor (evaporador) seja menor que 0 °C. Desse modo câmaras com ajuste de umidades relativas elevadas ($>90\%$) são onerosas por demandar elevadas superfícies de evaporador, superfícies frias.

Nos sistemas de refrigeração para frutas e hortaliças, o uso de um fluido com melhor capacidade de troca de calor, no entanto, costuma ser oneroso e é apenas utilizado para fins específicos, por exemplo, mediante o uso de banhos térmicos de ajuste muito preciso, principalmente em laboratórios e na forma de hidroconservadores (LASSO et al., 2003; PESSOA et al., 2004; STEFANINI et al., 2008), que correntemente são apenas conceitos intelectuais publicados e não disponíveis comercialmente.

2.6.1. Evaporatividade e condensação: aspectos instrumentais de armazenamento

Ainda relativamente às condições de armazenamento, uma segunda questão que precisa ser aprofundada é: Seria a umidade relativa recomendada, de fato, a umidade relativa ótima de armazenamento? Aqui a resposta também será não.

Para frutas e hortaliças, como visto, a atmosfera interna contida nos volumes gasosos intercelulares é importante como meio de transporte de metabólitos essenciais para a vida, como o O₂, CO₂, água e etileno, enquanto o ar atmosférico é provedor de O₂ e meio de descarga e de comunicação para o CO₂, vapor de água, etileno, aromas e calor. Para o calor, apesar de sua baixa capacidade calorífica, o ar atmosférico é um importante fluido que modula as temperaturas, inclusive nas câmaras frias por difusão, convecção (vento) de calor e por trocas de calor latente, que é mediado pela evaporação/transpiração e pela condensação da água.

Para que as perdas de qualidade devidas à desidratação sejam as menores possíveis, o ideal seria que o ambiente fosse praticamente isotérmico e com temperatura ajustada próxima ao ideal biológico para que frutas e hortaliças tivessem sua longevidade máxima. A essas idealidades deve-se ainda somar uma ventilação de baixa intensidade para que o poder evaporativo do ar também fosse diminuto. Essas condições, no entanto, somente são viabilizáveis em pequenos ambientes experimentais pelas seguintes razões:

- a) O produto colhido chega às casas de embalagem com temperaturas elevadas, que precisam ser diminuídas. Este calor de campo precisa ser removido por métodos de resfriamento rápido, antes de ser transportado sob refrigeração, pois os veículos refrigerados, tipicamente, possuem capacidade frigorífica dimensionada apenas para manter as temperaturas durante o transporte.
- b) Mesmo sob condições próximas ao ideal, o calor vital (respiração) faz com que a temperatura do produto, em média, seja um pouco maior que a temperatura do ar, o que causa uma transpiração de base.
- c) A temperatura das superfícies frias, sobre o evaporador, nas câmaras frias, é menor que a temperatura ajustada do ar e reduz a umidade e funciona como um dreno da água transpirada, que define a umidade relativa máxima da câmara na proporção inversa da área de superfície fria de absorção de calor.

2.6.2. Ambiência e economia de energia e em pós-colheita

Nas regiões tropicais e subtropicais as temperaturas costumam ser altas durante quase todo o ano, o que eleva o consumo médio de energia para refrigeração no transporte e na distribuição. Adicionalmente, estes países frequentemente são menos organizados e em função disto a maior parte das frutas e hortaliças ainda é manuseada, transportada e comercializada sem o recomendável uso de refrigeração.

Soluções simples de ambientes que possam diminuir as temperaturas e elevar a umidade relativa nas estruturas de manuseio, transporte, armazenamento e comercialização são portanto muito importantes para a longevidade e qualidade dos produtos, para reduzir o consumo de energia e para melhorar o conforto. Quanto ao consumo de energia, em sistemas refrigerados, a diminuição do diferencial entre a temperatura externa e a temperatura ajustada nas câmaras frias causa uma redução de consumo de energia que é proporcional ao quadrado deste diferencial. A razão desta redução quadrática do consumo de energia

em função da diminuição deste diferencial térmico envolve, de um lado, a demanda de refrigeração que é aproximadamente proporcional ao diferencial térmico e, de outro lado, a natureza da eficiência de refrigeração que fisicamente é uma função inversamente proporcional a este mesmo diferencial térmico, segundo a equação de Carnot (COSTA, 1982; RESNICK; HALLIDAY, 1985).

Possivelmente a variável mais importante para a redução da temperatura nas áreas e volumes de edificações que abrigam produtos perecíveis é a reflectância, ou albedo de banda larga (300 a 2300 nm) das superfícies dos pavimentos, pisos, paredes e coberturas (GUEDES, 2009). Aumentar o albedo das instalações para próximo de 1,0 é uma tarefa simples e depende, principalmente, do uso de pigmentações que refletam bem a luz no visível e no infravermelho próximo. Mais precisamente, depende principalmente do uso de superfícies que, além de albedo elevado, possuam, ao mesmo tempo, elevada emissividade térmica, próxima de 1,0, para que o calor uma vez absorvido possa ser dissipado como radiação infravermelha de ondas longas ao redor de 10 µm (calor).

Para uma boa ambiência, também é importante cuidar para evitar a excessiva proximidade dos edifícios o que prejudica a ventilação e causa consequente acúmulo de calor. No sentido de melhoria de ambiência, a adição e a manutenção de gramados e arborização são cuidados que diminuem as temperaturas do microclima. De uma maneira geral o armazenamento de calor em paredes termicamente massivas é um problema característico de áreas urbanas sujeitas ao efeito ilha de calor (GARTLAND, 2008), que determinam temperaturas alguns graus mais elevadas, inclusive em áreas agrícolas próximas, e durante a noite. Grande parte destes problemas nas cercanias de casas de embalagem, centros de distribuição e mercados de produtos perecíveis poderia ser mitigada com uso social adequado das variáveis de mitigação de aquecimento.

Por sua importância no balanço de energia, os dois parâmetros de maior influência no balanço de energia são o albedo e a emissividade térmica. Correntemente há um florescimento de importantes produtos fundamentados nesses parâmetros físicos que são os pisos frios, pavimentos frios, coberturas frias, tintas frias e películas transparentes com elevada reflectância no infravermelho. Esses produtos, ainda pouco populares no Brasil, são de baixo custo e deverão ser amplamente utilizados para a mitigação de aquecimento local em centrais de abastecimento, empresas de transporte, atacadistas e distribuidores no varejo. O uso dos mencionados parâmetros para a elaboração de variados balanços locais de energia foram intensamente investigados, para aplicações agrícolas, por Gates (1980).

O albedo de banda larga é a refletividade média, em termos da energia proveniente do sol filtrada pela atmosfera, que é constituída principalmente de ondas curtas com comprimento entre 300 e 2300 nm. Na faixa do visível entre 400 e 700 nm chega cerca de 50% desta energia, adicionalmente cerca de 3% é ultravioleta entre 300 e 400 nm e o restante da energia radiante, mais da metade, está no infravermelho próximo entre 700 e 2300 nm (PEREIRA; ANGELOCCI; SENTELHAS, 2002). Consequentemente, o albedo de banda larga modula a absorção da radiação solar que é convertida em calor. Esta modulação é feita conforme este parâmetro de proporcionalidade assume valores entre 0,0 (negro ideal) e 1,0 (branco ideal). Veja-se que o conceito de corpo negro ideal trata-se de uma extração física para radiação eletrromagnética desvinculada do significado visual empregado no senso comum.

A emissividade térmica dos corpos, por outro lado, modula a efetividade pela qual o calor do sol absorvido em superfícies como carrocerias, armazéns e pátios é dissipada como radiação infravermelha de ondas longas (calor). Valores de albedo próximos de zero significam que as superfícies são praticamente negras e que absorvem e convertem em calor a quase totalidade da radiação global proveniente do Sol. As denominadas superfícies brancas, além da cor propriamente, costumam apresentar albedo de banda larga maior que 0,7, por refletirem a maior parte da radiação de ondas curtas provenientes do sol.

Atualmente há disponibilidade de tintas e superfícies frias e com albedo maior que 0,7 até mesmo em cores relativamente escuras (SYNNEFA; SANTAMOURIS; LIVADA, 2006; UEMOTO; SATO;

JOHN, 2010). Isto é possível graças ao uso de pigmentos efetivos para refletir no infravermelho próximo (700 a 2300 nm). Estas superfícies escuras de certa forma assemelham-se às superfícies das folhas que também apresentam elevada reflectância no infravermelho próximo (KNIPLING, 1970).

De uso mais restrito, o bloqueio de aquecimento até recentemente restrito aos vidros de prédios inteligentes e obrigatório nos vidros de veículos produzidos na Califórnia desde 2009 por reduzir em cerca de 35% o consumo de energia com ar-condicionado, a tecnologia de reflexão do infravermelho próximo, às vezes, também é denominada tecnologia de espelho de calor, e começa agora a ser pesquisada relativamente à fabricação de filmes plásticos transparentes para uso agrícola (ALSADON et al., 2016).

As superfícies com emissividade reduzida como as de metal retêm o calor do sol eficientemente e por alcançarem temperaturas muito elevadas são denominadas superfícies quentes. Assim, o alumínio, por exemplo, com emissividade 0,06, é uma superfície quente, ainda que alumínio limpo e polido apresente um albedo elevado da ordem de 0,8 ou mais. Por essa razão, superfícies de metais como ferro ou zinco requerem pintura branca, não apenas para evitar oxidação, mas, principalmente, para evitar o aquecimento localizado mediante o aumento da emissividade térmica para quase um enquanto se procura manter o albedo elevado.

Exceto pelos metais, os demais materiais de construção e as frutas e hortaliças apresentam emissividade térmica superior a 0,9. Em outras palavras, essas superfícies se comportam quase como corpos negros ideais ao serem analisados sob o ponto de vista de emissão de calor. Diferentemente do albedo, a emissividade térmica é o parâmetro que modula a equação de Stefan-Boltzmann, que evidenciou que todos os corpos irradiam radiação eletromagnética, luz e calor, na proporção da quarta potência da temperatura absoluta (K) (GATES, 1980). No balanço de energia que determina a temperatura das superfícies, a emissividade de calor é tão importante que sob reduzida convecção os órgãos vegetais e as próprias pessoas trocam calor mais com as paredes ou com o céu do que trocam calor com o ar, caso que certamente foge ao senso comum.

Algumas superfícies como os pisos asfálticos não revestidos, apesar de apresentarem elevada emissividade térmica ($>0,95$), são superfícies quentes porque apresentam albedo extremamente elevado tipicamente maior que 0,8.

A integração dos conceitos de albedo e emissividade térmica associada ao uso de um linguajar mais intuitivo estimulou a popularização de termos como: tintas frias, pavimentos frios e coberturas frias, que se caracterizam por associar albedo elevado tipicamente maior que 0,6 e emissividade térmica tipicamente maior que 0,9. Por exemplo, são consideradas superfícies frias os gramados, pisos de concreto claro e as paredes e telhados pintados de cor branca.

Um terceiro componente importante do balanço de energia (GATES, 1980) é a perda de calor latente da água por evaporação ou transpiração. Esse tema, no entanto, foi anteriormente detalhado em muitos de seus aspectos mais relevantes nas considerações sobre transpiração, porômetro pós-colheita, atmômetro de pós-colheita e evaporatividade.

O monitoramento das temperaturas nas propriedades agrícolas, nos veículos de transporte e sobre todos os pisos, pavimentos, paredes e coberturas de instalações voltadas ao manuseio, transporte, armazenamento e comercialização de frutas e hortaliças, é uma atividade necessária que precisa ser realizada periodicamente. Este monitoramento é realizado com facilidade com um termômetro infravermelho. Todas as superfícies com área significativa exposta à radiação solar devem ser mensuradas, ao menos nas horas mais quentes do dia. Desse modo, são definidas as áreas quentes que demandam cuidados de um novo revestimento com pisos frios, pavimentos frios, coberturas frias e/ou pinturas frias.

Para uso do termômetro infravermelho, este é apontado para a superfície a ser mensurada e assim são obtidas as temperaturas superficiais instantâneas de corpos próximos, corpos distantes incluindo a temperatura do céu que é utilizada nos balanços de energia. No monitoramento também é importante determinar

a temperatura sobre roupas dos trabalhadores em serviço sob o sol e, caso estejam muito elevadas, novas roupas de cores claras, permeáveis ao vapor de água e com elevado albedo deverão ser utilizadas para a melhoria do conforto térmico das pessoas.

3. Conclusão

Nesta apresentação sobre fisiologia pós-colheita foram considerados vários métodos macroscópicos e instrumentos procurando integrar aspectos estruturais e a resposta das plantas a importantes variáveis do ambiente como a temperatura, composição atmosférica, poder evaporativo do ar e microclima. Particular ênfase foi dada para os seguintes temas: a) papel dos volumes gasosos intercelulares como componente essencial para o metabolismo, evidenciado através de trocas gasosas relativas a processos como a respiração e a transpiração; b) papel da pressão de turgescência como componente básico da hidratação e da qualidade pós-colheita, que é adicionalmente determinante para as recomendações práticas relativas às alturas de pilhas e alturas de embalagens de frutas e hortaliças; c) instrumentos para determinar o poder evaporativo do ar e para determinar transpiração e resistência difusiva ao transporte de vapor de água; d) ambientes em pós-colheita com foco em balanço de energia, evaporatividade, condensação da água e conforto, aspectos fortemente associados à economia, à vida útil e à diminuição das perdas pós-colheita.

Referências

- ALSADON, A.; AL-HELAL, I.; IBRAHIM, A.; ABDEL-GHANY, A.; AL-ZAHARANI, S.; ASHOUR, T. **Ecological Engineering**, v. 87, p. 305–312, 2016.
- ANDRADE-JÚNIOR, V. C.; MALUF, W. R.; FARIA, M. V.; BENITES, F. R. G.; SANTOS-JÚNIOR, A. M. Produção e qualidade de frutos de tomateiros portadores de alelos mutantes de amadurecimento e coloração. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 40, n. 6, p. 555-561, 2005.
- AROCA, R. F.; GOMES, R. B.; DANTAS, R. R.; CALBO, A. G.; GONÇALVES, L. M. G. A wearable mobile sensor platform to assist fruit grading. **Sensors**, v. 13, p. 6109-6140, 2013.
- BEAUZAMY, L.; NAKAYAMA, N.; BOUDAOUED, A. Flowers under pressure: ins and outs of turgor regulation in development. **Annals of Botany**, v. 114, p. 1517-1533, 2014.
- BEN-YEHOSHUA, S.; SHAPIRO, B.; CHEN, Z. E.; LURIE, S. Mode of action of plastic film in extending life of lemon and bell pepper fruits by alleviation of water stress. **Plant Physiology**, v. 73, p.87-93, 1983.
- BERTINI, V. A.; SPRICIGO, P. C.; CALBO, A. G.; FERREIRA, M. D. Avaliação da perda de turgescência de alface crespa na pós-colheita utilizando o Wiltmeter. **Horticultura Brasileira**, v. 26, ago. 2009. Supl. 1 CD-Rom.
- BURTON, W. G. Studies on dormancy and sprouting of potatoes. The oxygen content of the potato tuber. **New Phytologist**, v. 49, p.121-134, 1950.
- BUZELIN, L. O. S.; AMICO, S. C.; VARGAS, J. V. C.; PARISE, J. A. R. Experimental development of an intelligent refrigeration system. **International Journal of Refrigeration**, v.28, p. 165-175, 2005.
- CALBO, A. G. Adaptação de um fluxmetro para estudos de trocas gasosas e um método de aferição de capilares. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, DF, v. 24, n. 6, p. 733-739, 1989.
- _____. Fisiologia dos danos mecânicos em frutas e hortaliças. In: FERREIRA, M. D. **Colheita e beneficiamento de frutas e hortaliças**. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2008. v. 1. p. 129-144.
- _____. Physiology of vacuum induced tomato fruit cracking. **Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal**, v. 2, p. 55-61, 1990.
- _____. **Porômetro de pós-colheita**. Patente de invenção BR0104475-3 B1, 2001.
- _____. **Postharvest porometer to study transpiration and to measure vapor pressure deficit**. Brasília, DF: Embrapa Hortaliças, 2005. 20 p. (Embrapa Hortaliças. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 08).
- CALBO, A. G.; FERREIRA, M. D. **Atmômetro de pós-colheita**. São Carlos: Embrapa Instrumentação, 2010. Folder.
- _____. Evaluation of hydration indexes in kale leaves. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, v. 23, p.141-149, 2008.

CALBO, A. G.; FERREIRA, M. D.; PESSOA, J. D. C. A leaf lamina compression method for estimating turgor pressure. **HortScience**, v. 45, p. 418-423, 2010.

CALBO, A. G.; HENZ, G. P. **Métodos para medir a respiração de frutas e hortaliças**. Brasília, DF: Embrapa Hortaliças, 2007. 12 p. (Embrapa Hortaliças. Comunicado Técnico, 47).

CALBO, A. G.; MORETTI, C. L. Diminuição da retenção de solutos no simplasma do tomate durante o amadurecimento. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE FISIOLOGIA VEGETAL, 5., 1995, Lavras. **Anais...** Lavras: SBFV, 1995. v. 1, p. 414 – 414

_____. **Penetrômetro a gás para a avaliação da firmeza de frutos**. Brasília, DF: Embrapa Hortaliças, Disponível em: <http://www.cnph.embrapa.br/laborato/pos_colheita/penetrometro.htm>. Acesso em: 15 mar. 2002.

CALBO, A. G.; MORETTI, C. L.; HENZ, G. P. **Respiração de frutas e hortaliças**. Brasília, DF: Embrapa Hortaliças, 2007a. 10 p. (Embrapa Hortaliças. Comunicado Técnico, 46).

_____. **Uso do equipamento ‘Facili’ para medição da atmosfera interna de frutas e hortaliças**. Brasília, DF: Embrapa Hortaliças, 2007b. 5 p. (Embrapa Hortaliças. Comunicado Técnico, 48).

CALBO, A. G.; NERY, A. A. Absorção e infiltração de água por raízes de batata-doce, através de fermentos durante a lavagem. **Scientia Agricola**, v. 57, n. 3, p. 547-551, 2000.

_____. Compression induced intercellular shaping for some geometric cellular lattices. **Brazilian Archives of Biology And Technology**, Curitiba, v. 44, p. 44-48, 2001.

_____. Medições da firmeza em hortaliças pela técnica de aplanação. **Horticultura Brasileira**, v. 13, n. 1, p. 14-18, 1995a.

_____. Methods for measurement of gas volume of fruits and vegetables. **Journal of The American Society for Horticultural Science**, Alexandria, v. 120, p. 217-221, 1995b.

_____. Methods to measure gaseous volume in plants. **Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal**, Londrina, v. 6, p. 153-162, 1994.

CALBO, A. G.; PEREIRA, A.S.; HORINO, Y. Selante para controle do amadurecimento do tomate In: CONGRESSO BRASILEIRO DE OLERICULTURA. 1988. **Resumo...** Horticultura Brasileira, Brasília, DF, v. 6, n. 1, p. 48, 1988.

CALBO, A. G.; PESSOA, J. D. C., FERREIRA, M. D.; MARQUELLI, W.A. **Device for measuring pressure and controlling a flow**. patent: WO2012BR00538, 2012.

CALBO, A. G.; SOMMER, N. F. Intercellular volume and resistance to air flow in fruits and vegetables. **Journal of the American Society for Horticultural Science**, v. 112, p. 131-134, 1987.

CAMERON, A.C. **Gas diffusion in bulky plant organs**. Davis: University of California, 1982. PhD Thesis.

CARMELO, L. G. P.; BECARO, A. A.; FERREIRA, M. D.; CALBO, A. G. Portable flow-board for storage of fruits and vegetables in mini-chambers with controlled atmosphere. **Revista Engenharia Agrícola**, v. 35, n. 6, p.1105-1116, 2015a.

CARMELO, L. G. P.; FERREIRA, M. D.; CALBO, A. G. Qualidade pós-colheita de frutos de tomate (cultivar Débora) após armazenamento em atmosfera controlada em baixas concentrações de oxigênio. **Revista Iberoamericana de Tecnología Postcosecha**, v. 16, n. 2, p. 265-272, 2015b.

CERQUEIRA, T. S. **Fisiologia, bioquímica e conservação de bananas e goiabas sob altas concentrações de O₂ combinadas com CO₂ e N₂O**. 2012. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2012.

CLAYPOOL, L. L.; KEEFER, R. M. A colorimetric method for CO₂ determination. **Proc. Am. Soc. Hort. Sci.**, v. 40, p. 177-186, 1942.

COSTA, E. C. **Refrigeração**, São Paulo: Edgard Blücher, 1982. 134 p.

CUNHA JUNIOR, L. C.; JACOMINO, A. P.; TREVISAN, M. J.; SCARPARE FILHO, J. A. Altas concentrações do oxigênio favorecem a conservação do morango ‘Oso Grande’. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v.33, n. 4, p. 1074-1083, 2011.

CZERSKY, J. Gasometric method of volume determination of intercellular space in plant tissue. **Acta societatis botanicorum Poloniae**, v. 33, p. 247-262, 1964.

_____. Gasometric method of water deficit measurement in leaves. **Biologia Plantarum**, v. 10, p. 275-283, 1968.

DEVAUX, H. Etude experimentale sur l'aération des tissus massifs: introduction a l'étude des mecanismes des exchanges gazeux chez les plantes aériennes. **Annales des Sciences Naturelles (Botanique)**, Paris, v. 14, p. 279-395, 1891.

FERREIRA, M. D.. **Colheita e Beneficiamento de frutas e Hortaliças**. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2008. v. 1, p. 144.

FERREIRA, M. D.; CALBO, A. G. Avaliação para a incidência de danos mecânicos em frutas e hortaliças. In: FERREIRA, M. D. **Colheita e beneficiamento de frutas e hortaliças**. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2008. v. 1, p. 117-128.

GARTLAND, L. **Heat islands: understanding and mitigating heat in urban areas**. London: Earthscan, 2008. 176 p.

GATES, D.M. **Biophysical Ecology**. New York, Springer-Verlag, 1980. 611 p.

GEVANTMAN, L. H. Solubility of selected gases in water. **Handbook of Chemistry and Physics**, ed. Lide, D. R. (CRC, Boca Raton, FL), 81st Ed., p. 8-86 – 8-89, 2000.

GUEDES, I.M.R. **Mudanças climáticas globais e a produção de hortaliças**. Brasília, DF: Embrapa Hortaliças, 2009. 132 p.

HENZ, G. P.; NERY, A. A.; CALBO, A. G. Controle do amadurecimento do tomate visando exportação. **Horticultura Brasileira**, v. 12, n. 1, p. 82, 1994. Resumo.

KADER, A. A. **Postharvest technology of horticultural crops**. 3a ed. Davis, California: The Regents of the University of California Agricultural and Natural Resources, 2002. Publication 3529. 535 p.

KENDE, H. Ethylene biosynthesis. **Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.**, v. 44, p. 283-307, 1993.

KNIPLING, E.B. Physical and physiological basis for the reflectance of visible and near-infrared radiation from vegetation. **Remote Sensing of Environment**, v. 1, p. 155-159, 1970.

LACERDA, F. C. **Efeitos das acelerações e freqüências durante o transporte do figo ‘roxo de Valinhos’**. 2004. 98 f. Tese (Mestrado)- Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

LASSO, P. R. O.; PESSOA, J. D. C.; CALBO, A. G.; CRUVINEL, P. E. **Sistema de controle de temperatura para câmara de armazenamento de alimentos frescos em meio líquido**. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2003. 12 p. (Embrapa Instrumentação Agropecuária. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 04).

LAURENT, R. **Efeito de esforços vibracionais na estrutura do tecido vegetal**. 2003. 199 f. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

LUENGO, R. F. A.; CALBO, A. G. **Armazenamento de hortaliças**. Brasília, DF: Embrapa Hortaliças, 2001. v. 1, p. 242.

_____. **Embalagens para comercialização de hortaliças no Brasil**. Brasília, DF: Embrapa Hortaliças, 2009. v. 1, p. 256.

LUENGO, R. F. A.; CALBO, A. G.; JACOMINO, A. P.; PESSOA, J. D. C. Avaliação da compressão em hortaliças e frutas e seu emprego na determinação do limite físico da altura da embalagem de comercialização. **Horticultura Brasileira**, v. 21, p. 704-707, 2003.

LYONS, J. M.; MACGLASSON, W. B.; PRATT, H. K. Ethylene production respiration and internal gas concentrations in cantaloupe fruits at various stages of maturity. **Plant Physiology**, v. 37, p. 31-36, 1962.

MAGNESS, J. R. Composition of gases in intercellular spaces of apples and potatoes. **Botanical Gazette**, v. 13, p. 349-357, 1922.

NERY, A. A.; CALBO, A. G. Adapting constant-volume manometry for studying gas exchange by bulky plant organs. **Journal of The American Society for Horticultural Science**, v. 119, p. 1222-1229, 1994.

NOBEL, P. S. **Physicochemical and environmental plant physiology**. San Diego: Academic Press, 1991. 635 p.

PEREIRA, A. R.; ANGELOCCI, L. R.; SENTELHAS, P. C. **Agrometeorologia: fundamentos aplicações e práticas**. Guaíba: Agropecuária, 2002. 478 p.

PEREIRA, A. V.; CALBO, A. G. Elastic stresses and plastic deformations in ‘Santa Clara’ tomato fruits caused by package dependent compression. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, DF, v. 35, n. 12, p. 2429-2436, 2000.

PESSOA, J. D. C.; LASSO, P. R. O.; CALBO, A. G.; CRUVINEL, P. E. **Hidroconservador e processo de conservação de produtos orgânicos perecíveis utilizando o mesmo**. Patente de invenção BR0202734-8, 2004.

- RESNICK, R.; HALLIDAY, D. **Física**. 4a ed, Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, 1985.. v. 2, 385 p.
- RYALL, A. L.; LIPTON, W. J. **Handling transportation and storage of fruits and vegetables. Vegetables and melons**. 2a ed. Westport: The AVI Publishing, 1979. v. 1, 587 p.
- SAMPAIO, A. H. R.; COELHO FILHO, M. A.; CALBO, A. G.; SILVA, T. C; SANTOS, D. B.; MACHADO, M. S. Leaf and fruit turgor potential in passion fruit plants using wilmeter and turgometer. **Journal of Agricultural Physics**, v.14, p.30-36, 2014.
- SANDER, R. **Henry's law data**. U.S. Secretary of commerce. USA. Dsponível em: <<http://webbook.nist.gov/cgi/inchi?ID=C124389&Mask=10#Solubility>>. Acesso em: 11 maio 2016.
- SANTELLI, P. **Fisiologia pós-colheita de frutos das palmeiras *Syagrusoleracea* (Mart) Becc. e *Mauritiavinifera* Mart**. 2005. 86 f. Tese (Mestrado) – Departamento de Botânica, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2005.
- SANTELLI, P ; CALBO, M. E. R.; CALBO, A. G. Fisiologia pós-colheita de frutos da palmeira *Mauritiavinifera* Mart. (Arecaceae). **Acta Botanica Brasilica**, v. 23, p. 697-702, 2009.
- _____. Fisiologia pós-colheita de frutos da palmeira *Syagrusoleracea* (Mart.) Becc. (Arecaceae). **Acta Botanica Brasilica**, Porto Alegre, v. 20, p. 523-528, 2006.
- SHAYO-NGOWI, A.; CAMPBELL, G. S. Measurement of matric potential in plant tissue with a hydraulic press. **Agronomy Journal**, v. 72, p. 567-568, 1980.
- SIMON, S. A.; GUTKNECHT J. Solubility of carbon dioxide in lipid bilayer membranes and organic solvents. **Biochimica et Biophysica Acta**, v. 596, p. 352-358, 1980.
- SLAVIK, B. **Methods of studying plant water relations**. Prague: Czechoslovak Academy of Sciences, 1974. 449 p.
- SMITH, W. H. A new method for the determination of the composition of the atmosphere of flesh plant organ. **Annals of Botany**, v. 11, p. 363-368, 1947.
- SPRICIGO, P. C.; BERTINI, V. A.; FERREIRA, M. D.; CALBO, A. G.; TAVARES, M. Avaliação da pós-colheita de alface hidropônica, em função da quantidade de raízes, utilizando o equipamento Wiltmeter. **Horticultura Brasileira**, v. 27, n. 2, ago. 2009a. 1 CD-ROM.
- SPRICIGO, P. C.; FERREIRA, M. D.; CALBO, A. G. Turgescência de crisântemos após a colheita utilizando o equipamento Wiltmeter. **Ciência Rural**, v. 42, p.255-260, 2012.
- SPRICIGO, P. C.; FERREIRA, M. D.; CALBO, A. G.; GUTIERREZ, A. de S. D.; FERRARI, P. R. Aplicação do equipamento Wiltmeter na mensuração da qualidade pós-colheita de folhosas durante a comercialização. **Horticultura Brasileira**, v. 27, n. 2, ago. 2009b. 1 CD-ROM.
- SPRICIGO, P. C.; FERREIRA, M. D.; CALBO, A. G.; TAVARES, M. **Comparação do equipamento Wiltmeter com dois métodos convencionais na determinação da turgescência de hastes de crisântemos**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE FLORICULTURA E PLANTAS ORNAMENTAIS, 17. Aracaju, SE: Sociedade Brasileira de Floricultura e Plantas Ornamentais, 2009c.

SPRICIGO, P. C.; OLIVEIRA, S. L. de; CALBO, A. G.; FERREIRA, M. D. **Avaliação da pressão de turgescência na pós-colheita de crisântemos utilizando o Wiltmeter e aspectos de sua qualidade apontados pelos atacadistas do CEASA-Campinas.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE FLORICULTURA E PLANTAS ORNAMENTAIS, 17. Aracaju, SE: Sociedade Brasileira de Floricultura e Plantas Ornamentais, 2009d.

STEFANINI, T. F.; REIS, A. R. dos; PESSOA, J. D. C.; CALBO, A. G. Avaliação da vida útil da couve-manteiga em hidroconservador de aspersão. **Horticultura Brasileira**, v. 26, n. 2, 2008.

SYNNEFA, A.; SANTAMOURIS, M.; LIVADA, I. A study of the thermal performance of reflective coatings for the urban environment. **Solar Energy**, v. 80, p. 968-981, 2006.

THODAY, M. A. On the capillary eudimetric apparatus of Bonnier and Mangin for the analysis of air in investigating the gaseous exchanges of plants. **Annals of Botany**, v. 27, p. 565-573, 1913.

UEMOTO, K. L.; SATO, N. M. N.; JOHN, V. M. Estimating thermal performance of cool colored paints. **Energy and Buildings**, v. 42, p. 17-22, 2010.

ESTADOS UNIDOS. USDA. **United States standards for grades of fresh tomatoes.** Washington, DC, 1976. 25 p. (U.S. Dept. Agr. Mktg. Serv.; 18).

WARDLAW, C. W.; LEONARD, E. R. Studies in tropical fruits. IV. Methods in the investigation of respiration with special reference to the banana. **Annals of Botany**, v. 3, p. 37-42, 1939.

WEBER, J. Intercellular space enhance potato tuber elasticity. **Potato Research**, v. 33, p. 335-336, 1990.

Capítulo 2

Colheita e beneficiamento

Marcos David Ferreira

Poliana Cristina Spricigo

Steven A. Sargent

1. Introdução

A colheita e o beneficiamento são etapas que viabilizam a chegada dos produtos vegetais até o consumidor final e, dependendo da sua natureza, são realizadas de maneiras distintas. As variáveis envolvidas nos processos de colheita e beneficiamento são definidas de acordo com o volume de produção, estágio de maturação, destino do produto, e, principalmente, pelo produto a ser colhido: frutas, hortaliças de fruto, raízes, tubérculos ou folhosas.

Apesar de toda tecnologia aplicada nos últimos anos no âmbito da produção agrícola, a colheita de frutas e hortaliças ainda representa um grande desafio, em especial para o mercado fresco. Avanços têm ocorrido no setor, mas grande parte da colheita para produtos in natura e para alguns segmentos da indústria ainda é realizada manualmente. A indústria, em especial, tem experimentado modificações nos últimos anos com o incremento da mecanização. Mundialmente, a colheita manual mostra-se onerosa e com mão de obra escassa para esta função. Neste capítulo, serão abordados os tipos de colheita, desafios e tendências.

No beneficiamento e classificação de frutos, observam-se incrementos tecnológicos, com a substituição da classificação tradicional, manual ou mecanizada, pela eletrônica. Neste sistema, o fruto pode ser classificado rapidamente por tamanho ou peso, descartando aqueles externamente defeituosos ou fora do padrão. Neste capítulo, serão apresentados os principais tipos de beneficiamento, tanto mecanizado como eletrônico, a serem utilizados em produtos hortícolas.

Ressalta-se que a maioria dos equipamentos desenvolvidos, tanto para colheita como para beneficiamento, geralmente é destinada a grandes volumes de produção. Pequenos e médios produtores, por diversas vezes, não encontram máquinas apropriadas, com tecnologia adequada, para auxiliar nas tarefas após a colheita. Esta situação é extremamente desfavorável a eles, pois afeta sua competitividade no mercado. Neste capítulo, serão também abordadas alternativas e possíveis soluções.

1.1. Ponto de colheita de frutos e hortaliças

A maturidade na colheita é o fator mais importante para se determinar o tempo de armazenamento e a qualidade final do fruto (KADER, 1999). Quando colhidos em seu ponto ideal, melhores condições de manuseio e armazenamento serão possibilitadas, evitando-se que ocorram perdas ao longo da cadeia. Com algumas exceções, a maioria das frutas alcança sua melhor qualidade quando amadurecidas na planta (KADER, 1999). No entanto, a colheita é comumente realizada antes desse período ideal, para que as frutas possam suportar o sistema de manuseio pós-colheita e transporte a longas distâncias.

A decisão da colheita envolve também aspectos como as condições climáticas e econômicas, quando nem sempre a melhor ocasião de coleta coincide com a melhor qualidade encontrada no campo. Neste sentido, a execução da retirada dos frutos do campo de modo prematuro ou tardio requer adaptações no manejo pós-colheita, podendo afetar a qualidade oferecida ao consumidor.

Produtos colhidos prematuramente podem apresentar resistência mais elevada a danos mecânicos, porém, isto não significa uma vantagem. Os danos mecânicos causados nos estágios iniciais de amadurecimento, e que não são visíveis nesta etapa, resultarão posteriormente em produtos com a aparência e qualidade comprometidas. Em bananas verdes, por exemplo, danos causados por abrasão e compressão serão responsáveis pelo aparecimento de manchas escuras na casca. A colheita prematura pode ocasionar redução no valor nutricional e, por vezes, baixa aceitação dos consumidores. Aqui, faz-se necessária a distinção entre a colheita antecipada de produtos que atingiram a maturidade fisiológica daqueles que foram colhidos imaturos. Mesmo colhidas prematuramente (desde que o produto esteja em sua maturidade fisiológica), frutas e hortaliças poderão tornar-se aptas ao consumo. Por sua vez, frutos colhidos imaturos não continuarão o processo de amadurecimento e entrarão em senescência sem terem atingido a sua me-

lhor qualidade. Além da notória perda nutricional, a probabilidade de descarte é aumentada, uma vez que o produto pode não estar agradável ao consumo. Temperaturas baixas na hora da colheita podem causar mais danos. Estudos com o pimentão mostraram que o tecido fica mais suscetível a danos físicos quando colhido a 10 °C ou abaixo disto (BRECHT; SARGENT, 2011).

A decisão de adiar a colheita para além do ponto ideal traz outros desafios. Frutas e hortaliças em estágios avançados de amadurecimento tendem a apresentar textura macia, ficando mais susceptíveis a danos mecânicos. Deste modo, todas as etapas após a colheita devem assegurar ainda mais a proteção contra a incidência de cortes, abrasões e amassamentos. Os sistemas envolvidos nestas operações devem ser adaptados, evitando peças pontiagudas, compressões e quedas. Atenção especial deve ser dada às embalagens, que precisam envolver e proteger a produção. Junta-se aos danos mecânicos a incidência de doenças e pragas pós-colheita. Frutos e produtos hortícolas colhidos tarde são mais vulneráveis a estes ataques devido à facilidade de penetração no fruto por aberturas causadas por danos mecânicos ou pela presença de paredes celulares menos rígidas. Com o avanço da maturidade, o conteúdo de açúcares nas polpas tende a aumentar, propiciando, por exemplo, um ambiente favorável a doenças fúngicas. A colheita tardia, após o ponto ideal, requer coordenação entre o armazenamento e a logística para que a qualidade dos produtos seja retida por máximo tempo possível e o escoamento da produção ocorra de modo satisfatório. Estão envolvidas neste processo a adoção de controle contra patógenos e de tecnologias para retardar o amadurecimento de frutos e hortaliças.

O ponto de colheita ideal de cada fruto pode ser observado de acordo com as suas características de qualidade, aferidas por observação prática, avaliações físicas ou por métodos físico-químicos. O método a ser escolhido para a definição da retirada dos produtos vegetais do campo deve adequar-se às características desejadas de cada fruta ou hortaliça. Os métodos de observação prática dependem da experiência e treinamento do responsável pela colheita, enquanto que as avaliações físicas são realizadas por instrumentos, gerando medições objetivas do amadurecimento. Por se tratarem de métodos não-destrutivos, tratam-se de avaliações amplamente adotadas. Já métodos físico-químicos são medidas mais sofisticadas, que requerem infraestrutura laboratorial, tempo para o processamento de resultados e a necessidade de retirada de amostras dos frutos (CHITARRA; CHITARRA, 2005) (Tabela 1).

Tabela 1. Métodos de determinação de índices de maturidade

Métodos de observação prática	Avaliações físicas	Métodos físico-químicos
Dias após a florada	Tamanho e forma	Teor de amido
Graus-dias	Gravidade específica e textura	Substâncias insolúveis em álcool
Desenvolvimento de camada de abscisão	Relação polpa/casca	Sólidos solúveis
Morfologia e estrutura superficial	Coloração	Acidez titulável
		Curvas de maturação
		Produção de etileno
		Respiração

Fonte: Adaptado de Chitarra e Chitarra (2005).

2. Colheita

A colheita de frutas e hortaliças, em especial para mercado fresco, pode ser ainda considerada um grande desafio. Custos na colheita podem ser elevados, como no caso da laranja, estimados em 18% (AGRIANUAL, 2016), e representar de 35 a 45% do custo total da produção (SANDERS, 2005). A insuficiência de avanços em tecnologias para a colheita pode estar relacionada à disponibilidade de mão de obra de baixo custo (SARIG, 2012). O ser humano com suas habilidades pode exercer esta função com eficiência, todavia necessita de treinamento e capacitação para tal atividade. Com a escassez e incremento no custo da mão de obra, alternativas têm sido desenvolvidas. Hoje, a colheita pode ser realizada praticamente de três formas distintas: (1) manual; (2) auxiliada e (3) mecanizada (FERREIRA; MAGALHÃES, 2008). A colheita robotizada, apesar de representar uma alternativa interessante no futuro, ainda é insipiente e não será discutida neste capítulo (BAC et al., 2014).

2.1. Colheita manual

No mundo todo, a colheita, em sua maioria, de frutas e hortaliças para mercado fresco tem sido realizada de forma manual. Poucas são colhidas de forma mecânica, em contraste às culturas para indústria que são mais adaptadas para a colheita mecânica. Para que a colheita manual seja realizada de modo eficiente, são necessários treinamentos e capacitações aos colhedores (PRUSSIA, 1985). A eficiência na colheita manual pode ser entendida em duas vertentes, uma que tange conservação da qualidade da fruta e outra relacionada ao bem-estar do trabalhador.

Em relação ao produto, Mitchell, Maxie e Greathe (1964), já relatavam uma menor incidência nas injúrias causadas na colheita entre colhedores treinados. Um aspecto relevante refere-se à indicação do ponto ideal de colheita que, para os trabalhadores, pode ser indicado como uma coloração e/ou tamanho específico. Danos causados por quedas bruscas ou mesmo por pressão dos dedos/unhas devem ser evitados (MORETTI; MATTOS, 2008). Na colheita de frutas, majoritariamente para indústria, em especial na citricultura, ocorre a prática da derriça, onde os frutos são colhidos e lançados da copa para o chão. O aumento da incidência na magnitude do impacto decorrente desta queda influencia negativamente a qualidade das laranjas destinadas à indústria (MIRANDA; SPRICIGO; FERREIRA, 2015). Cuidados simples com a temperatura também são recomendados, como a proteção dos frutos à exposição ao sol. A elevação da temperatura pode incrementar as taxas do metabolismo vegetal, ocasionando perdas na comercialização, com o aparecimento de podridões e distúrbios fisiológicos.

No treinamento dos colhedores, além das especificações referentes ao produto a ser colhido, é importante o repasse de informações de uso dos equipamentos, como sacolas e escadas (FERREIRA, 2011). Para os equipamentos para auxílio ao colhedor, como luvas, sacolas e escadas, importante novamente o treinamento no uso, tanto para segurança do operador, como também para redução de danos físicos aos frutos (FERREIRA; MAGALHÃES, 2008). Atualmente, existem no mercado, diferentes tipos de sacolas e escadas, às quais podem proporcionar maior ou menor segurança aos colhedores. Por exemplo, escadas denominadas rabo de peixe, em que a base é maior que a parte superior, podem proporcionar maior estabilidade; assim como suportes de apoio à escada também colaboram com a estabilidade dessas. As sacolas de colheita são uma grande contribuição para o andamento e agilidade da colheita (CALBO, 2008). Todavia, existem diversos tipos no mercado, e no Brasil ainda predomina aquela com somente uma alça superior que geralmente é apoiada ao pescoço. Outras sacolas de colheita possuem estruturas diferenciadas, que podem ser mais adequadas ao colhedor e também devem ser apropriadas ao produto (FERREIRA et al., 2008; FERREIRA, 2011). Podem também ocorrer outros equipamentos de auxílio ao colhedor, como aqueles utilizados para azeitona que consistem em pequenas varas (dedos mecânicos), no formato de um pente ou gancho, e que auxiliam na queda dos frutos através de ação vibratória (DEBOLI et al., 2014).

Com a ênfase crescente de segurança dos alimentos, a higiene dos funcionários hoje em dia é um componente crítico de qualquer operação, desde o campo até o “packing”, Figura 1 (MORETTI; MATTOS, 2008).



Figura 1. Nos Estados Unidos, vista externa de banheiros químicos com uma série de torneiras com sabão usadas pelos colhedores para a lavagem das mãos antes da colheita.
Foto: Steven A. Sargent.

2.2. Auxílio à colheita

A colheita auxiliada é aquela na qual são utilizados equipamentos ou plataformas que dão suporte ao processo de retirada do produto no campo. Nessas plataformas, os colhedores podem ser alocados, assim como os frutos depositados para armazenamento temporário. Apesar de sua grande utilidade, as plataformas de auxílio à colheita ainda são escassas no Brasil, mas com um crescente interesse nos últimos anos. Países como Estados Unidos, Austrália, Israel e Espanha utilizam amplamente este mecanismo na colheita.

As plataformas permitem que um conjunto de colhedores realizem a retirada dos produtos vegetais simultaneamente, em uma mesma área. Desta forma, a colheita deve ocorrer de forma orquestrada entre os colhedores e o equipamento. Com transição da colheita individual para uma colheita coletiva, são impostas mudanças no comportamento do trabalhador, quebra de paradigmas e desafios (SANDERS, 2005). Acostumados a rotineiramente receber por sua produção individual, os trabalhadores se deparam com a necessidade de se ajustar a um novo ritmo de trabalho, ditado pelo coletivo. Plataformas e equipamentos de auxílio à colheita fornecem melhores condições ergonômicas de trabalho ao colhedor (COSTA; CAMAROTTO, 2012), prevenindo movimentos repetitivos e penosos. Estas plataformas podem ser simples, movimentadas manualmente no campo, Figura 2, até mais sofisticadas e tracionadas por trator, Figuras 3 e 4.



Figura 2. Plataforma de colheita movimentada manualmente em colheita de folhosas.
Foto: Steven A. Sargent.



Figura 3. Plataforma de colheita com tração motorizada.
Foto: Steven A. Sargent.



Figura 4. Plataforma de colheita para folhosas, com indicação de distintas esteiras de beneficiamento em campo.

Foto: Steven A. Sargent.

Plataformas de auxílio à colheita têm sido objeto de estudo no Brasil. No projeto “Proposta de um novo sistema (UNIMAC - Unidade Móvel de Auxílio à Colheita) visando a melhoria da qualidade e diminuição das perdas pós-colheita em tomate de mesa” (FAPESP, processo 02/00645-7), foi construída uma plataforma móvel utilizada para colheita de tomate (FERREIRA; MAGALHÃES, 2008), que foi avaliada no processo 07/54054-3 – “Unidade Móvel de auxílio à Colheita para tomate de mesa – UNIMAC”. Dentro do mesmo propósito, o projeto “Unidade móvel de colheita e beneficiamento de frutas e hortaliças (10/51155-6)” tratou do desenvolvimento de uma plataforma móvel de auxílio à colheita com ensaios realizados na cultura da laranja.

Uma das limitações das plataformas de colheita refere-se ao uso em uma só época do ano e para uma cultura específica. Desta forma, inicialmente no projeto FAPESP 02/00645-7, foi desenvolvida plataforma móvel para a colheita de tomate de mesa, de cultivo estaqueado. Porém, nos ensaios em campo (Projeto FAPESP 07/54054-3), foram identificados problemas estruturais na máquina e também a restrição de uso somente para colheita. Dessa forma, o projeto inicial foi reformulado (FAPESP 10/51155-6), com rodas que se movimentam de forma independente, para permitir que o equipamento possa girar sobre o seu próprio eixo e assumir funções diferentes, com um chassi retrátil e mais estreito do que a versão anterior e a possibilidade de adicionar outros dispositivos, com possibilidade de uso na colheita de outras culturas e outras aplicações na propriedade rural. O conceito de um veículo híbrido com um gerador de energia para funcionamento dos motores elétricos das quatro rodas foi mantido. Os testes com o protótipo de laboratório móvel demonstraram o potencial de utilização da colheita assistida e em outras operações agrícolas, especialmente devido à sua mobilidade, Figura 5.



Figura 5. Plataforma móvel de colheita de laranja.
Foto: Pedro Campaner Hernandez.

2.3. Colheita mecanizada

A colheita totalmente mecanizada em geral é utilizada para produtos destinados à indústria e caracterizada pelo baixo emprego de mão de obra (FERREIRA; MAGALHÃES, 2008). Existem diversos exemplos na literatura referentes à aplicação de maquinário na colheita, como para tomate para a indústria, batata, morango para processamento e laranja. Em todos os casos, o material vegetal coletado é encaminhado ao processamento em curto período de tempo e apresenta heterogeneidade mais elevada quando comparado aos produtos encaminhados para o mercado in natura. O uso de colhedoras mecanizadas permite a retirada rápida dos produtos do campo e diminui a dependência do trabalho humano.

No entanto, a colheita mecanizada ainda apresenta uma série de aspectos a serem considerados antes de sua adoção. Uma de suas limitações relaciona-se à incidência de danos mecânicos (FERREIRA; MAGALHÃES, 2008). Mesmo projetos desenvolvidos a fim de preservar os produtos vegetais ainda possuem pontos críticos de impacto, como quedas elevadas e ausência de materiais que amortecam o recebimento dos frutos em cada etapa. Castro-Garcia et al. (2015) verificaram que danos causados pela colheita mecanizada de azeitonas podem ser 3,5 vezes maiores do que os danos causados pela colheita manual. Outro ponto é a limitação de capacidade de manipulação e rendimento desses equipamentos, o que tem sido relatado para a cultura da laranja. Diante das inovações tecnológicas, outro aspecto a ser levado em conta é o alto investimento dispensado frente à possibilidade de rápida obsolescência do maquinário. Por sua vez, problemas e situações excepcionais podem desfavorecer o uso de maquinários, como a ocorrência da doença do greening na Flórida (ROKA; HYMAN, 2012).

Existem alguns tipos de máquinas para colheita mecanizada, como a “trunk-shaker”, um agitador de troncos, que podem ser utilizados para azeitonas (CASTRO-GARCIA et al., 2015), pistaches (POLAT

et al., 2007) e pêssegos (ERDOGAN et al., 2003). Por sua vez, para azeitona destinada a processamento, máquinas para colheita, denominadas *Over-Row*, têm sido utilizadas, adaptadas da colheita de uva (PEZZI; CAPRARÀ, 2009), em especial para pomares de alta densidade. Em geral utiliza-se varas/varões de vibração para retirada dos frutos (CONNOR et al., 2014) Figura 6. Todavia, observa-se uma tendência nesta área, que é a colheita realizada no formato de túneis, ou seja, o equipamento sobre a planta. Para tanto, adaptações devem ser realizadas para diferentes culturas, com o cultivo de plantas menores, talhões em campo diferenciados, etc.



Figura 6. Máquina utilizada para colheita de laranjas utilizando varas/varões para retirada dos frutos.

Foto: Steven A. Sargent.

Várias hortaliças e folhosas com destino ao mercado fresco têm resistência suficiente para serem colhidas mecanicamente. Alguns exemplos incluem raízes e tubérculos como rabanete, cenoura e batata; e também algumas folhosas, como espinafre, em estágio inicial, conhecidas como “baby spinach”, Figuras 7 e 8.



Figura 7- Colheita mecânica de rabanete. Obs: a máquina separa a raiz da planta.

Vista frontal do equipamento.

Foto: Steven A. Sargent.



Figura 8- Colheita de espinafre em estágio inicial – baby spinach. Vista lateral do equipamento de colheita.

Foto: Steven A. Sargent.

3. Beneficiamento e classificação

O beneficiamento e classificação de frutas e hortaliças são etapas fundamentais, no sistema de produção de frutas e hortaliças, que podem ser realizadas de diferentes formas. De acordo com o produto a ser beneficiado, etapas podem ser adicionadas ou retiradas do fluxograma de funcionamento.

A limpeza dos frutos pode ser realizada utilizando água ou não. Algumas frutas e hortaliças são muito sensíveis ao contato com água, como o caqui e cebola, e não devem ser lavadas (FERREIRA, 2011). Todavia, para aquelas que aceitam a lavagem, esta pode ser realizada em campo, logo após a colheita, Figura 9. Outras como a batata, podem ou não ser lavadas, sendo que a lavagem pode minimizar o tempo de conservação do tubérculo, além do uso excessivo de água (FERREIRA; NETTO, 2007).



Figura 9. Uso de dois tanques de água sanitizada para lavagem e enxágue no campo.

Foto: Steven A. Sargent.

A classificação de muitas frutas e hortaliças pode ser realizada diretamente no campo. As razões para tanto são diversas, mas principalmente referem-se à sensibilidade do fruto ao manuseio. Um dos exemplos mais utilizados refere-se ao morango, Figura 10. Em geral a classificação é feita em campo, colocando-se o fruto diretamente em caixas a serem destinadas ao consumo. Esta classificação, apesar da diminuição na incidência no manuseio, pode não oferecer um processo de seleção e classificação eficiente. Desta forma, Ferreira et al. (2008) realizaram estudos em morangos indicando a sensibilidade dos frutos à força de compressão, realizada pela mão do colhedor (cultivar dependente), demonstrando maior incidência de injúria do que em frutos submetidos a impactos. Todavia, a ocorrência de danos físicos em frutos submetidos ao impacto em quedas pode aumentar em até 7 vezes o volume de injúria, quando se dobra a altura de queda.



Figura 10. Colheita manual, classificação e embalagem de morango em campo.
Foto: Steven A. Sargent.

As informações citadas auxiliam na tomada de decisões referente à escolha e determinação da forma mais adequada de beneficiamento e classificação. De forma geral, para a maioria das frutas e hortaliças, o beneficiamento e a classificação são realizados em unidades de beneficiamento. No projeto de uma planta beneficiadora, é fundamental que os aspectos higiênicos e de boas práticas sejam observados, Figura 11.



Figura 11. Local para limpeza e higienização das mãos em unidades de beneficiamento.
Foto: Steven A. Sargent.

Em geral, separam-se em área suja e limpa (FERREIRA, 2008), considerando-se área suja aquela onde o produto é recebido e inicialmente lavado ou escovado, e na sequência não ocorrerá mais sujidades externas, observando padrões de limpeza. Um fluxograma básico de beneficiamento de frutas e hortaliças, considerando as principais etapas, é mostrado na Figura 12: (1) recebimento; (2) seleção; (3) limpeza, incluindo lavagem e secagem; (4) aplicação de cera; (5) classificação; (6) embalagem; (7) resfriamento, que pode ocorrer antes e depois do resfriamento; (8) carregamento; (9) transporte; (10) consumidor. Todas essas etapas, descrição e principais aspectos estão descritos em Ferreira (2008, 2011), Ferreira e Ferrari (2008).

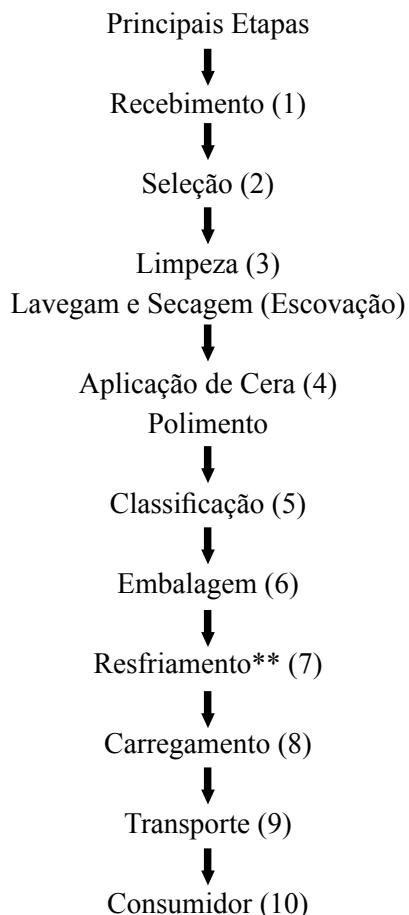


Figura 12. Fluxograma de funcionamento de uma unidade de beneficiamento de frutas e hortaliças. A etapa de resfriamento pode ocorrer antes ou depois da embalagem (FERREIRA, 2008).

Um grande desafio é como transferir o produto da caixa de campo para a linha de classificação. A descarga manual pode ser bem suave ou causar injúrias, de acordo com o funcionário, Figura 13.



Figura 13. Etapa de recebimento em linha de beneficiamento realizada manualmente.
Foto: Steven A. Sargent.

A introdução de uma esteira automática reduz a chance de causar danos, no mesmo tempo, reduzindo a mão de obra, Figura 14.



Figura 14. Etapa de recebimento realizada automaticamente em linhas de beneficiamento.
Foto: Steven A. Sargent.

O desenho da linha de classificação também é importante. Para minimizar a ocorrência de danos físicos, a linha deve ser em linha reta, com um mínimo de trocas de direção do produto. Os pontos de transferência entre componentes devem ser os mais planos possíveis para reduzir impactos. Na Figura 15 observa-se na linha de beneficiamento a etapa de lavagem.



Figura 15. Lavagem e enxágue de batatas na linha equipada com escovas giratórias em etapa anterior à secagem.

Foto: Steven A. Sargent.

3.1. Classificação

A classificação pode ser realizada de forma manual ou por meio de equipamentos. Estes podem ser definidos como sistema mecânico ou eletrônico (FERREIRA; FERRARI, 2008).

No sistema manual, trabalhadores são treinados de acordo com o padrão requerido para cada produto. O sistema manual é bastante eficiente, com refinamento na separação de cada classe. Contudo, o trabalho pode ser desgastante ao longo de sua jornada, uma vez que exige atenção contínua do classificador. O sistema mecânico caracteriza-se por princípios de separação por tamanho ou peso, os quais têm como princípio movimentos de fluxo com interação ao tamanho do fruto. Para tanto é comum a utilização de esteiras de lonas ou grades e taças (FERREIRA; FERRARI, 2008).

Por sua vez, o sistema eletrônico é baseado em câmeras e sensores que atuam em sistemas de visão computacional, principalmente para tamanho e cor (BROSNAN; SUN, 2002), que permitem a classificação com melhor eficiência (BLASCO; ALEIXOS; MOLTÓ, 2003). Segundo Brosnan e Sun (2002), a visão computacional refere-se à descrição de objetos por imagens adquiridas por um sensor e um computador com hardware e software dedicados, recebendo e interpretando imagens automaticamente. Um dos desafios é a detecção de defeitos externos. A utilização de câmeras multiespectrais, as quais adquirem imagens na faixa do visível e infravermelho, com específicos algoritmos, podem realizar esta tarefa de forma apropriada. A utilização de câmeras com outras faixas de leitura, do que RGB, podem incrementar a eficiência do sistema (ALEIXOS at al., 2002). Moreda et al. (2009) afirmam que, dependendo do sistema a ser utilizado, podem existir dúvidas em relação à eficiência de classificação realizada pelo eletrônico;

ou seja, dependendo da situação, o sistema mecânico pode realizar classificação tão ou com melhor eficiência que o eletrônico.

3.2. Classificação mecânica de frutos para pequenos produtores

Focados principalmente em servir grandes beneficiadoras, detecta-se no mercado nacional uma falta de equipamentos de classificação de frutas e hortaliças destinados a pequenos produtores. O classificador vertical compacto móvel de baixo custo a ser utilizado na classificação de frutas e hortaliças foi desenvolvido pela Embrapa Instrumentação, visando proporcionar melhor eficiência de classificação, com aumento da competitividade para pequenos produtores, Figura 16. O equipamento consiste de duas partes: Parte A, limpeza utilizando três grupos com três unidades cada de escovas de nylon, sendo duas escovas (1,00 m) em baixo e uma escova superior (0,82m), esta em helicóide; e parte B, classificação com um grupo de dois rolos de plástico (1,00m). A máquina possui 2,2 m altura e 1,6 m de comprimento. Ensaios comparando este sistema para incidência de impactos com o convencional indicaram que a classificação no equipamento compacto não afetou significativamente a qualidade. Este equipamento possui vantagens como a não utilização de água (CARMELO et al., 2015).



Figura 16. Classificador compacto vertical para frutas e hortaliças.
Foto: Luiza H. de M. Stalder.

4. Comentários e tendências

A colheita e o beneficiamento para frutas e hortaliças para mercado fresco ainda podem ser considerados um desafio, conforme apresentado neste capítulo, com vários avanços e modificações, com a melhoria da eficiência, em especial com a utilização de automação.

Uma tendência importante a ser ressaltada se refere ao desenvolvimento de novos sensores e bio-sensores, em especial para a colheita, mas também como beneficiamentos que podem contribuir para uma maior eficiência do sistema, como a identificação da firmeza de frutos, por meio de sensores embutidos

em luvas (AROCA et al., 2013); ou auxílio no reconhecimento de frutos por meio de câmeras em braços artificiais (FONT et al., 2014); e a detecção não destrutiva da qualidade do fruto. Trata-se de tecnologias promissoras, porém, ainda em fase inicial.

5. Conclusão

A colheita, beneficiamento e classificação de frutas e hortaliças, tanto para o mercado fresco, como para a indústria, necessitam de implementação de melhorias em todas as suas etapas.

Para a colheita, a tendência verificada é a substituição da mão de obra por sistemas automatizados, com a parcial ou total retirada da mão de obra da colheita. O beneficiamento e classificação contam com a aplicação de tecnologias e estão em fase mais avançada de automatização, contudo, direcionados principalmente para grandes produtores. Para o pequeno e médio produtor, ainda é identificado uma falta de equipamentos para atender este setor.

Referências

- AGRIANUAL. **Anuário da agricultura brasileira**. 21a ed. São Paulo: FNP Consultoria e Comércio, 2016. p 246-247.
- ALEIXOS, N.; BLASCO, J.; NAVARRÓN, F.; MOLTÓ, E. Multispectral inspection of citrus in real-time using machine vision and digital signal processors. **Computers and Electronics in Agriculture**. 2002. Disponível em: <[http://doi.org/10.1016/S0168-1699\(02\)00002-9](http://doi.org/10.1016/S0168-1699(02)00002-9)>. Acesso em: 15 maio 2017.
- AROCA, R. V.; GOMES, R. B.; DANTAS, R. R.; CALBO, A. G.; GONÇALVES, L. M. A wearable mobile sensor platform to assist fruit grading. **Sensors**. v.13, n. 5, p. 6109-6140, 2013. Doi:10.3390/s130506109.
- BAC, C. W.; VAN HENTEN, E. J.; HEMMING, J.; EDAN, Y. Harvesting Robots for High-value Crops: State-of-the-art Review and Challenges Ahead. **Journal of Field Robotics**. 2014. Disponível em: <<http://doi.org/10.1002/rob.21525>>. Acesso em: 18 jun. 2017.
- BLASCO, J.; ALEIXOS, N.; MOLTÓ, E. Machine vision system for automatic quality grading of fruit. **Biosystems Engineering**. 2003. Disponível em: <[http://doi.org/10.1016/S1537-5110\(03\)00088-6](http://doi.org/10.1016/S1537-5110(03)00088-6)>. Acesso em: 16 maio 2017.
- BRECHT, J. K; SARGENT, S. A.. Bell Pepper Bruising Increases with Lower Temperature and Higher Turgidity. **Florida State Hort. Soc.**, p. 256-259, 2011.
- BROSNAN, T.; SUN, D. W. Improving quality inspection of food products by computer vision - A review. **Journal of Food Engineering**. 2004. Disponível em: <[http://doi.org/10.1016/S0260-8774\(03\)00183-3](http://doi.org/10.1016/S0260-8774(03)00183-3)>. Acesso em: 26 jun. 2017.
- BROSNAN, T.; SUN, D. W. Inspection and grading of agricultural and food products by computer vision systems - A review. **Computers and Electronics in Agriculture**. 2002. Disponível em: <[http://doi.org/10.1016/S0168-1699\(02\)00101-1](http://doi.org/10.1016/S0168-1699(02)00101-1)>. Acesso em: 25 maio 2017.
- CALBO, A. G. Fisiologia dos danos mecânicos em frutas e hortaliças. In: FERREIRA, Marcos David. (Org.). **Colheita e beneficiamento de frutas e hortaliças**. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2008. p.129-144.
- CARMELO, L. G. P.; BECARO, A. A.; FERREIRA, M. D. ; CALBO, A. G.. Portable flow board for storage of fruits and vegetables in mini-chambers with controlled atmosphere. **Engenharia Agrícola** (Online), v. 35, p. 1105-1116, 2015.
- CASTRO-GARCIA, S.; CASTILLO-RUIZ, F. J.; JIMENEZ-JIMENEZ, F.; GIL-RIBES, J. A.; BLANCO-ROLDAN, G. L.. Suitability of spanish “manzanilla” table olive orchards for trunk shaker harvesting. **Biosystems Engineering**. 2015. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/j.biosystemeng.2014.11.012>>. Acesso em: 18 jun. 2017.
- CHITARRA MIF; CHITARRA, A. B. **Pós-colheita de frutas e hortaliças: fisiologia e manuseio**. 2a ed. Lavras: UFLA. 2005. p. 785.
- CONNOR, D. J.; GOMEZ-DEL-CAMPO, M.; ROUSSEAU, M. C.; SEARLES, P. S.. Structure, management and productivity of hedgerow olive orchards: A review. **Scientia Horticulturae**. 2014. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/j.scienta.2014.02.010>>. Acesso em: 14 maio 2017.

COSTA, S. E. A.; CAMAROTTO, J.A. An ergonomics approach to citrus harvest mechanization. **Work**, v. 41, p. 5027-5032, 2012.

DEBOLI, R.; CALVO, A.; PRETI, C.; INSERILLO, M. Design and test of a device for acceleration reproducibility of hand held olive harvesters. **International Journal of Industrial Ergonomics**. 2014. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/j.ergon.2014.05.007>>. Acesso em: 18 jun. 2017.

ERDOGAN, D.; GUNER, M.; DURSUN, E.; GEZER, I.. Mechanical Harvesting of Apricots. **Biosystems Engineering**, p. 19-28, 2003

FERREIRA, M. D. Beneficiamento de frutas e hortaliças. In: FERREIRA, Marcos David. (Org.). **Colheita e beneficiamento de frutas e hortaliças**. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2008. p. 47-59.

_____. Colheita, beneficiamento e classificação em frutas e hortaliças. In: FERREIRA, Marcos David. (Org.). **Tecnologias pós-colheita em frutas e hortaliças**. 1a ed. São Carlos: Embrapa Instrumentação, 2011. p. 99-115. v. 1,

FERREIRA, M. D; FERRARI, P. R. Classificação de frutas e hortaliças. In: FERREIRA, Marcos David. (Org.). **Colheita e beneficiamento de frutas e hortaliças**. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2008. p. 67-73.

FERREIRA, M. D; MAGALHÃES, P. G. Colheita. In: FERREIRA, Marcos David. (Org.). **Colheita e beneficiamento de frutas e hortaliças**. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2008. p. 13-22.

FERREIRA, M. D; NETTO, L. H. . Avaliação de processos nas linhas de beneficiamento e classificação de batatas. **Horticultura Brasileira** , v. 25,n.2, p. 279-285, 2007.

FERREIRA, M. D; SARGENT, S. A.; BRECHT, J. K.; CHANDLER, C. K.. Strawberry fruit resistance to simulated handling. **Scientia Agricola**, v. 65, n.5, p. 490-495, 2008.

FONT, D.; PALLEJÀ, T.; TRESANCHEZ, M., RUNCAN, D.; MORENO, J.; MARTÍNEZ, D.; PALACÍN, J. A proposal for automatic fruit harvesting by combining a low cost stereovision camera and a robotic arm. **Sensors**, p. 11557-11579, 2014.

KADER, A. A.. **Fruit maturity, ripening, and quality relationships**. Leuven, Belgium: Acta Horticulturae. International Society for Horticultural Science (ISHS), 1999. p. 203–208.

MIRANDA, M. ; SPRICIGO, P. C. ; FERREIRA, M. D. . Mechanical damage during harvest and loading affect orange postharvest quality. **Engenharia Agrícola (Online)**, v. 35, p. 154-162, 2015.

MITCHELL, F.; MAXIE, E.C.; GREATHE, A.S. **Handling strawberries for fresh market**. Davis: University of California, 1964. 16 p.

MORETTI, C. L.; MATTOS, M. L. Boas práticas agrícolas na pós-colheita de hortaliças. In: FERREIRA, Marcos David. (Org.). **Colheita e beneficiamento de frutas e hortaliças**. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2008. p. 107-116.

MOREDA, G. P.; ORTIZ-CAÑAVATE, J.; GARCÍA-RAMOS, F. J.; RUIZ-ALTISENT, M. Non-destructive technologies for fruit and vegetable size determination - A review. **Journal of Food Engineering**. 2009. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2008.11.004>>. Acesso em: 10 maio 2017.

PEZZI, F., CAPRARÀ, C. Mechanical grape harvesting: Investigation of the transmission of vibrations. **Biosystems Engineering**. 2009. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2009.04.002>>. Acesso em: 23 jun. 2017.

POLAT, R.; GEZER, I.; GUNER, M.; DURSUN, E.; ERDOGAN, D.; BILIM, H. C. Mechanical harvesting of pistachio nuts. **Journal of Food Engineering**, v. 79, p. 1131-1135, 2007.

PRUSSIA, S. E. Ergonomics of manual harvesting. **Applied Ergonomics**, v.16, p. 209-215, 1985.

ROKA, F.M.; HYMAN, B. R. Mechanical Harvesting of Sweet Oranges for Juice Processing. **Acta Horticulturae**, v. 965, p. 241-244, 2012.

SANDERS, K. F. Orange Harvesting Systems: Review. **Biosystems Engineering**, v. 90, p. 115-125, 2005.

SARIG, Y. Mechanical Harvesting of Fruit – Past Achievements, Current Status and Future Prospects. **Acta Horticulturae**, v. 965, p. 163-170, 2012.

Capítulo 3

Colheita de laranja, o negócio

André Luiz Vanucci da Silva

Willian Rafael Fernandes

Marcelo Edmundo Alves Martins

1. Introdução

A laranja é um alimento altamente presente na alimentação mundial na forma de fruta, sucos e outros derivados. Ela já passou por vários continentes e teve grandes mudanças genéticas e evolutivas. O fruto que conhecemos hoje em dia, a laranja doce, é resultado da seleção natural e de inserções e melhorias genéticas ao longo dos anos. Um dos primeiros registros da laranja é datado antes de 2.000 a.C., na China, pelo imperador chinês TaYu (reinado de 2.205 até 2.197 a.C.) no seu trabalho “Yu Kung” (Tributo de Yu), onde o seguinte trecho foi citado: “As cestas foram preenchidas com sedas ornamentais. O conjunto contém pequenas laranjas e toranjas” (WEBBER, , 1967). Atualmente se sabe que já existiam algumas árvores de laranja doce na China por muitos séculos antes de Cristo e já tinham atingido um estágio avançado de cultivo antes de chegar à civilização europeia.

A primeira espécie de fruta cítrica verificada na Europa foi a Cidra, nativa das regiões do Sudeste Asiático e da Índia. Esse registro foi mencionado cerca de 310 a.C. pelo filósofo da Grécia Antiga Teofrasto (372 até 287 a.C.), sucessor de Aristóteles. Por muitos anos essa foi a única fruta cítrica conhecida no continente. Depois de alguns séculos começaram a surgir outras espécies da família Rutaceae, gênero Citrus, citam-se, por exemplo, a laranja azeda, o limão e a laranja doce. Os registros de surgimento desta última espécie apontam para o ano de 1400 d.C. (WEBBER, 1967; XU; CHEN; RUAN, 2013).

Os frutos cítricos se difundiram pela África com as navegações árabes pelo Mar Mediterrâneo, entre os séculos XI e XIII; pelo Haiti, com as grandes navegações de Cristóvão Colombo, no século XV, e pelo Cabo, com os anglo-holandeses, em 1654. Os árabes tiveram papel importante na difusão dos citros no mundo. Os frutos foram levados para as Américas, na época dos descobrimentos do continente americano, onde o México teve a implantação em 1518; o Brasil, em 1540, a Flórida, em 1565, o Peru, em 1609, e o Texas, em 1890. Algumas variedades dos citros também foram levadas do Brasil para a Austrália, em 1769 (LOR, 2013).

O princípio da citricultura no Brasil ocorreu em meados de 1530, quando o governo imperial português decidiu efetivamente colonizar as terras brasileiras. A primeira variedade utilizada foi a laranja Bahia, cujas mudas eram trazidas da Espanha para que se pudesse criar um abastecimento de vitamina C, antídoto do escorbuto que dizimava grande parte das tripulações no período dos descobrimentos e da colonização da América Latina. Mais tarde, no século XX, começaram a surgir maiores regulamentações e técnicas para o cultivo da fruta cítrica em território brasileiro (BOTEON, 2008; WEBBER, 1967) Além disso, o Brasil esboçou a primeira classificação para a exportação de laranja, tornando-se um dos produtos mais importantes para exportação.

Durante muitos anos a citricultura ficou à mercê das variadas condições de cultivo de sementes, sem qualquer tipo de padronização para aprimoramento de aroma, cor e tamanho dos frutos. Além disso, não havia preocupação com relação ao surgimento e nem com a proliferação de doenças de frutos cítricos. Dessa forma, em meados do século XIX, depois das teorias de Mendel e Darwin, começaram a surgir as primeiras pesquisas científicas para o aprimoramento da laranja de forma a minimizar os impactos das variações climáticas e diminuir a possibilidade de propagação de doenças cítricas (GESTÃO NO CAMPO, 2016).

Nos dias de hoje a citricultura é resultado de um grande número de pesquisas de aprimoramento no cultivo. Os pomares de laranja mais produtivos estão concentrados predominantemente nas regiões de clima tropical e subtropical em países como Brasil, Estados Unidos, Espanha, países ao redor do Mar Mediterrâneo, México, China e África do Sul.

1.1. O negócio

Atualmente a laranja movimenta grande parte do setor de sucos e bebidas industrializados. De acordo com as estimativas do Citrus BR, o Brasil é responsável por 50% da produção mundial de suco de laranja, exportando 98% do que produz. Isso representa 85% de participação do País no mercado mundial (NEVES et al., 2010). Os tipos de sucos fabricados são o FCOJ (*Fruit Concentrate Orange Juice*, suco concentrado de laranja) e o NFC (*Not From Concentrate*, suco integral), sendo ambos negociados pelo mercado como commodities, ou seja, a bolsa de valores em conjunto com a dinâmica do mercado mundial determinam o valor de venda desses produtos.

Além do consumo da fruta in natura e da produção de sucos, outros ingredientes são produzidos a partir do processamento da laranja tais como o D'Limonene (terpeno cítrico), farelo de polpa cítrica, polpa congelada, óleo essencial e álcool. O termo “ingrediente” é empregado, pois os outros elementos produzidos a partir do processamento da fruta podem ser inseridos na fabricação de determinados produtos. O suco concentrado, por exemplo, sofre a adição de água, açúcares e polpa congelada para se produzir o conhecido suco de laranja com “gominhos”.

Além de os sucos integrais serem mais saborosos e frescos, eles oferecem mais benefícios à saúde em comparação às bebidas fabricadas a partir do suco concentrado. O suco integral é um alimento mais saudável, pois não sofre adição de açúcares no seu processo de fabricação e mantendo a integridade do produto. Sendo assim, ele é a opção preferencial do cliente final.

No gráfico da Figura 1, está representado o cenário das exportações brasileiras de sucos em toneladas de FCOJ nos últimos quinze anos.

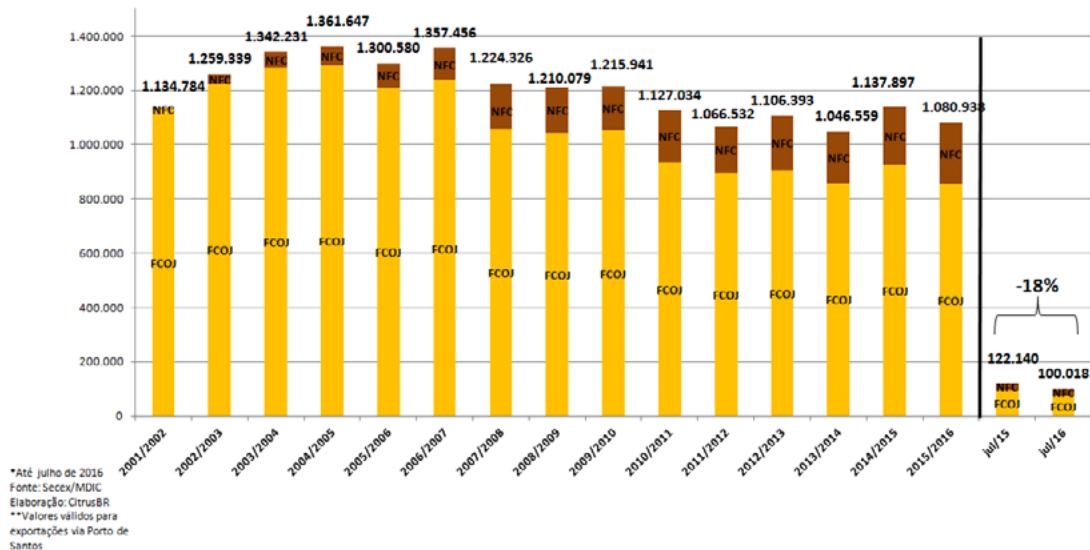


Figura 1. Exportações brasileiras de suco de laranja no mundo em toneladas de FCOJ.

Fonte: CITRUS BR (2016)

Nota-se um acréscimo acentuado das exportações de NFC nos últimos anos. Isso ocorre devido ao cliente final notar pouca diferença entre o preço do suco integral e o preço dos néctares, produzido a partir do FCOJ. Esse fenômeno pode ser explicado pelo Preço Relativo entre esses dois produtos, como representado pela equação a seguir:

$$P_R = \frac{P_{Nectar}}{P_{Integral}}$$

O preço relativo P_R é uma grandeza adimensional utilizada em Microeconomia que pode ser expressa pela razão entre dois preços de produtos similares disponíveis no mercado. Nesse caso, o preço do suco integral $P_{Integral}$ e o preço do néctar, $P_{Néctar}$. Se o preço do numerador da equação cresce, a busca pelo produto do denominador tende a aumentar. Se, por outro lado, o preço do denominador aumenta, a busca pelo produto do numerador se torna maior (DIGITAL ECONOMIST, 2016).

O custo total de qualquer produto final é ditado pelo custo de produção e pelos custos variáveis, o que inclui especialmente os valores de transporte (navios e caminhões com contêineres no caso do suco). Dessa forma, supondo que os custos fixos sejam de R\$ 2,00 para fabricar NFC e de R\$ 1,00 para fabricar FCOJ e o custo variável de ambos seja de R\$ 1,00, por exemplo, temos que o custo total para produzir e transportar esses produtos é de R\$ 3,00 e R\$ 2,00, respectivamente. Assim, o preço relativo é representado pela seguinte relação:

$$P_R = \frac{R\$ 2,00}{R\$ 3,00} \approx 0,67$$

Nos últimos anos, o custo do setor logístico tem sido significativamente maior tanto para o NFC quanto para o FCOJ. Com o aumento do barril de petróleo, nota-se um aumento significativo nas operações de logística. Ainda no exemplo dos sucos de laranja, se supormos um valor maior nos custos variáveis de R\$ 3,00, o novo preço relativo entre o suco integral e o néctar é dado por:

$$P_R = \frac{R\$ 4,00}{R\$ 5,00} = 0,80$$

Portanto, à medida que os custos variáveis aumentam, o consumidor final tende a optar pelos sucos integrais devido à pouca diferença entre os dois produtos. Por outro lado, as companhias acabam modificando e aumentando seus parques industriais para atender a demanda de sucos integrais. Esse fator também acarreta no aumento de demanda e, portanto, na diminuição do preço do produto final.

2. Colheita de laranja

A colheita de laranja é o processo no qual o fruto é separado da sua árvore de origem e transportado para outro local, fora da fazenda, sendo que este trabalho deve ser feito quando a laranja atinge o período de amadurecimento adequado para a fabricação de um determinado produto. O amadurecimento do fruto deve ser acompanhado ao longo da safra de forma a destiná-lo ao mercado (fruta in natura) ou para a indústria (fabricação de suco concentrado ou integral).

De acordo com a Companhia de Entrepósitos e Armazéns Gerais de São Paulo (CEAGESP), a família Rutáceae do gênero Citrus, Laranja Doce, é composta pelos espécimes (variedades) Pêra Rio, Natal, Valência, Hamlin, Bahia, Westin, Rubi, Folha Murcha, Seleta e Lima. Entre essas variedades de laranjas comerciais, a Pêra Rio é a mais utilizada para consumo in natura e para a produção de sucos, pois possui sabor mais adocicado e menos ácido comparado-a com outros tipos de espécimes (CEAGESP, 2015; HELLMEISTER, 2012).

Para qualificar a laranja, existem as variáveis °Brix, que quantifica o teor de sólidos solúveis totais, a acidez titulável AT e o índice de maturidade - ratio (do inglês, “razão”, popularmente chamado de “recho”), que é a razão entre os açúcares e a acidez (FIGUEIRA et al., 2010; NETO, 2008). As indústrias de suco de laranja devem fazer frequentemente o controle da colheita para que o suco seja produzido com qualidade, mantendo essas variáveis dentro de padrões desejados. Na Figura 2 estão mostradas laranjas com diferentes qualidades.



Laranja que pode ser destinada ao mercado e à indústria. Sua coloração é amarela viva, o ratio é alto e a fruta não é cristalizada.

Fruto com coloração escura e casca rugosa. Mesmo tendo aspecto disforme, esta fruta pode ter valores altos de ratio, podendo ser utilizada para produzir sucos.

Fruta fora de época, pequena e verde. Este fruto deve ser colhido em safras posteriores, permitindo que a fruta ainda amadureça.

Fruto infectado pelo “bicho furão”. É expressamente proibido fazer o seu colhimento

Figura 2. Diferentes qualidades de frutos e suas respectivas destinações. A variedade mais vendida para o mercado é a Pera Rio devido aos seus altos índices de ratio e a sua aparência
Autor: Edvan Rodrigues dos Santos.

O fruto destinado ao mercado deve obedecer tanto aos critérios de aparência, com casca lisa, brilhante, cor amarela viva e diâmetro equatorial médio entre 70 e 90 mm, como a altos valores de ratio, tipicamente acima de 10 (PORTARIA nº 125). Além disso, o interior da laranja não deve estar cristalizado como mostrado na Figura 3. Para realizar a colheita neste padrão, os colhedores são orientados a colher a melhor fruta da planta.

A laranja destinada à fabricação de sucos requer apenas especificações de °Brix e ratio. Como a fruta é processada para produzir outros ingredientes, os critérios de aparência dos frutos não são exigidos das equipes de colheita no campo.



Laranja não cristalizada, modelo ideal para venda no mercado e para fabricação de sucos.

Laranja cristalizada. Esse fruto não é destinado ao mercado. No entanto, pode ser utilizado para fabricação de outros ingredientes.

Figura 3. Corte transversal de laranja não cristalizada e cristalizada.
Autor: Marcelo Edmundo Alves Martins.

A safra de laranja começa em meados de maio e termina em fevereiro do ano seguinte, sendo que durante esse período são colhidas laranjas de três floradas: precoce (Westin, Rubi e Hamlin), meia estação (Pêra Rio) e tardia (Valênci, Natal e Folha Murcha). A variedade Pêra-Rio, por exemplo, tem sua primeira florada em julho e termina seu ciclo de colheita na terceira florada em novembro. Em anos quando existe grande regime de chuvas, é possível haver mais de três floradas surgindo o fruto conhecido como “laranja maluca”, podendo ser colhida a partir de dezembro (CEAGESP, 2015). Esse fenômeno aconteceu na safra

2015/2016 devido às chuvas anômalas ocorridas no Estado de São Paulo no final do ano de 2015. Na Figura 4 está mostrada uma laranjeira onde existem frutos de diferentes floradas.



Figura 4. Planta de uma laranjeira em uma fazenda do Estado de São Paulo mostrando diferentes floradas na mesma árvore.

Autor: José Valdecir Gonçalves.

2.1. Colheita manual

Os colhedores de laranja são contratados antes do início da safra por um líder de turma (ou empateiro) constituída por cerca de 45 empregados. O líder fica responsável por um ônibus, assim ele realiza o transporte dos colhedores desde suas moradias até as fazendas onde a colheita será realizada.

Existem instrumentos de trabalho que são utilizados para mensurar e armazenar as laranjas colhidas. São eles:

- Bag ou sacolão: recipiente produzido a partir de um polímero altamente resistente com volume de aproximadamente $1,0 \text{ m}^3$ e capacidade máxima de 600 kg de laranjas. Durante a colheita, todas as laranjas são depositadas neste reservatório.
- Sacolinha ou caixinha: cada colhedor possui uma. Serve para alocar as laranjas imediatamente após a colheita. A sua capacidade é de 27,2 kg de laranjas. A produtividade dos colhedores é medida em caixinhas por dia (cxs/dia).
- Caixa-peso: corresponde a 40,2 kg de laranja. É uma unidade de medida utilizada para avaliar produtividade de colhedores e para medir uma quantia qualquer de laranja.

O pagamento dos colhedores é calculado com base na produtividade individual, recebendo pela quantidade de laranja colhida diariamente. A quantidade a ser paga pela sacolinha é negociada anualmente entre o sindicato dos trabalhadores rurais e as empresas que contratam os colhedores de laranja.

O trabalho de colheita deve ser pré-programado com antecedência com o objetivo de dimensionar as equipes nas regiões de colheita das fazendas de forma adequada. Outro ponto importante é orientar os colhedores a colherem a variedade e qualidade de laranja ideal para a fabricação de um determinado produto. Se é desejado produzir um produto FCOJ, por exemplo, geralmente não existem critérios com relação ao °Brix, ao *ratio* nem com a coloração do fruto. Assim as equipes são orientadas a colher o fruto de primeira e talvez de segunda floradas. Por outro lado, se é desejado fazer NFC em que se exigem altos

valores de *ratio*, as equipes são instruídas a colher apenas laranjas de primeira florada, mais amadurecidas e adocicadas. É um trabalho que envolve planejamento estratégico de pessoas.

De acordo com a Norma Regulamentadora 31 (NR-31), a colheita deve ser feita obedecendo a regras de segurança individual e coletiva. Assim as empresas que contratam colhedores devem garantir o exame médico admissional de trabalho, fornecer os equipamentos de proteção individual (EPI) tais como óculos de proteção, perneiras, luvas, bonés e botinas, assegurar os horários de pausa para refeições e de descanso, além de fornecer áreas de vivência específicas para a realização das alimentações e banheiros (fixos ou móveis). Geralmente essas áreas de vivência são adaptadas nos ônibus de transporte dos empregados. Na Figura 5 são mostrados alguns desses itens obrigatórios.

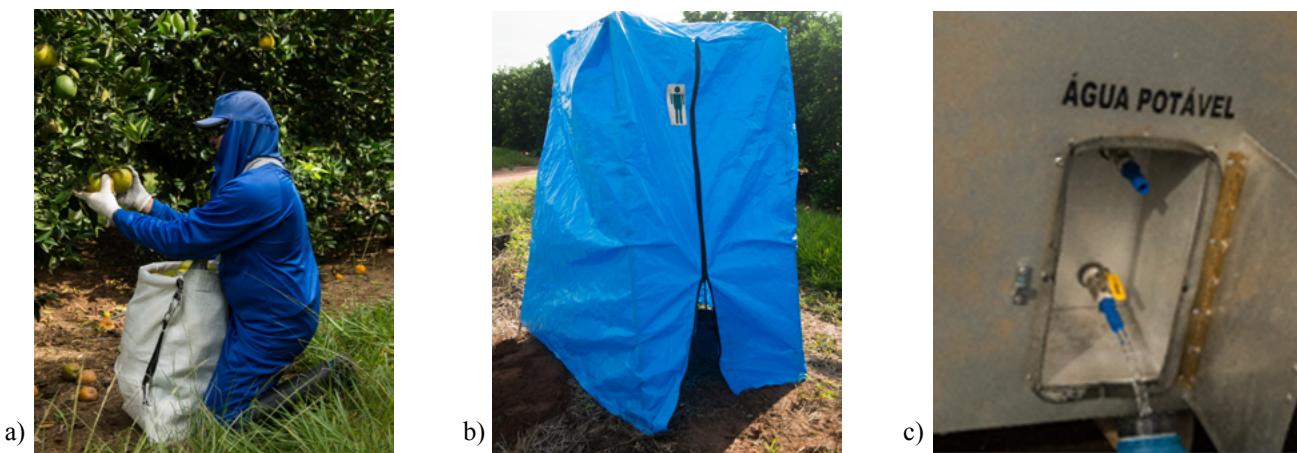


Figura 5. Itens para a realização de colheita: a) colhedor usando a sacolinha, b) banheiro móvel masculino; e c) água potável disponível no ônibus dos colhedores.

Autor: Edvan Rodrigues dos Santos.

Outra ferramenta de trabalho utilizada na colheita de laranja são as escadas. A recomendação é que os colhedores façam a inspeção delas antes de utilizá-las no trabalho para verificar se existem defeitos, evitando uma possível queda, Figura 6. Devido ao grande consumo de energia corporal causado pela movimentação no pomar e pelo carregamento das escadas, atualmente são fornecidos suplementos hidroeletrolíticos para os colhedores, comumente chamado de “sorinho”. O objetivo desse produto é repor os sais minerais essenciais para o funcionamento do corpo que são perdidos durante o dia.



Figura 6. Itens para a realização de colheita: a) colhedor usando a sacolinha, b) banheiro móvel masculino; e c) água potável disponível no ônibus dos colhedores.

Autor: Edvan Rodrigues dos Santos.

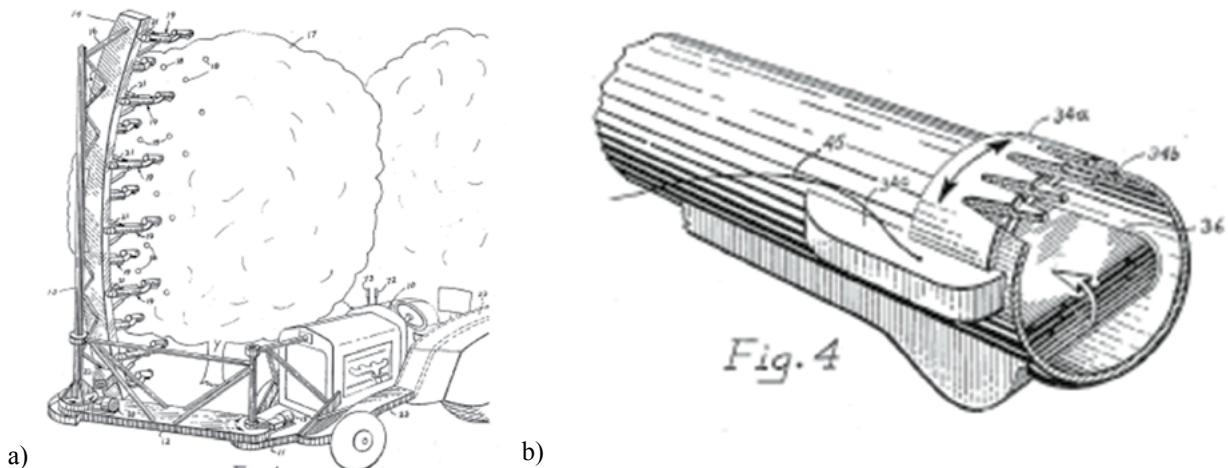
A colheita manual já passou por grandes modificações desde suas origens. Existe um trabalho constante para atender às legislações trabalhistas e normas de segurança de forma a assegurar a qualidade de vida dos colhedores. É dever das empresas que contratam esses empregados assegurarem que eles recebam equipamentos de proteção individuais adequados, ferramentas de trabalho de qualidade e treinamentos de segurança frequentes.

2.2. Mecanização da colheita

A adoção de equipamentos e máquinas mecanizadas de suporte representa um grande avanço para a colheita de laranja, diminuindo os custos com mão de obra e aumentando a produtividade. Além disso, esses aparelhos tecnológicos podem representar o aumento da qualidade de vida dos colhedores e minimizar os problemas com a crescente escassez de mão de obra para o trabalho de colheita.

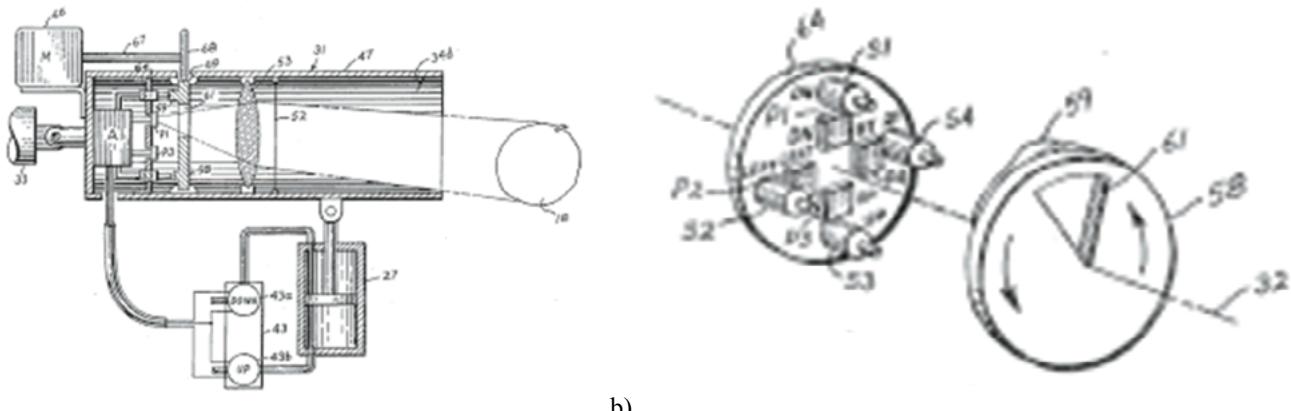
Essas tecnologias podem ser divididas em mecanizadas (ou automáticas) e semi-mecanizadas. No primeiro caso, grande parte do processo de colheita, desde a retirada do fruto da árvore até a alocação dele em reservatórios (bags, por exemplo) é feito automaticamente, sem intervenção humana. Por outro lado, as técnicas de colheitas semimecanizadas dão apoio aos colhedores por uma maior capacidade de movimentação no pomar, minimizando ou anulando o uso de escadas e de sacolinhas.

Nos bancos de patentes nacionais e internacionais existem tecnologias de apoio à colheita de frutas que datam desde o início do século XIX. No entanto, com a evolução dos anos, nota-se que os inventores tendem a adotar as tecnologias semimecanizadas para colhimento de frutas, ressaltando alguns pontos negativos das máquinas completamente automatizadas para este tipo de trabalho. A primeira tecnologia apresentada neste capítulo é uma máquina mecanizada para colheita de frutas em árvores, constituída por um conjunto de braços colhedores. A invenção foi publicada em 1965 e está exposta na Figura 7.



Fonte: Adaptado de Hurst (1965).

De acordo com o seu inventor HURST (1965), esta máquina seria capaz de distinguir a maturação do fruto na árvore através de um circuito identificador de cores, diferenciando as laranjas da planta através do espectro eletromagnético. A luz dos frutos é direcionada até os fotosensores P1, P2, P3 e P4 por meio de um filtro de cores 52, Figura 8. Caso a cor da fruta indique a maturação desejada, o fruto é cortado pela estrutura 34, colhido pela esteira 36 e levado ao espaço delimitado pelo tubo 14, um reservatório.



Fonte: Adaptado de Hurst (1965).

Apesar do grande avanço tecnológico que esta máquina automática pôde representar na época, sua estrutura é composta por muitos atuadores mecânicos, podendo apresentar muitos problemas durante a sua operação. Outro ponto negativo é que algumas variedades de frutas com casca no espectro perto do verde poderiam não ser colhidas, mesmo apresentando período de maturação adequado ou até mesmo serem confundidas com frutos não amadurecidos.

A seguir, Figura 9, é apresentada uma segunda estrutura de colheita datada do ano de 1998.

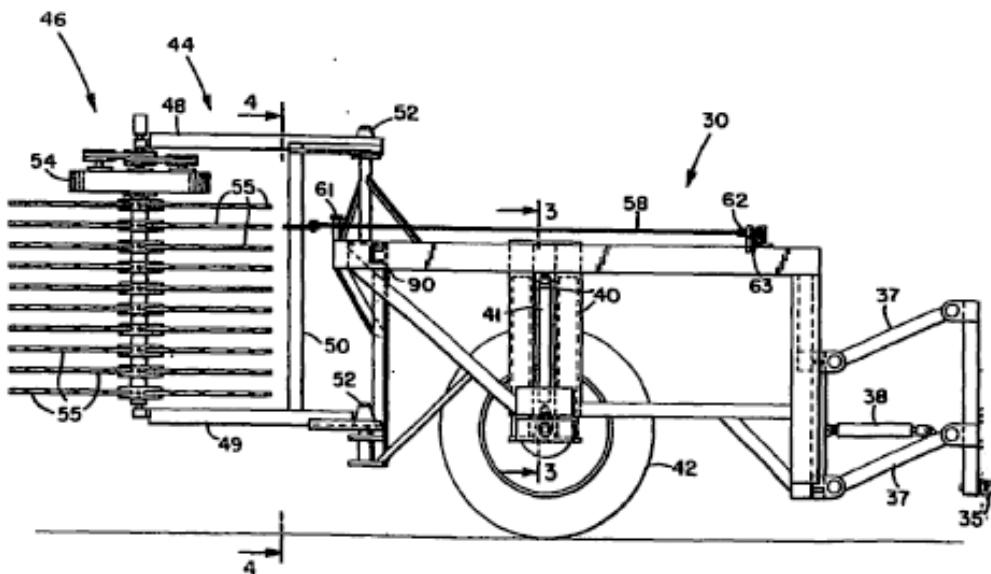


Figura 9. Máquina semimecanizada para colheita de frutas em árvores e arbustos
Fonte: Adaptado de Scott (1998).

Essa invenção faz uso de uma escova vertical que realiza movimentos rotativos que em contato com as árvores, faz com que os frutos sejam derriçados (caem no chão) e colhidos posteriormente por colhedores. O aspecto negativo dessa máquina é que a colheita não é seletiva, ou seja, os frutos derriçados podem ser do mesmo tamanho, mas não estarem no mesmo período de maturação. Dessa forma, laranjas de floradas distintas podem ser colhidas, impactando diretamente na qualidade do serviço.

A última tecnologia apresentada é uma colhedora semimecanizada de frutos constituída por pequenas esteiras que transportam o fruto colhido por um colhedor e levado até um corredor de transporte central 14, como mostrado na Figura 10. Neste caso, a seleção de frutas é feita pelos colhedores, evitando o carregamento de laranjas não amadurecidas.

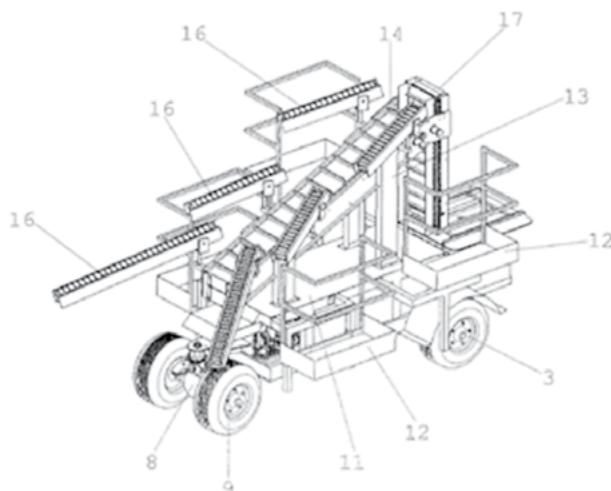


Figura 10. Colhedora de frutos semimecanizada (MOURA, 2015).

Além de aumentarem a produtividade da equipe de colheita, estes implementos agrícolas e outras plataformas de auxílio à colheita impactam positivamente na qualidade de vida dos colhedores de laranja. De acordo com os estudos de COSTA, (2013), quando plataformas de apoio à colheita são utilizadas durante o trabalho, existe um ganho real de produtividade por dia de trabalho, menor gasto energético se comparado com a colheita manual e os riscos de queda, especialmente de escadas, são minimizados ou nulos.

A partir do exposto anteriormente, pode-se concluir que as máquinas automáticas que não necessitam de intervenção humana para efetuar o trabalho de colheita podem representar ganhos expressivos na produtividade, no entanto, alerta-se para o fato de que a qualidade do fruto colhido pode ser baixa. Por outro lado, quando há intervenção humana nesse processo, ou seja, quando plataformas de apoio à colheita de laranja são utilizadas, as frutas são melhores selecionadas, mantendo o padrão de qualidade.

2.3. Movimentação interna nas fazendas

Existe uma complexa logística desde o colhimento da laranja até as fábricas onde elas são processadas para a produção de sucos. Após as frutas serem colhidas e depositadas nos bags, estes são içados por gruas e as frutas são despejadas em caminhões carregadores. Quando estes atingem a carga desejada, transportam-na até os bins de colheita (local de armazenagem temporária de laranjas) onde são estocadas até que uma segunda carreta realize seu carregamento e transporte para as fábricas, como mostrado na Figura 11.



Figura 11. Diagrama esquemático da logística das frutas, desde as fazendas até as fábricas de processamento: a) bags enfileirados para serem despejados em caminhões (Autor: Willian Rafael Fernandes); b) carregamento de caminhões sendo efetuado por uma grua (Autor: Willian Rafael Fernandes); c) bin de colheita, onde a laranja é armazenada (Autor: André Luiz Vanucci da Silva); d) chegada da fruta à fábrica (Disponível em:<<http://www.citrosuco.com.br/pt/fabrica.php#descarga>>)

A partir do momento em que as frutas são depositadas nos bags, não há mais contato entre pessoas e laranjas até que cheguem ao cliente final, ou seja, o processo de produção de sucos é feito totalmente por máquinas.

2.4. Manejo fitossanitário

O objetivo das operações de manejo fitossanitário nas fazendas é evitar a entrada de patógenos causadores de doenças no pomar, transportados pelo homem por roupas e veículos. Antes de pessoas e veículos entrarem nesses locais, devem passar pelo processo de desinfestação na portaria. A seguir, Figura 12, encontra-se o procedimento de desinfestação das mãos e do ônibus, onde é utilizado uma solução capaz de minimizar a quantidade de agentes patogênicos:



Figura 12. Procedimento de desinfestação na entrada das fazendas: a) desinfestação das mãos; b) higienização de ônibus.

Autor: Edvan Rodrigues dos Santos.

Ao chegar às fazendas, os motoristas devem descer dos ônibus, liberando-os para fazer a desinfestação. Assim o profissional responsável pelo procedimento deve lavar o veículo interna e externamente, retirando todo o barro existente e, logo após, aplicar a solução desinfestante. Durante este procedimento, também é feita a verificação da existência de frutos cítricos dentro do ônibus. Ao final da inspeção, o motorista encaminha o ônibus para dentro da fazenda, passando pelo rodolúvio, como mostrado na Figura 12.

Os utilizados na colheita tais como escadas, bags e sacolinhas, também devem passar pelo processo de desinfestação. Esse procedimento deve ser usado tanto na entrada das fazendas como durante a movimentação dos trabalhadores no pomar, no caso de uma troca entre lotes de plantação, por exemplo.

3. Conclusão

Apesar das dúvidas com relação à origem exata da laranja, a literatura mostra que a fruta pode ter suas origens nas regiões da Ásia e Índia. Ao longo dos anos, na época dos descobrimentos dos continentes e das viagens em busca de novas terras, a fruta foi levada para outros lugares do mundo, em particular ao Brasil. Atualmente, a laranja é um dos alimentos mais presentes na alimentação diária das pessoas tanto in natura como na forma de suco concentrado ou integral.

Foram apresentadas três formas para a remoção da fruta da árvore, são elas a colheita manual, mecanizada e semimecanizada. A colheita manual é um processo feito totalmente por pessoas (colhedores) e, apesar de apresentar um gasto de energia maior se comparado aos demais processos, a qualidade do fruto colhido é maior. A colheita completamente mecanizada tende a apresentar resultados pouco satisfatórios, haja vista que o fruto colhido pode ser de mais de uma florada. Por fim, a colheita semimecanizada é uma junção entre máquinas e pessoas, necessitando de colhedores para o trabalho. Este último modo pode apresentar ganhos satisfatórios de produtividade e de qualidade de colheita.

O processo de transporte da laranja das fazendas até as indústrias onde elas serão processadas requer uma precisa gestão. As laranjas são colhidas nos pomares e depois alocadas em bags. A partir desta etapa, todo o processo é feito por máquinas (tratores, caminhões e bins). Se qualquer parte desse ciclo for prejudicada, as demais etapas também podem ser afetadas.

Referências

- BOTEON, M. Cadeia Agroindustrial de Citros. **CEPEA**, ESALQ, USP. 2008. Disponível em: <http://www.cepea.esalq.usp.br/citros/cadeia_citros.pdf>. Acesso em: 02 set. 2016.
- CEAGESP. Citros de mês – normas de classificação. **Programa brasileiro para modernização da horticultura**. 2015. Disponível em: <<http://www.ceagesp.gov.br/wp-content/uploads/2015/07/citros.pdf>>. Acesso em: 06 set. 2016.
- CITRUS BR. Exportações totais de suco de laranja em toneladas de FCOJ Equivalente e milhares de US\$ FOB - Mundo. **CitrusBR**. 2016. Disponível em: <http://www.citrusbr.com/download/Relatorio_julho_2016_anosafra_2.pdf>. Acesso em: 14 set. 2016.
- COSTA, S. E. A. **Análise ergonômica do trabalho do trabalho de colheita de citros:** comparativo dos métodos de colheita manual e semimecanizado. 2013. Dissertação (Mestrado) - UFSCar, São Carlos, 2013. p. 73-94.
- DIGITAL ECONOMIST. **The role of relative prices in market-based economies**. Disponível em:<http://www.digitaleconomist.org/rp_4010.html>. Acesso em: 14 set. 2016.
- FIGUEIRA, R.; NOGUEIRA, A. M. P.; FILHO, W. G. V.; DUCATTI, C.; QUEIROZ, É. C.; PEREIRA, A. G. S.. Análise Físico-Química e legalidade em bebidas de laranja. **Alimentos e Nutrição**. UNESP, Araraquara, p. 267-272, 2010. Disponível em: <<http://serv-bib.fcfar.unesp.br/seer/index.php/alimentos/article/viewFile/1041/a13v21n2.pdf>>. Acesso em: 05 set. 2016.
- GESTÃO NO CAMPO. A trajetória da laranja no Mundo. **Gestão no Campo**. Disponível em: <<http://www.gestaonocampo.com.br/biblioteca/a-trajetoria-da-laranja-pelo-mundo/>>. Acesso em: 02 set. 2016.
- HELLMEISTER, C. F. L. P. Boas práticas de fabricação (bpf) aplicadas nas etapas de beneficiamento de um packing-house de laranjas: estudo de caso. **Unesp**, Botucatu, p. 3-23, 2012. Disponível em: <<http://www.pg.fca.unesp.br/Teses/PDFs/Arq0792.pdf>>. Acesso em: 06 set. 2016.
- HURST, J. W. **Automaticfruitpickingmachine**. United States Patent, US3200575 A, 17 de agosto de 1965.
- LOR, A. G. **Organización de la diversidad genética de los cítricos**. 2013. Mestrado (Dissertação). Universitat Politècnica de València, Valencia, Espanha, 2013. p. 1-31.
- MOURA, C. F. A. **Disposição introduzida em máquina colheitadeira de frutas semiautomatizada**. Instituto Nacional de Propriedade Intelectual, BR 202014010072-0 U2, 22 de dezembro de 2015.
- NETO, R. S. L. Por Dentro da Laranja – O que temos em uma caixa de laranja? **Agrofit**, 2008. Disponível em: <http://www.agrofit.com.br/portal/index.php?view=article&catid=40%3Aoutros&id=136%3Apor-dentro-da-laranja&option=com_content&Itemid=18>. Acesso em: 05 set. 2016.
- NEVES, M. F.; TROMBIN, V. G.; MILAN, P.; LOPES, F.F.; CRESSONI, F.; KALAKI, R. O retrato da citricultura brasileira. **CitrusBR**. 2010. Disponível em: <http://www.citrusbr.com/download/Retrato_Citricultura_Brasileira_MarcosFava.pdf>. Acesso em: 14 set. 2016.
- PORTARIA N° 125. **Normas de identidade, qualidade, embalagem e apresentação da laranja para consumo in natura**. Ministério de Estado da Agricultura, 1981.

SCOTT, P. S. Máquina para colheita de frutas em árvores e arbustos e métodos para colher frutas de plantas. Instituto Nacional de Propriedade Intelectual, PI 9604404-7 A, 16 de junho de 1998.

WEBBER, H. J. History and Developmen to of the Citrus Industry. University of California Press, 1967. p. 1-39.

XU, Q.; CHEN, L.L; RUAN, X. (Ed). The draft genomeofsweetorange (*Citrus sinensis*). **Nature America.** 2013. Disponível em: <<http://www.nature.com/ng/journal/v45/n1/pdf/ng.2472.pdf>>. Acesso em: 31 ago. 2016.

Parte 2. Desafios e Tendências do Setor: Clima, Mercado & Consumidor

Capítulo 1

Desafios da produção de frutas e hortaliças frente aos extremos climáticos - Estudo de caso da citricultura paulista

Silvio Crestana

Milene M. Foschini

Marcos D. Ferreira

1. Introdução

Extremos climáticos sempre existiram, porém a frequência e intensidade têm aumentado (SILVA DIAS, 2014) e trazem impactos à sociedade e agricultura (ÁVILA et al., 2011; EASTERLING; EVANS; GROISMAN, 1999; KATZ; BROWN, 1992). Um exemplo recente foi o da região Sudeste, em 2014, onde muitas localidades tiveram de 20 a 30% da quantidade de chuvas da média histórica para os meses de dezembro, janeiro e fevereiro. Por sua vez, no mesmo período, outras regiões, como a região Norte do País, chuvas intensas foram registradas (SILVA DIAS, 2014), como também em anos distintos períodos de seca intensa têm sido observados na região Amazônica, como as secas de 2005 e 2010 (DE OLIVEIRA SERRÃO et al., 2015). Em outras regiões do mundo, situações distintas das registradas anteriormente ocorreram, como inundações na Inglaterra, nevadas nos Estados Unidos, e altas temperaturas no Sudeste da Rússia (SILVA DIAS, 2014). Exemplos e situações de extremo podem ser inúmeras e, como foi mencionado, afetam a sociedade, mas também de forma direta a agricultura (DE CARVALHO et al., 2013). Plantas possuem ciclos de produção relacionados diretamente à temperatura e pluviosidade, com influência na quantidade e na qualidade do produto a ser ofertado. Mudanças climáticas, com a presença de extremos, podem modificar a qualidade dos grãos e frutos. Baixas pluviosidades no período de formação de frutos aliadas a altas temperaturas, podem ocasionar frutos pequenos, de menor valor comercial, interferindo também no volume de produção. E mesmo o inverso, chuvas torrenciais localizadas em períodos curtos, acabam não suprindo a necessidade da planta nas diferentes fases. Extremos de temperatura podem afetar a qualidade do fruto, tanto em laranja, como em outros frutos, coloração amarelada em frutos de tomate, perdendo o valor comercial, em especial aqueles destinados à indústria, ou mesmo causando a paralisação da fisiologia da planta em situações extremas de temperatura.

O clima está mudando, todavia, quando se avalia a média de temperaturas, que vêm aumentando, os extremos não ficam evidentes, e os efeitos e consequências desses, na agricultura. Por sua vez, a cada dia novos extremos, negativos e positivos, de temperatura e pluviosidade são registrados.

A citricultura tem uma elevada importância para o agronegócio brasileiro, em especial para o mercado externo, em que somos os maiores exportadores de suco. A cultura de laranja é perene, com a utilização de variedades conhecidas, com muitos anos de cultivo, e concentrada, principalmente, no Estado de São Paulo. Da florada até a colheita, o fruto de laranja permanece na árvore, por 9 a 12 meses, e assim fica sujeito às alterações e mudanças do clima que irão afetar não somente o volume de produção, mas a qualidade do fruto. Um dos aspectos fundamentais na produção da laranja e consequente do suco, relaciona-se ao teor de sólidos solúveis, °Brix, o qual influenciará na qualidade do suco, rendimento da indústria, etc. Os sucos comercializados são de dois tipos: FCOJ (*Fruit Concentrate Orange Juice*, suco concentrado de laranja) e NFC (*Not From Concentrate*, suco integral). Este último tem mostrado um aumento crescente nas exportações nos últimos anos (FERNANDES; MARTINS; SILVA, 2017). Assim, aumentando ainda mais a dependência com a concentração do teor de sólidos solúveis encontrados no suco natural.

Dessa forma, o objetivo deste capítulo é realizar uma avaliação dos eventos climáticos extremos ocorridos nos últimos anos e relacioná-los a aspectos que possam afetar a produção brasileira, com foco em especial na citricultura.

2. Extremos climáticos

Katz e Brown (1992) relatam que extremos climáticos são um excelente parâmetro para verificar se o clima está alterando, baseando-se na teoria estatística do extremo, pela qual demonstra que a frequência desses eventos é relativamente mais dependente de qualquer mudança na variabilidade do que na média. Eventos extremos são caracterizados como aqueles que excedem um limite já estabelecido para os parâmetros climáticos. Desta forma, a sensitividade é maior, quanto mais extremo for o evento climático. Os

autores indicam que avaliações climáticas devem ser realizadas baseadas na detecção da variabilidade climática, não somente envolvendo médias; e que extremos climáticos impactam sociedade e agricultura. Estudos relativos à avaliação dos extremos climáticos na sociedade já vêm sendo realizados há certo tempo (DIFFENBAUGH et al., 2005; EASTERLING; EVANS; GROISMAN, 1999; PALMER; RÄISÄNEN, 2002). Easterling, Evans e Groisman (1999) indicavam a conexão dos extremos climáticos com o aquecimento global, e que estudos deveriam se intensificar. Naquela ocasião do estudo, algumas regiões já demonstravam maiores alterações que outras. Palmer e Räisänen (2002) relatam em 2002 modelo para avaliar extremos climáticos. Diffenbaugh et al. (2005) descrevem que em função do efeito estufa, relacionado às mudanças climáticas, os extremos climáticos, referentes à temperatura e pluviosidade serão cada vez mais comuns. No caso foi analisado como objeto de estudo os Estados Unidos da América.

Liu e Allan (2013) reportam que a temperatura provavelmente aumenta em todos os lugares, mas os padrões de precipitação diferem largamente por região. Espera-se que as regiões áridas já se tornem mais secas, enquanto se espera que as regiões úmidas se tornem mais úmidas e que eventos extremos de precipitação ocorram mais frequentemente em todo o mundo. Damatta et al. (2010) relatam que o aumento na concentração de CO₂ pode até ser benéfico ao crescimento das plantas, todavia, os aumentos de temperatura e mudanças na pluviosidade podem ser danosas. De Carvalho et al. (2013), em análise do aumento do período de seca, em regiões brasileiras (Centro-oeste, Sudeste e Sul), observaram um aumento da incidência em períodos de seca na região Centro-Oeste e uma maior vulnerabilidade da região Sudeste, o que pode afetar a produção agrícola.

Em complemento a esta análise, uma das mais severas secas que a região Sudeste passou recentemente, iniciou-se no final de 2013 e continuou até 2015, em especial na região metropolitana de São Paulo, onde os principais reservatórios de água chegaram a 5% da sua capacidade de armazenamento. A redução nas chuvas, em 20-30% no período de três anos, esteve associada a elevadas temperaturas (NOBRE et al., 2016).

Moretti et al. (2010) relatam que os aumentos da temperatura em conjunção ao efeito estufa estão associados a mudanças climáticas. Produção e qualidade de hortaliças e frutas são diretamente e indiretamente afetados por altas temperaturas e exposição a elevados índices de CO₂ e ozônio. Variações na temperatura podem afetar fotossíntese da cultura, e um aumento nas temperaturas globais pode ser esperado a ter significante impacto na qualidade pós-colheita, influenciando importantes parâmetros de qualidade, como síntese de açúcares, ácidos orgânicos, compostos antioxidantes e firmeza. Para citros, temperaturas elevadas podem influenciar a produção, como a qualidade dos frutos, folhas e outros tecidos (REUTHER, 1973). As injúrias externas mais comuns em frutos sujeitos a elevadas temperaturas, referem-se a manchas de coloração amarelo-claro e marrom. Internamente, o fruto pode sofrer danos e, em condições extremas, danos na polpa dos frutos, com a desidratação das vesículas (SENTELHAS, 2005).

3. Produção cítrícola brasileira

Segundo levantamento do IBGE, a safra de 2015 foi de aproximadamente 16.197.828 toneladas da fruta, em 688.248 hectares. O Estado de São Paulo é o maior produtor em uma área de 444.200 hectares, com a produção de 12 milhões de toneladas em 2015, com 70% da produção nacional (AGRIANUAL, 2017). A maior parte da produção, aproximados 70%, destina-se à exportação e 30% vão para o mercado interno (NEVES et al., 2013). O Brasil produz 50% da produção mundial de suco de laranja e exporta em alguns anos 98% do que produz, assim, liderando as exportações mundiais em suco de laranja (AGRIANUAL, 2017).

4. Índices de produção

O teor de Sólidos Solúveis ($^{\circ}$ Brix) é considerado um dos parâmetros de referência para a qualidade do suco e muito utilizado na indústria como indicativo de rendimento. Na Figura 1, é demonstrado o rendimento da indústria, no período de 2000 a 2016, baseado em caixas de 40,8 kg para a produção de uma tonelada suco concentrado equivalente a 66 $^{\circ}$ Brix por tonelada de FCOJ (*Fruit Concentrate Orange Juice*, suco concentrado de laranja) (CITRUS BR, 2017).

Observa-se uma clara tendência do aumento no número de caixas necessárias para atingir o padrão determinado de 66 $^{\circ}$ Brix por tonelada. Na safra 2000/01, eram necessárias cerca de 247 caixas. Por alguns anos, ocorreu uma redução no número de caixas até a safra 2007/08 – 228 caixas. A partir de 2008/09, esta situação se inverte na maioria das próximas safras, com os respectivos valores: 2008/09 – 253; 2009/10 – 262; 2010/11 – 240; 2012/13 – 263; 2013/14 – 282; 2014/15 – 240; 2015/16 – 302. Com exceção de duas safras 2010/11 e 2014/15, em especial esta última relacionada a um período de seca intenso (SILVA DIAS, 2014; NOBRE et al., 2016), as demais safras demonstraram uma forte tendência no aumento no número de caixas para atingir o parâmetro mencionado, comprometendo o rendimento da indústria. Os maiores valores em número de caixas foram observados nas safras 2013/2014 e 2015/2016, 14 e 22% superiores, respectivamente, ao valor inicial observado na safra 2000/2001.

Tamanho pode ser considerado um indicativo de qualidade do fruto. Frutos menores podem indicar stress hídrico e, por sua vez, frutos maiores, o contrário, excesso de hidratação e adubação. Ainda na Figura 1, observa-se uma redução no número dos frutos necessários para preenchimento de uma caixa de 40,8 kg. Na safra 2000/01 o número médio de frutos necessários para preencher uma caixa de 40,8 kg foi de 275, com uma tendência de manter este valor aproximado até 2007/08. A partir da safra 2008/2009, nota-se reduções no número de frutos, ou seja, frutos maiores. O menor número de frutos/caixa 40,8 kg observado foi na safra 2013/14, 22% inferiores à safra 2000/01. Importante ressaltar que, pelos resultados apresentados, a partir da safra 2008/2009, observa-se uma variação tanto para o rendimento industrial, como para o tamanho de frutos; ou seja, rendimento industrial em queda e frutos maiores, com oscilações ao longo das próximas safras. As razões para tal situação podem ser diversas, porém, nas próximas seções deste capítulo, são abordados índices climáticos, como número de dias superiores a 35 $^{\circ}$ C, como também pluviométricos; e observam-se alterações expressivas e conjunções com os dados da Figura 1.

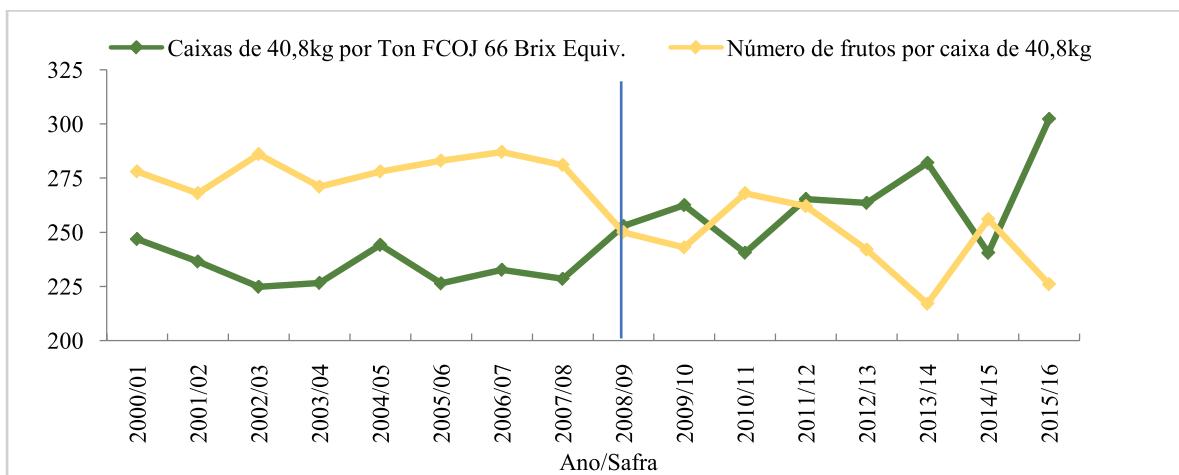


Figura 1. Rendimento industrial no período de 2000 a 2016 em caixas de 40,8 quilos para a produção de uma tonelada suco concentrado equivalente a 66 $^{\circ}$ Brix (*Fruit Concentrate Orange Juice*, suco concentrado de laranja, FCOJ equivalente) (Fonte: Citrus BR (2017)); Número de frutos por caixa de 40,8 kg nas safras de laranja no período de 2000 a 2016 (Fonte: Inventário de árvores do cinturão citrícola de São Paulo e triângulo/Sudoeste mineiro. Retrato dos pomares em março/2015; Tamanho de fruto e taxa de queda de laranja do cinturão citrícola de São Paulo e triângulo/Sudoeste mineiro, abril de 2017: Fundecitrus)

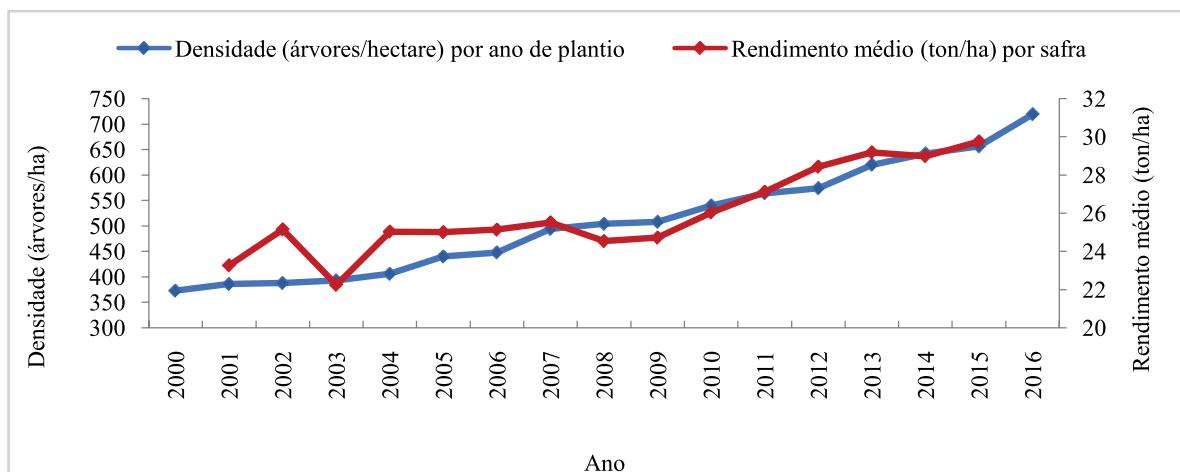


Figura 2. Densidade dos pomares de laranja adultos e em formação, em árvores por hectare, por ano de plantio. Fonte: Inventário de árvores e estimativa de safra de laranja do cinturão citrícola de São Paulo e triângulo/Sudoeste mineiro, 2017/18 - Fundecitrus; Rendimento médio da produção de laranja (ton/ha) no Estado de São Paulo, no período de 2001 a 2015. Fonte: IBGE

O rendimento médio da produção de citros (Kg/ha) aumentou progressivamente. Ele chegou ao ano de 2015 cerca de 22% superior ao valor inicial em 2000/01, o que pode ser explicado por um aumento na densidade de plantio nos pomares, árvores/hectare, alcançando quase o dobro no número de árvores/há em relação ao ano 2000, Figura 2.

Desta forma, comparando as Figuras 1 e 2, observa-se que na safra 2000/01 foram necessárias 246,87 caixas de 40,8 kg por ton FCOJ a 66 °Brix, o que equivaleria a 0,43 ha por ton FCOJ a 66 °Brix – considerando-se o rendimento médio de 23,27 ton/ha, no mesmo período. Em 2015/16, esse número passou a 302,25 caixas de 40,8 kg por ton FCOJ a 66 °Brix, e, se a densidade (árvores/ha) não tivesse sido elevada, considerando-se o mesmo rendimento médio de 2000/01, seria necessária uma área 22% maior para produzir 1 ton 66 °Brix em 2015/16.

4.1. Variações climáticas nas principais regiões produtoras

Foi realizado levantamento nas principais regiões produtoras de laranja, e por meio de amostragem, para 13 municípios, foram levantados dados do INMET (2017) e Agritempo (2017), para pluviosidade média, e número de dias com temperaturas acima de 35°C, Figura 13. Observa-se claramente, para todos os municípios amostrados, um significativo aumento no número de dias com temperaturas acima de 35 °C. Para muitos municípios, esse incremento no número de dias, com temperaturas superiores a 35 °C, ocorreu a partir dos anos de 2011; ou mesmo 2012, sendo que em alguns casos esse índice até dobrou em importantes regiões citrícolas do Estado. Observa-se que o incremento no número de dias acima de 35 °C ocorre de forma distinta para cada município. Em especial, naqueles da região Norte do Estado, com maior incidência, tendem a ter um aumento maior do que aqueles com médias de temperaturas inferiores. Desta forma, a escala é diferenciada para cada município analisado. Temperaturas superiores a 35 °C, em especial aquelas contínuas, são consideradas danosas, pois podem causar dormência na árvore, abortamento e queda de frutos, influenciando a produção (REUTHER, 1977). Por sua vez, para vários municípios, o ano de 2008 ou 2009, pode ser considerado atípico, com aumento da pluviosidade e, a partir de então, incremento das oscilações dos índices pluviométricos. Deficiências hídricas afetam o florescimento e influenciam diretamente na produção (SENTELHAS, 2005). Ávila et al. (2011), analisando três municípios do Estado de São Paulo, São José do Rio Preto, Limeira e Araraquara, observaram aumento das temperaturas nas três localidades, em especial entre os meses de julho e setembro, e uma concentração das chuvas entre outubro e março, mas com manutenção do balanço hídrico. Assim, constando a presença de extremos, tanto em

temperatura, como pluviosidade, sendo as altas temperaturas responsáveis pelo déficit hídrico. Os autores concluem o aumento do risco de queda da produtividade nos municípios estudados.

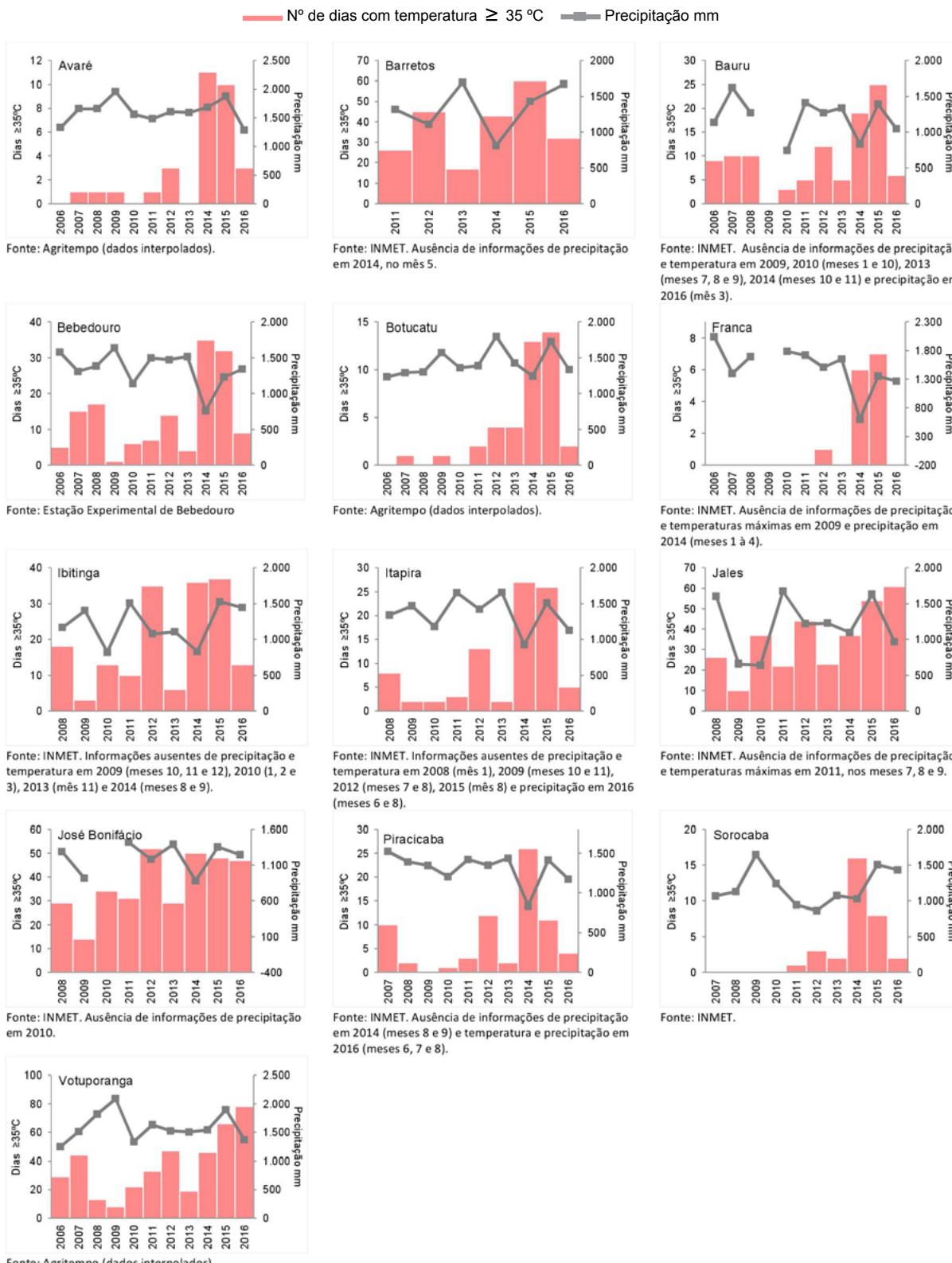


Figura 3. Número de dias superiores a 35 °C e precipitação média anual para os municípios de Avaré, Barretos, Bauru, Bebedouro, Botucatu, Franca, Ibitinga, Itapira, Jales, José Bonifácio, Piracicaba, Sorocaba e Votuporanga, Estado de São Paulo

5. Índices de temperatura e precipitação referenciais em regiões produtoras citrícolas do Estado de São Paulo

Para uma avaliação mais precisa e extensão dos extremos climáticos, foram realizadas duas análises de dados que podem auxiliar na visualização de um panorama geral das alterações climáticas baseadas em extremos. Para tanto, foram compilados o número de dias acima de 35 °C e as médias mensais da distribuição da precipitação no período de 2006 a 2016 de 13 municípios do Estado de São Paulo, representando algumas das regiões produtoras citrícolas. Esses dados estão apresentados em gráficos, Figuras 4 e 5, número de dias acima de 35 °C e pluviosidade média, respectivamente, indicando a concentração desses eventos por município em porcentagem distribuída ao longo dos meses.

Distribuição do número de dias com temperatura igual ou superior a 35°C, no período de 2006 a 2016

Conforme observado no item 4.1, o número de dias com temperaturas acima de 35°C aumentou consideravelmente nos últimos anos, mas outro aspecto importante apresentado nas figuras próximas refere-se à concentração desses dias, os quais estão localizados principalmente nos meses de outubro, novembro e dezembro. O mês de outubro é aquele que demonstra a maior concentração de número de dias com temperaturas acima de 35 °C para os municípios analisados.

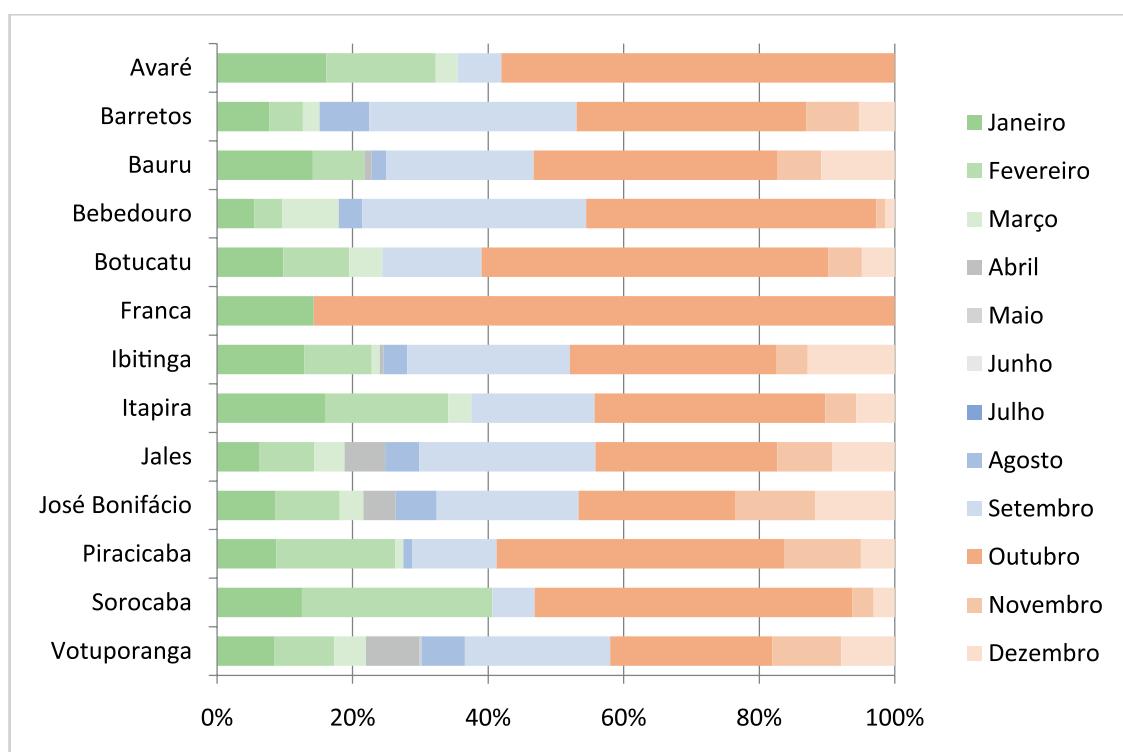


Figura 4. Distribuição (%) das ocorrências de temperaturas iguais ou superiores a 35 °C, em um histórico de 10 anos, em 13 municípios do Estado de São Paulo. Fonte: INMET (2017), Agritempo (2017), Estação Experimental de Bebedouro (2017)

Índices pluviométricos

Observa-se uma clara concentração das chuvas para todos os municípios avaliados, nos meses de novembro, dezembro, janeiro e fevereiro, em especial nesses dois últimos, e uma menor porcentagem para setembro e outubro, comparativamente aos demais. Ou seja, uma distribuição mais desuniforme das

chuvas, o que, sem dúvida, influencia na produção agrícola, em especial para a citricultura, considerando meses críticos para demanda hídrica, setembro e outubro. Deficiências hídricas, aliadas a altas temperaturas podem causar queda de flores, abortamento, etc.

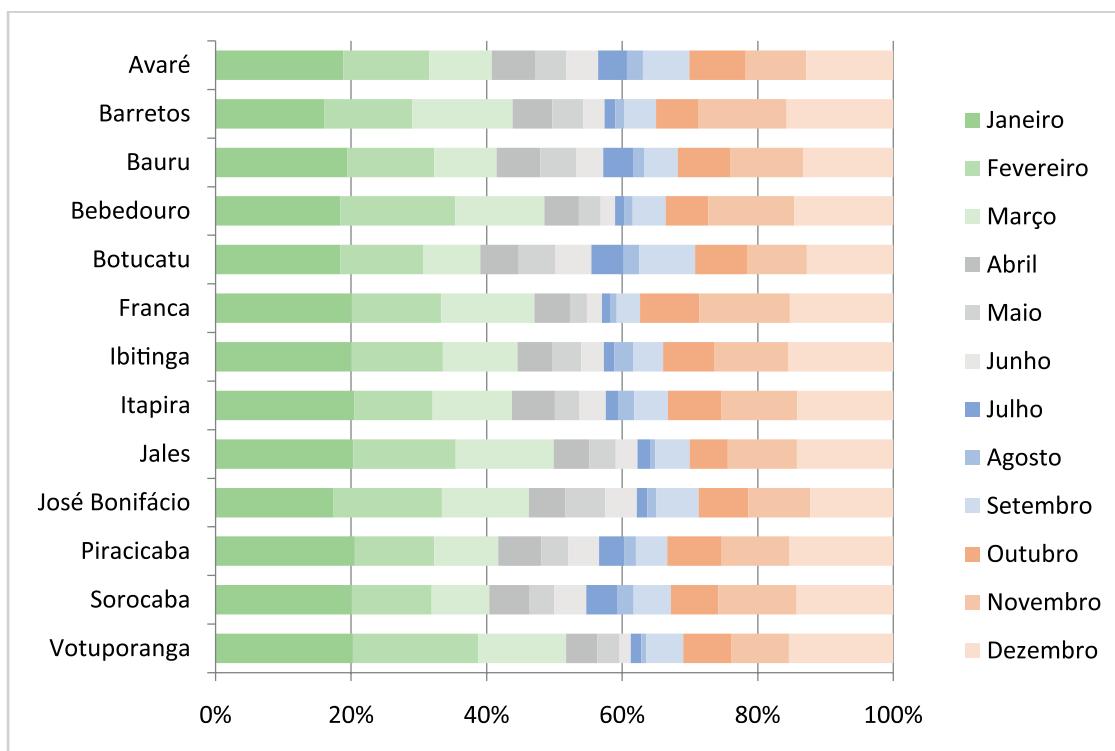


Figura 5. Distribuição (%) do volume médio de precipitação ao longo do ano em um histórico de 10 anos em 13 municípios do Estado de São Paulo. Fonte: INMET (2017), AgriTempo (2017), Estação Experimental de Bebedouro (2017).

Para o desenvolvimento de citros, a temperatura ideal pode variar de acordo com a variedade e estágio de desenvolvimento (MACHADO et al., 2005a). A faixa ótima de temperatura está em torno de 25 e 30 °C (MACHADO et al., 2005a; MEDINA; MACHADO; GOMES, 1999; RIBEIRO et al., 2003). Temperaturas superiores influenciaram a capacidade fotossintética da planta (MEDINA; MACHADO; GOMES, 1999; RIBEIRO et al., 2003), com relatos de temperaturas próximas a 35 °C (MACHADO et al., 2005a) ou superiores (REUTHER, 1977). Nesta situação, observa-se uma redução na absorção de CO₂ (MACHADO et al., 2005a), a qual pode estar relacionada ao impedimento da abertura dos estômatos (MEDINA; MACHADO; GOMES, 1999).

Chmielewski, Müller e Bruns (2004) reportam que o aumento da temperatura global pode causar mudanças no comportamento das plantas. Altas temperaturas podem afetar a produção e qualidade dos citros, nas diferentes etapas, desde o início da formação dos frutos, em especial no início desta, com uma combinação de altas temperaturas e déficit hídrico (REUTHER, 1977). Sentelhas (2005) relata que deficiências hídricas afetam o florescimento e também a redução na produção em consequência de um decréscimo na absorção de nutrientes pelas plantas, principalmente referente ao nitrogênio

6. Alguns desafios e caminhos futuros

A partir dos dados, das análises e das pesquisas apresentadas nesse capítulo, os anos de 2007 e 2008 estabelecem um “divisor de águas” quanto aos padrões de pluviosidade e número de dias com temperaturas acima de 35 °C (“ondas de calor”). A mudança dos padrões de pluviosidade pode se manifestar através da distribuição temporal e espacial de chuvas, dos ciclos sazonais, maiores frequências de granizos e

dos extremos: chuvas mais intensas ou estiagem prolongada (“veranicos”). Há claramente uma mudança de padrão nesses indicadores. Considerando-se que os citros são sensíveis a esses fatores de produção, quando se analisa o setor no Estado de São Paulo e levando-se em conta o número necessário de caixas para se completar 66 °Brix e, o número de frutos por caixa (Figura 1), o rendimento médio (kg/caixa) e a densidade de árvores (Figura 2), compõe-se um conjunto bastante robusto de indicadores. Constatase, praticamente em todas as regiões, um deslocamento de cerca de dois meses do início da estação chuvosa, que se iniciava em setembro, mas que se transladou para fins de outubro – início de novembro (Figura 5). Mais ainda, há uma superposição de indicadores nos meses de setembro e outubro apresentando máximos climáticos (pouca chuva e número elevado de dias com temperatura acima de 35 °C) (Figura 4). Tal conjunto permite observar tendências para os próximos anos e, como consequência, vislumbra-se a necessidade de se continuar a coleta de dados e aprofundar estudos e pesquisas em duas frentes, assim como ações envolvendo os produtores e a indústria no que se refere a:

- 1) Avaliar riscos e ou vulnerabilidades e impactos no sistema de produção frente aos extremos climáticos.
- 2) Desenvolver estratégias e avaliar as respectivas viabilidades, junto dos produtores e da indústria, visando à execução de propostas de manejo que contemplem a mitigação e ou a adaptação do sistema de produção citrícola do Estado de São Paulo ao problema dos extremos climáticos. Dessa forma, propõe-se implantar um conjunto de ações que permitam aumentar a resistência e a resiliência do setor citrícola no Estado de São Paulo aos extremos climáticos.

Considerando-se ainda a influência dos eventos extremos aqui avaliados, no que se refere ao aparecimento e manifestação de pragas e doenças, fica evidente o forte stress biótico (pragas e doenças) e abiótico (térmico e hídrico) que o sistema de produção citrícola do Estado de São Paulo está submetido. Ainda mais, tudo indica que essa tendência deva continuar nos próximos anos. Já há demonstrações claras de que o sistema não está sendo capaz de produzir °Brix por planta, por exemplo) como antes sob os novos padrões climáticos. Na hipótese bastante provável de que a atual tendência será mantida, é de se esperar que o sistema de produção vá, progressivamente, ao longo do tempo, perder resistência e resiliência, como já está ocorrendo. Ou seja, o sistema, frente aos estresses mencionados, está perdendo a capacidade de resistir às mudanças e de retornar às funções de modo a manter a produção, para fins industriais, nos mesmos níveis do passado. Estratégias importantes adotadas para o aumento de rendimento dos pomares como as do adensamento (mais plantas por área) apresentam limites e se mostram insuficientes para enfrentar a perda de °Brix por planta e, no cenário atual, a produção de °Brix por hectare deverá cair.

Redundância funcional, resistência e resiliência

A biosfera terrestre composta dos três compartimentos principais: solo (litosfera), água (hidrosfera) e ar (atmosfera), e que interagem sinergicamente entre si, viabiliza ou não a vida e sua qualidade quando existente. A manutenção da biodiversidade na conservação dos ecossistemas terrestres e aquáticos e, por consequência, nos sistemas de produção agrícola é condição *sine qua non* para se alcançar critérios de sustentabilidade econômica, social e ambiental. Um elemento chave para se ampliar as possibilidades de manejo agrícola do ponto de vista do uso dos recursos naturais é considerar a diversidade do sistema de produção. A diversidade, expressa no número e tipos de funções que o sistema dispõe para o processo de produção, ou seja, sua complexidade, é um bom indicativo das opções de manejo que podem ser exploradas. Tais funções estão ligadas às componentes da comunidade de organismos vivos e outros elementos do sistema que podem ser utilizados, incluindo os fatores abióticos e os de natureza antrópica tornando-as repetitivas ou não, enriquecendo ou empobrecendo os referidos processos. A esse conceito foi atribuído o nome de redundância funcional. Portanto, as funções de superposição são componentes relevantes da dinâmica das comunidades e um conceito importante quando se consideram os efeitos de mudanças glo-

bais, como é o caso dos eventos climáticos extremos, na composição da comunidade e diversidade. Redundância funcional mais alta pode proteger os serviços ecossistêmicos quando a comunidade é alterada. Por exemplo, se um organismo é perdido ou decresce a sua abundância devido a um fator global, outra espécie que desenvolve o mesmo papel funcional pode garantir a manutenção daquela função. A natureza interativa dos organismos, se negativa ou positiva, varia entre sistemas e em resposta a diferentes estressores ambientais (ALLISON; MARTINY, 2008).

Estreitamente associados ao conceito de redundância funcional estão os conceitos de resistência e resiliência. De fato, a redundância funcional é frequentemente uma das razões para altos níveis de resistência de um sistema a um dado estressor. Entende-se aqui como resistência o quanto fortemente uma comunidade (ou sistema) pode resistir a um estresse sem ser negativamente afetada, ou seja, o quanto, em função do tempo, ela resiste à mudança. Nesse caso, alta resistência significa baixa redução das funções ou inversamente, baixa resistência significa alta redução dessas. E, entende-se aqui como resiliência a manifestação do quanto rapidamente uma comunidade (ou sistema) pode se recuperar, em função do tempo, depois de ser negativamente afetada; ou seja, a capacidade dela retornar à função anterior. Portanto, alta resiliência significa grande recuperação, e baixa resiliência significa pequena recuperação (BUSCHBACHER, 2014).

Na medida em que os eventos extremos continuem a ampliar a pressão sobre os sistemas de produção citrícola do Estado de São Paulo, torna-se crescentemente importante entender a resistência e a resiliência associadas com diferentes comunidades de modo a conservar e otimizar os serviços ecossistêmicos que elas fornecem.

Dessa maneira, sugerimos algumas estratégias de mitigação e adaptação a serem potencialmente exploradas, nos próximos anos, visando ampliar a resistência e a resiliência do sistema de produção citrícola, no que se refere à produtividade, especialmente °Brix por hectare. Também indicamos a necessidade da coleta de mais dados e o aprofundamento de estudos e pesquisas capazes de gerar soluções tecnológicas e novos manejos que beneficiem os produtores e a indústria citrícola do ESP. Em Reuther (1973, 1977) e Mattos Jr. et al. (2005), são apresentadas importantes contribuições científicas e revisão da literatura referentes à cultura dos citros, sendo algumas parcialmente aproveitadas nos próximos itens desse capítulo.

Redução do estresse hídrico e térmico

Estresses térmicos e hídricos estão diretamente relacionados com a antese e com a fixação dos frutos. Conforme relatado em Sentelhas (2005) a antese surge após o período de indução e diferenciação, quando existirem condições térmicas e hídricas favoráveis. Nas regiões de clima tropical, onde há estiagem durante certa época do ano e não ocorre variação sazonal das condições térmicas, o florescimento irá se dar sempre após o restabelecimento das chuvas. O período de fixação dos frutos é bastante extenso, iniciando-se logo após a polinização. Ao longo da fase de crescimento do fruto, é relativamente difícil identificar as causas responsáveis pela sua queda, haja vista que as plantas de citros se adaptam a uma grande diversidade de condições climáticas (REUTHER, 1977). Fatores de ordem fisiológica, ambiental e fitossanitária (pragas e doenças), no entanto, são os principais responsáveis. Na primeira fase, de seis a oito semanas após a antese, a abscisão de pequenos frutos se dá em razão de sua formação defeituosa e também de altas temperaturas (REUTHER, 1977). Após esse período, os frutos remanescentes continuam sofrendo abscisão durante cerca de dois a três meses, sendo o processo, nessa fase, influenciado principalmente pela combinação de alta temperatura do ar ($>35-40^{\circ}\text{C}$), baixa umidade relativa e intensa velocidade do vento. Após esse período, no final da primavera e no início do verão, entre novembro e dezembro no hemisfério Sul, verifica-se grande queda de frutos, de diâmetro de 0,5 a 2 cm, provavelmente relacionada à competição por carboidratos, água, hormônios e outros produtos metabólicos, sendo ainda influenciada por temperaturas elevadas, entre 35 e 40 °C e pela baixa umidade do solo (REUTHER, 1977). Essa queda

de frutos é conhecida como “November drop” no Sul, ou, ainda, como *physiological drop*, ou seja, “queda fisiológica”. Após esse período, a queda de frutos diminui drasticamente, surgindo somente sob condições climáticas extremas, que combinem elevadas temperaturas, baixa umidade do ar e intenso déficit hídrico.

Segundo Pires et al. (2005), a irrigação possibilita o aumento de produtividade pelo adequado fornecimento de água, proporciona melhor desenvolvimento das plantas, maior pegamento de flores e frutos e redução da queda de “chumbinhos”, melhor qualidade dos frutos e maior quantidade de óleo na casca. Entretanto, a resposta dos citros a essa técnica depende do fornecimento de água nos diferentes estádios fenológicos e nos ciclos de crescimento anteriores. A irrigação, dependendo das condições climáticas do ano, ainda pode favorecer a concentração da florada e, consequentemente, da colheita, facilitando a condução da cultura, reduzindo custos e favorecendo a maior produção de frutos viáveis.

De modo geral, com relação à sanidade da cultura, a técnica pode diminuir a ocorrência de doenças, proporcionando maior equilíbrio às plantas associado ao estado hídrico e nutricional, especialmente quando a irrigação estiver associada à fertirrigação.

A citricultura irrigada tem-se desenvolvido em vista dos resultados econômicos positivos obtidos. Entretanto, os cuidados necessários nas etapas de planejamento, operação, manutenção e manejo ainda não foram amplamente adotados. Por essa razão, o resultado potencial devido à irrigação pode ainda não ter sido alcançado em grande parte das áreas irrigadas. Sua adoção deve ocorrer estando as demais práticas culturais adequadas no pomar, pois o sucesso da técnica está diretamente relacionado ao potencial produtivo da área em questão. Irrigar pomares formados com muda de baixa qualidade, com tratos culturais inadequados, em solos de baixa fertilidade, a resposta pelo seu uso será restrita e condicionada às limitações impostas. Cabe salientar que, em anos com boa distribuição pluvial, os déficits hídricos serão pequenos, havendo pouca necessidade de complementação de água via irrigação. Portanto, uma alternativa é se utilizar de sistemas de irrigação para construir estratégias que permitam antecipar a irrigação fora dos períodos críticos de calor ou manter nível ótimo de irrigação durante esses eventos.

Segundo Soares (2012), afora o uso de porta-enxertos mais tolerantes à seca e o uso de irrigação, trabalhos recentes em andamento focam práticas complementares como uso de reguladores de crescimento para fixação de frutos, uso de caulin ou outras substâncias protetoras para aumentar a reflexão/reduzir temperatura foliar ou uso de telas de proteção sobre o pomar (GIRARDI, comunicação pessoal, 2017). Essas práticas ainda não são de uso comercial, e diversos resultados estão relatados em periódicos.

Vale a pena notar que a irrigação era usada em 5% da área plantada de citros em SP até início dos anos 2000 e hoje já é usada em 25% da área (FUNDECITRUS, 2017). Essa tendência deve continuar crescendo. Também é válido considerar, principalmente em solos arenosos, práticas que incorporem matéria orgânica, de maneira a aumentar a capacidade de retenção de água e perda da mesma por evapotranspiração ou evaporação, no caso de áreas com solos sem cobertura vegetal.

Melhoramento genético clássico e biotecnológico

Algumas pesquisas envolvendo melhoramento genético clássico e biotecnologia estão em curso, no Brasil. O melhoramento genético de citros para resistência à seca existe, especialmente para porta-enxerto. É, por exemplo, o principal objetivo do Programa de Melhoramento de Citros (PMG) da Embrapa iniciado em 1988. Conforme Machado et al. (2005b) ao abordar o melhoramento de citros, é importante destacar que ele deve, necessariamente, incluir copa, porta-enxerto e suas interações.

Muitas características são comuns às diversas espécies de citros, outras devem levar em consideração somente uma ou outra unidade que constitui a planta. Se, por um lado, a hibridação sexual é uma estratégia de acessar e potencializar a variabilidade genética do grupo, a hibridação somática tornou-se importante ferramenta para fixar fenótipos aditivos. Não sem importância devem, também, ser considerados os trabalhos de seleção massal de mutantes somáticos ou de híbridos pelos quais tantas variedades já foram selecionadas para a citricultura.

Em todo o mundo, as áreas de cultivo de citros são determinadas conforme as limitações climáticas e de solo predominantes em cada região. Entre as principais características estão a temperatura, a precipitação e o grau de salinidade do solo.

Entretanto, programas de melhoramento em citros que visem conferir às plantas a capacidade de tolerar tais restrições enfrentam problemas de limitação botânica e, também, de natureza genética: trata-se de caracteres de herança quantitativa, já que a maioria das respostas a fatores ambientais (abióticos) está associada a vários genes atuando simultaneamente. Quanto ao emprego da biotecnologia, os mesmos autores (MACHADO et al., 2005b) ressaltam que a obtenção de plantas de citros geneticamente modificadas ou transgênicas oferece vantagens sobre os métodos convencionais de melhoramento, tais como possibilitar a introdução de material genético em situações em que os organismos são incompatíveis (espécies, gêneros, famílias e até mesmo reinos diferentes); reduzir o tempo de obtenção de variedade melhorada e restringir a adição de genes indesejáveis em programas de melhoramento eliminando os efeitos da heterozigosidade dos cruzamentos sexuais, entre outros. Ainda, conforme Machado et al. (2005b), o melhoramento genético de citros permanecerá no campo dos desafios à genética, mesmo que grande volume de informações seja agregado sobre esse grupo. Por ser uma planta lenhosa exótica (com propagação vegetativa eficiente, com alta capacidade adaptativa em diferentes condições edafoclimáticas), e por ser, antes de tudo, uma planta cujo produto está inserido na cadeia de produção de uma commodity (suco congelado concentrado), faz com que as demandas da cadeia produtiva sejam sempre no sentido de solucionar problemas impostos pelo próprio tamanho da citricultura—problemas quase sempre pontuais, emergenciais e sem o devido planejamento técnico-científico e temporal. Como em qualquer outra área da ciência, o aprofundamento do conhecimento sobre genética e genômica dos citros conduzirá à proposta de solução dos desafios atuais da citricultura, permitindo ganhos e manutenção de produtividade com risco ambiental mínimo.

Porém, faz sentido salientar que melhoramento para estresse térmico, em nível de resposta da variedade copa, não existe no mundo. Há diversidade genética disponível em citros relativamente interessante para essa exploração, porém deve ser de difícil execução técnica (resposta bastante específica decorrente de um estresse muito agudo e momentâneo) e sucesso no caso de citros, que são perenes (melhoramento demorado), e com mercado consumidor muito conservador (basicamente teria que ser a mesma laranja de hoje, mas sem queda de frutos por calor—algo mais restrito de ser atingido).

Por isso que, em princípio, a solução mais próxima seria via manejo/mitigação do estresse. As pesquisas com citros transgênicos são voltadas, majoritariamente, para resistência a doenças e pragas, tanto no Brasil como no mundo. Vale lembrar que os principais polos de citros estão em áreas irrigadas e/ou de clima mais mediterrâneo, apesar de China, Índia e México serem também grandes produtores. Em todas as regiões, em geral, os problemas fitossanitários são ainda considerados mais importantes aos citros do que a questão hídrica e térmica. Há, no entanto, estudos com tolerância à seca também. Por exemplo, no Programa de Melhoramento Genético de Citros da Embrapa há um Plano de Ação focado em transgenia para resistência à seca em porta-enxertos de citros, em parceria com a UESC (GIRARDI, 2017).

Sistemas integrados de produção

A consorciação com outras árvores pode ser mitigadora (STUCHI; GIRARDI, 2010), mas é um sistema de produção ainda restrito ao Norte e Nordeste do País; já no cinturão industrial não tem sido amplamente usado. Por outro lado, os estudos em curso com adensamento de plantio de citros (RAMOS et al., 2015; SILVA et al., 2013) podem ser utilizados para avaliar também diferenças microclimáticas que poderiam ser úteis no auxílio à mitigação do estresse térmico.

Certamente uma das experiências envolvendo citros mais ousadas, em curso, no Estado de São Paulo, está ocorrendo na Fazenda da Toca, empresa privada de São Paulo. Nessa propriedade, está sendo demonstrada a viabilidade da agrossilvicultura — o cultivo de árvores em conjunto com culturas agrícolas,

incluindo citros, Figuras 6 e 7, ou com criação de animais— de grande escala, inclusive em terras com solo altamente degradado. Segundo o Banco Mundial, o empreendimento pode pôr fim ao mito de que a agrossilvicultura, em grande escala, é demasiadamente cara e requer mão de obra intensiva para atrair o setor privado (FAZENDA DA TOCA 1, 2017; FAZENDA DA TOCA 2, 2017).

Esse é um daqueles casos em que a experimentação prática (como foi o caso do plantio direto) está à frente da pesquisa. É importante observar que hoje o plantio direto ocupa cerca de 35 milhões de hectares no Brasil e o sistema de integração lavoura-pecuária-floresta (iLPF), com início de implantação há menos de uma década, cerca de 11 milhões e meio de hectares, segundo os levantamentos mais recentes. O Plano ABC (Agricultura de Baixo Carbono), composto de sete programas, é parte da Política Agrícola e visa estimular manejos que reduzam as emissões de gases do efeito estufa, com a adoção de tecnologias mitigadoras como iLPF e Sistemas Agroflorestais, fixação biológica de nitrogênio, plantio direto e ações de adaptação às mudanças climáticas (PLANO ABC, 2017). Isso demonstra que novos sistemas de produção podem ser viáveis, desde que apoiados pela pesquisa e levados a cabo por empreendedores, como poderá ser o caso da agrossilvicultura com citros, nos próximos anos.



Figura 6. Culturas mistas: na Fazenda da Toca, bananeira, laranjeira, eucalipto e braquiária formam um sistema simbótico de agricultura (FAZENDA DA TOCA 3, 2017).



Figura 7. Eucalipto e citros em cultura mista

Novas oportunidades a partir da instrumentação, da conectividade e da agricultura inteligente

A internet das coisas (IoT), aliada a sensores, já presente no meio industrial e chegando à área urbana, viabilizará no campo agrícola a obtenção de dados detalhados, em tempo real ou quase real, das condições do solo (física, química e biológica), da cultura (estado nutricional, disponibilidade de água, doenças, invasoras), do animal (saúde, bem-estar, parasitas), das máquinas e implementos (desempenho, consumo, produtividade, eficiência) e do clima, por exemplo.

A Agricultura Inteligente (Smart Agriculture), Figura 8, também chamada de Agricultura 4.0 ou Agricultura Digital, preconiza a junção da instrumentação agropecuária, nanotecnologia, biotecnologia, TICs (Tecnologias da Informação e Comunicação) e ciências cognitivas para criar condições de utilização plena da inteligência oriunda da pesquisa científica e do conhecimento tácito dos produtores (SMART AGRI, 2017). A inteligência artificial, a robótica, a impressão 3D, os veículos autônomos, a computação nas nuvens, a nanotecnologia, a fenotipagem de plantas, são novidades e oportunidades tecnológicas que já estão alcançando os laboratórios e campos agrícolas e se somando aos ingredientes da agricultura inteligente e da agricultura de precisão. Outra vertente que ganha impulso e que se alinha a essa mesma temática é a da automação, considerando-se que há cada vez menos gente no campo, tornando a mão de obra escassa e onerosa. Na etapa de sensoreamento e coleta de dados, pode-se incluir uma série de resultados já existentes como: imagens aéreas de alta resolução (Veículos Aéreos Não Tripulados - Vants) no espectro visível e/ou hiperespectral; fluorescência induzida por laser (doenças de plantas, inclusive citros); espectroscopia de plasma induzida por laser (NPK e C); condutividade elétrica do solo (zonas de manejo); medida de compactação do solo; medida de propriedades físicas; condições físicas do animal; umidade e íons presentes no solo. Em resumo, uma série de metodologias não convencionais e instrumentos que

permitem conhecer espaço-temporalmemente às variáveis de estado do solo, da cultura, do animal e do clima. Por meio de técnicas de “Big Data” e aprendizado de máquina, o expressivo volume de conhecimentos já desenvolvidos para o setor citrícola, nas nossas condições, tornar-se-á um super cérebro virtual embarcado, materializado na Figura 8 como a fase de análise agrícola. Desse modo, um gigantesco e complexo conjunto de dados visivelmente desconexos, sob a ótica da estatística clássica, passa a fazer pleno sentido para que o gestor da produção possa tomar decisões racionais na trilha da competitividade e sustentabilidade (NAIME; CRESTANA, 2017). E, dessa maneira, utilizar favoravelmente a complexidade para manejá-la mais eficiente e sustentavelmente o sistema de produção citrícola, por exemplo, aumentando sua resistência e resiliência aos extremos climáticos.

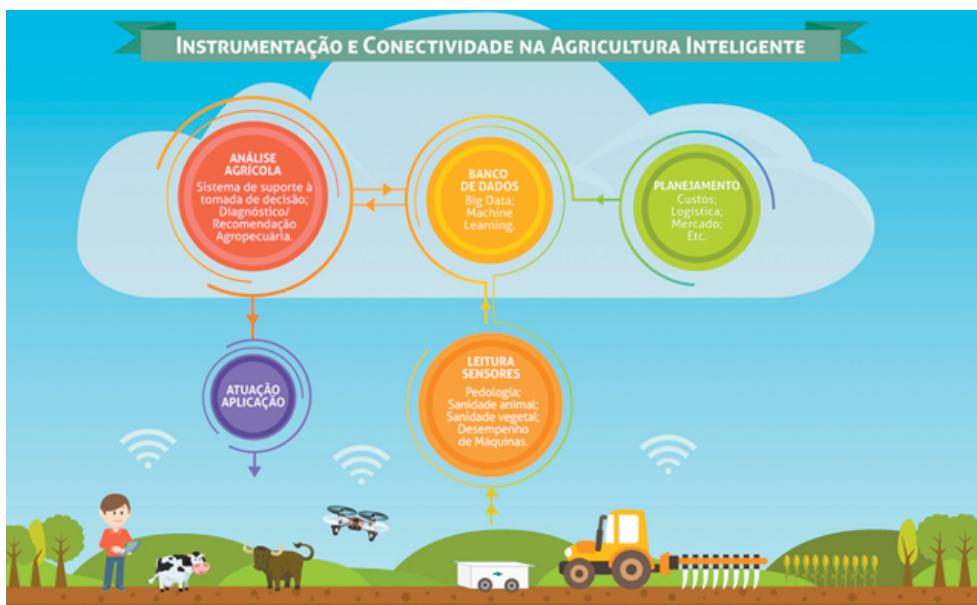


Figura 8. Instrumentação e Conectividade na Agricultura Inteligente.
Fonte: Naime, Crestana, ABC, 2017.

A África do Sul é um bom exemplo de um país tropical que está colocando em prática o uso de tecnologias da Agricultura Inteligente para mitigar e adaptar o setor citrícola aos eventos climáticos através do projeto chamado SmartAgri.

7. Agradecimentos

Os autores agradecem a Adriano Franzoni Otaviani, Analista Embrapa Informática Agropecuária, Campinas, SP, pelo auxílio na disponibilização dos dados climáticos aqui apresentados e ao pesquisador Eduardo Augusto Girardi, Embrapa Mandioca e Fruticultura, Cruz das Almas, Bahia, pela colaboração e sugestões.

Referências

- ALLISON, S. D.; MARTINY, J. B. Resistance, resilience, and redundancy in microbial communities. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, 105 (Supplement 1), p. 11512-11519, 2008
- AGRIANUAL 2017. **Anuário da agricultura brasileira**. São Paulo: FNP Consultoria & Comércio, 2015. 472 p.
- AGRITEMPO. Disponível em: <<https://www.agritempo.gov.br/agritempo/index.jsp>>. Acesso em: 10 jul. 2017.
- ÁVILA, A. M. H. de; ROMANI, L. A.; GONÇALVEZ, R. R. V.; COLTRI, P. P.; PINTO, H. S. O efeito das mudanças climáticas na produção de citros para algumas localidades do estado de São Paulo. **Anais do XVII Congresso Brasileiro de Agrometeorologia**. Guarapari – ES, 2011. p 1-5.
- BUSCHBACHER, R. A Teoria da resiliência e os sistemas socioecológicos: como se preparar para um futuro imprevisível? **Boletim regional, urbano e ambiental**. IPEA: - , 2014.
- CHMIELEWSKI, F. M.; MÜLLER, A.; BRUNS, E. Climate changes and trends in phenology of fruit trees and field crops in Germany, 1961–2000. **Agricultural and Forest Meteorology**, v 121, n. 1, p.69-78, 2004.
- CITRUS BR. Disponível em:<<http://citrusbr.com/safras/>>. Acesso em: 10 jul. 2017.
- DAMATTA, F. M.; GRANDIS, A.; ARENQUE, B. C.; BUCKERIDGE, M. S.. Impacts of climate changes on crop physiology and food quality. **Food Research International**, v. 43, n. 7, p. 1814-1823, 2010.
- DE CARVALHO, J. R. P; ASSAD, E. D.; EVANGELISTA, S. R. M.; DA SILVEIRA PINTO, H. Estimation of dry spells in three Brazilian regions—Analysis of extremes. **Atmospheric research**, v. 132, p. 12-21, (2013).
- DE OLIVEIRA SERRÃO, E. A.; DOS SANTOS, C. A.; WANZELER, R. T. S.; DE LIMA, A. M. M. Avaliação da seca de 2005 e 2010 na Amazônia: Análise da bacia hidrográfica do rio Solimões. **Revista Geográfica Acadêmica**, v. 9, n. 2, p. 5-20, 2015.
- DIFFENBAUGH, N. S.; PAL, J. S.; TRAPP, R. J.; GIORGİ, F. Fine-scale processes regulate the response of extreme events to global climate change. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 102, n. 44, p. 15774-15778, 2005.
- EASTERLING, D. R.; EVANS, J. L.; GROISMAN, P. Y. Observed Variability and Trends in Extreme Climate Events : A Brief Review. **AMS**, p. 417–425, 1999.
- ESTAÇÃO EXPERIMENTAL DE CITRICULTURA DE BEBEDOURO. Disponível em:<www.estacaoexperimental.com.br/>. Acesso em: 10 jul. 2017.
- FAZENDA DA TOCA 1. Disponível em:<<http://www.organicsonline.com.br/2016/07/fazenda-mostra-viabilidade-da-agrossilvicultura-de-grande-escala/>>. Acesso em: 10 jul. 2017.

FAZENDA DA TOCA 2. Disponível em:<<https://nacoesunidas.org/banco-mundial-fazenda-em-sp-mostra-viabilidade-da-agrossilvicultura-de-grande-escala/>>. Acesso em: 10 jul. 2017.

FAZENDA DA TOCA 3. Disponível em:<<http://www.organsicsnet.com.br/2017/03/a-utilizacao-de-culturas-mistas-na-fazenda-da-toca/>>. Acesso em: 10 jul. 2017.

FERNANDES, W. R.; MARTINS, M. E. A.; SILVA, A. L. V. **Colheita de Laranja: O Negócio. Instrumentação em tecnologia pós-Colheita em frutas e hortaliças.** -: Ed. M. D. Ferreira, 2017.

FUNDECITRUS. **Inventário de árvores do cinturão citrícola de São Paulo e Triângulo/Sudoeste Mineiro:** retrato dos pomares em março de 2017. Araraquara, São Paulo: Fundecitrus, 2017

GIRARDI, E. A., 2017. Comunicação pessoal fornecida em Araraquara, SP, no dia 10.07.2017.

INMET. Dados das estações automáticas. Disponível em: <<http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=estacoes/estacoesautomaticas>>. Acesso em: 2016.

KATZ, R. W.; BROWN, B. G. Extreme events in a changing climate: variability is more important than averages. **Climatic change**, v. 21, n. 3, p. 289-302, 1992.

LIU, C.; ALLAN, R. P. Observed and simulated precipitation responses in wet and dry regions 1850–2100. **Environmental Research Letters**, v. 8, n. 3, 2013.

MACHADO, E. C.; SCHMIDT, P. T.; MEDINA, C. L.; RIBEIRO, R. V. Respostas da fotossíntese de três espécies de citros a fatores ambientais. **Pesquisa agropecuária brasileira**, v. 40, n. 12, p. 1161-1170, 2005a.

MACHADO, M. A.; M. CRISTOFANI; DO AMARAL, A.M.; DE OLIVEIRA, A.C., 2005b. Genética, melhoramento e biotecnologia de citros. Cap. 9, p. 221-277. In: MATTOS JUNIOR, D. (Org.); NEGRI, J. D. (Org.) ; PIO, R. M. (Org.) ; POMPEU JUNIOR, J. (Org.).**Citros**. 1a ed. Cordeiropolis, SP: Centro APTA Citros Sylvio Moreira, v. 1, p. 929, 2005b.

MATTOS JUNIOR, D. (Org.); NEGRI, J. D. (Org.); PIO, R. M. (Org.); POMPEU JUNIOR, J. (Org.).**Citros**. 1a ed. Cordeiropolis, SP: Centro APTA Citros Sylvio Moreira, v. 1, p. 929, 2005.

MEDINA, C. L.; MACHADO, E. C.; GOMES, M. M. A. Condutância estomática, transpiração e fotosíntese em laranjeiras ‘Valência’ sob deficiência hídrica. **Rev. Bras. Fisiol. Veg.**, v. 11, p.29-34, 1999.

MORETTI, C. L.; MATTOS, L. M.; CALBO, A. G.; SARGENT, S. A. Climate changes and potential impacts on postharvest quality of fruit and vegetable crops: a review. **Food Research International**, v. 43, n. 7, p. 1824-1832, 2010.

NAIME, J.M.; S. CRESTANA. Instrumentação, Conectividade e Agricultura Inteligente. **Academia Brasileira de Ciências**, 2017.

NEVES, M. F.; TROMBIN, V. G.; KALAKI, R. B.; LOPES, F. F. Competitiveness of the orange juice chain in Brazil. **International Food and Agribusiness Management Review**, v. 16, n.4, 141-158, 2013.

NOBRE, C. A.; MARENKO, J. A.; SELUCHI, M. E.; CUARTAS, L. A.; ALVES, L. M. Some characteristics and impacts of the drought and water crisis in Southeastern Brazil during 2014 and 2015. **Journal of Water Resource and Protection**, v. 8, n. 02, p. 252, 2016.

PALMER, T. N.; RÄISÄNEN, J. Quantifying the risk of extreme seasonal precipitation events in a changing climate. **Nature**, v. 415, n. 6871, p. 512-514, 2002.

PLANO ABC. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/sustentabilidade/plano-abc/arquivo-publicacoes-plano-abc/download.pdf>>. Acesso em: 10 jul. 2017.

PIRES, R.C. de Matos; D.J.F.; LUCHIARI, F.B.; ARRUDA; MOSSAK, I. Irrigação, cap. 13, p. 370-408. In: MATTOS JUNIOR, D. (Org.); NEGRI, J. D. (Org.); PIO, R. M. (Org.); POMPEU JUNIOR, J. (Org.). **Citros**. 1a ed. Cordeiropolis, SP: Centro APTA Citros Sylvio Moreira, v. 1, p. 929, 2005..

RAMOS, Y. C.; STUCHI, E. S.; GIRARDI, E. A.; GESTEIRA, A. D. S.; PASSOS, O.; SOARES FILHO, W. D. S. 2015. Dwarfing root stocks for Valencia Sweet Orange.

Proc. XII th Intl. Citrus Congress. Eds.: B. Sabater-Muñoz et al. **Acta Hort.** **1065**, ISHS 2015.

REUTHER, W. Citrus. In: ALVIM, P.; KOZLOWSKI, T. T.. **Ecophysiology of tropical crops**. London: Academic Press, 1977. p. 409-439.

_____. Climate and citrus behavior. **The citrus industry**, v. 3, p. 280-337, 1973.

RIBEIRO, R. V.; MACHADO, E. C.; OLIVEIRA, R. F. D.; PIMENTEL, C. High temperature effects on the response of photosynthesis to light in sweet orange plants infected with *Xylellafastidiosa*. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, v. 15, n. 2, p. 89-97, (2003).

SENTELHAS, P. C. Agrometeorologia dos citros, cap. 11, pgs 318-344. In: MATTOS JUNIOR, D. (Org.); NEGRI, J. D. (Org.); PIO, R. M. (Org.); POMPEU JUNIOR, J. (Org.). **Citros**. 1a ed. Cordeiropolis, SP: Centro APTA Citros Sylvio Moreira, 2005. p. 929-2005. v. 1.

SILVA DIAS, M. A. F. Eventos climáticos extremos. **Revista USP**, São Paulo, n. 103, p. 33-44, 2014.

SILVA, S. D.; STUCHI, E. S.; GIRARDI, E. A.; CANTURIAS-AVILÉS, T.; BASSAN, M. M. Desempenho da tangerineira 'Span Americana' em diferentes porta-enxertos. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 35, n. 4, p. 1052-1058, 2013.

SMART AGRI. Disponível em: <<http://www.greenagri.org.za/assets/documents-/SmartAgri/Briefs-/4-Brief-for-the-Citrus-sector.pdf>>. Acesso em: 10 jul. 2017.

SOARES FILHO, W. dos S. (Ed.). **Reunião técnica:** obtenção, seleção e manejo de variedades porta-enxerto de citros adaptadas a estresses abióticos e bióticos. Cruz das Almas: Embrapa Mandioca e Fruticultura, 2012. (Embrapa Mandioca e Fruticultura. Documentos, 200).

STUCHI, E. S. S.; GIRARDI, E. A. Use of horticultural practices in citriculture to survive Huanglongbing. Série documentos Embrapa, **Embrapa Mandioca e Fruticultura**, Cruz das Almas, BA, 68 p., 2010. ISSN 1809-4996.

Capítulo 2

Comercialização de frutas e hortaliças frescas na Ceagesp: no olho do furacão

Anita de Souza Dias Gutierrez

Bertoldo Borges Filho

Claudio Inforzato Fanale

Fabiane Mendes Câmara

Hélio Satoshi Watanabe

Idalina Lopes Rocha

Lisandro Michel Barreiros

Paulo Roberto Ferrari

Sabrina Leite Oliveira

Thiago de Oliveira

1. Introdução

Vinte anos se passaram desde a formação da equipe técnica de qualidade da Ceagesp¹ até o ano de 2017. Naquela época, uma grande revolução estava ocorrendo na Secretaria da Agricultura de São Paulo, a quem pertencia à Ceagesp – Companhia de Entrepastos e Armazéns Gerais do Estado de São Paulo: a recriação, em novas bases, das câmaras setoriais. A maior parte dos participantes das câmaras então existentes era de funcionários do governo e os poucos participantes as utilizavam como “escritórios de despachantes” para encaminhar solicitações ao governo. As novas bases restringiram a participação dos funcionários da Secretaria da Agricultura ao chefe da Comissão Técnica do produto, que reúne técnicos da pesquisa, da extensão e da defesa, mas sem direito a voto. Representantes de todos os setores, dos fornecedores de insumos à associação de supermercados, fazem parte das câmaras, e elegem o seu presidente. As decisões são por consenso. A administração burocrática das câmaras é da Secretaria da Agricultura.

O trabalho começou com um estudo por técnicos das diferentes áreas da Secretaria da Agricultura, retratando a produção e a comercialização, a situação atual, a evolução, os problemas e desafios, as perspectivas futuras de cada produto ou grupo de produtos. O estudo foi então encaminhado a pessoas representativas, lideranças naturais de cada elo da cadeia de valoração – antes, durante e depois da produção. A Secretaria da Agricultura convocou uma reunião de trabalho para debater os resultados do estudo, acrescentar informações e definir os principais desafios e as estratégias para um futuro promissor.

A Câmara Setorial de Frutas e também a de Hortalícias definiram como principal desafio para o futuro: a inexistência de padrões de qualidade, necessários à transparência na comercialização e à utilização de métodos que não necessitassem da presença do produto para a verificação da qualidade e da má qualidade das embalagens, grande causa de danos mecânicos aos produtos.

Foi então criado o ‘Programa Paulista para a Melhoria dos Padrões Comerciais e de Embalagens de Hortigranjeiros’, um programa de adesão voluntária e de auto-regulamentação setorial. A Ceagesp, que foi encarregada por sua operacionalização, criou um setor específico e contratou técnicos. Estavam criados o agora denominado ‘Programa Brasileiro para a Modernização da Horticultura’ e o ‘Centro de Qualidade, Pesquisa e Desenvolvimento’, trabalhando no olho do furacão do hortinegócio – o Ceasa paulistano da Ceagesp.

O Entreposto Terminal de São Paulo – ETSP, mais conhecido como Ceasa de São Paulo, é um dos treze centros de abastecimento da Ceagesp e um dos maiores do mundo. São comercializadas aqui, mais de 3 milhões de toneladas por ano e mais de 11 milhões de quilos por dia. O seu abastecimento exige o fornecimento, em um ano, de mais de 1.500 municípios de 24 Estados brasileiros e de 14 diferentes países. O varejo tradicional (54%) e a Região Metropolitana de São Paulo (67%) concentram o destino dos produtos aqui comercializados. É o local de convergência de produtos originários de diferentes regiões do Brasil e dos diferentes agentes de produção, transporte e comercialização: atacado, varejo e serviço de alimentação. É o local ideal para compreender a realidade e implementar estratégias de mudança. A qualidade e a quantidade do produto que aqui recebemos é o resultado da tecnologia aplicada na produção e na pós-colheita, da aptidão agrícola do local de produção e de uma boa parceria com ‘São Pedro’.

Hoje, 20 anos depois, o trabalho razão da nossa criação, Centro de Qualidade, Pesquisa e Desenvolvimento da Ceagesp (CQP&D), continua e a sua abrangência cresceu muito.

Esta é uma grande oportunidade para registrarmos, descrevermos e divulgarmos os nossos trabalhos, na esperança de que eles sejam úteis para um número muito maior de pessoas. Desta forma, este capítulo apresenta as ferramentas desenvolvidas nesse período, com a descrição de algumas delas e atividades realizadas. Em um item em separado tratamos do Ceasa, a sua importância e considerações sobre o seu futuro, e finalizamos tratando dos comitês de promoção e defesa de produtos.

¹ Companhia de Entrepastos e Armazéns Gerais do Estado de São Paulo.

2. Ferramentas de modernização

A cadeia de valorização de produtos hortícolas não possui elo de coordenação, papel desempenhado pela indústria em outros produtos agrícolas. Quaisquer mudanças exigem a articulação e o envolvimento de todos os agentes dos diferentes elos e o desenvolvimento de ferramentas que atendam às necessidades de cada elo – nossa tarefa. Aqui descrevemos algumas das ferramentas desenvolvidas por nós.

As ferramentas “Normas de classificação”, “Padrões mínimos de qualidade”, e “Equivalência entre as diferentes denominações de classificação” são utilizadas para caracterizar tamanho e qualidade dos produtos hortícolas.

O “HortiEscolha” é uma ferramenta de escolha da classificação de melhor custo-benefício e do melhor produto em cada época do ano, de diversidade, de escolha entre produtos de mesma função no cardápio, de padrões mínimos de qualidade, de controle de qualidade e de descrição do produto.

O “Atributos de Diferenciação de Valor” identifica os atributos responsáveis pela grande diferenciação de valor praticada na comercialização por qualidade e determina a importância de cada atributo.

O trabalho “Melhoria das Embalagens” promove a mudança das embalagens e registra a sua evolução.

O “Manuseio Mínimo” estabelece regras de conservação de qualidade do produto no varejo.

O trabalho de “Apoio ao produtor na comercialização” dá suporte a grupos de produtores na busca pela diferenciação de valor dos seus produtos, na construção da sua marca e por maior transparência na comercialização.

A “Escola do Sabor” é um projeto de educação alimentar que tem como objetivo oferecer material didático, que ajude na aproximação das crianças com a agricultura e na introdução lúdica de frutas e hortaliças no cardápio das crianças. O material já desenvolvido pode ser encontrado em www.hortibrasil.org.br.

As cartilhas técnicas desenvolvidas estão disponíveis em www.hortibrasil.org.br, como a de Rotulagem, Medida da Doçura, Nota Fiscal do Produtor, Embalagem, Produto em Ordem, Melões, Pimentas, e outras ou podem ser solicitadas impressas pelo e-mail cqh@ceagesp.gov.br.

Na sequência, o detalhamento de algumas dessas ferramentas e atividades desenvolvidas pelo CQH nesses 20 anos (1997-2017).

2.1. Normas de classificação

2.1.1. Ferramenta de negociação entre o produtor e o seu primeiro comprador

O nosso trabalho começou com o desenvolvimento das **normas de classificação**, de uma linguagem de caracterização mensurável do tamanho e da qualidade das frutas e hortaliças frescas, para ser utilizada na negociação entre o produtor e o seu primeiro comprador.

As características das classificações normalmente utilizadas pelo mercado, como 3A, 2A e 1A, variam com a demanda e a oferta, com o dia de colheita, com cada comprador e cada produtor. O fato é agravado pela imensa diferenciação de valor praticada no mesmo dia, por tamanho e por qualidade. A fragilidade comercial do produtor é grande. A cobrança pela diferenciação de valor merecida por um produto superior é quase impossível. A implantação de normas de classificação é, portanto, ferramenta essencial para que haja transparência na comercialização e adequada diferenciação de valor entre produtos de diferentes padrões de qualidade e tamanhos.

O desenvolvimento das normas de classificação de cada produto exige:

- 1) O levantamento das normas de classificação já existentes no mundo e no Brasil do produto estudado.
- 2) O levantamento das denominações das classificações adotadas no mercado atacadista;
- 3) O levantamento, no mercado atacadista, das características que valorizam e depreciam cada produto e do que pode ou não ser aceito em cada classificação e para que nichos de mercado cada tipo de produto é destinado.

- 4) O levantamento da diferença de valor entre os diferentes tamanhos e qualidades e de suas causas.
- 5) A medição das características de tamanho e qualidade em amostras coletadas nos maiores atacadistas de cada produto.
- 6) A definição da melhor medida para a caracterização de tamanho e da amplitude de variação que pode ser permitida num mesmo lote, que garanta a homogeneidade visual do tamanho.
- 7) O levantamento e a caracterização dos defeitos muitos graves, graves, leves e muito leves e dos defeitos variáveis, que podem ser graves ou leves de acordo com a sua intensidade, junto aos produtores e aos atacadistas. É preciso identificar na produção os defeitos descartados na colheita, na entrada do barracão de classificação, na seleção e no embalamento. É preciso identificar no atacado os defeitos que determinam o descarte, o reembalamento e o direcionamento do lote para nichos de mercado menos exigentes pelo atacadista. É preciso compreender as principais causas de desvalorização e de devolução ao atacado pelos clientes do varejo e do serviço de alimentação.
- 8) A caracterização dos grupos varietais para produtos que, como o tomate, possuem um grande número de cultivares.

O serviço não é fácil. Exige um bom conhecimento do produto, das suas variedades, muitos estudos e consultas a produtores, atacadistas, empresas de sementes e especialistas. Finalmente uma primeira proposta é alinhavada e colocada num formato para impressão.

As normas de classificação abrangem a caracterização dos grupos varietais, do tamanho e da qualidade, a morfologia do produto e um glossário com os termos utilizados. A melhor característica mensurável do tamanho e a amplitude de variação de tamanho tolerada dentro de cada lote são definidas. A diferenciação entre as diferentes categorias de qualidade utiliza a diferença de tolerância aos defeitos muito graves, graves, leves e muito leves.

Foram desenvolvidas e impressas normas de classificação para 42 frutas e hortaliças, que representam mais de 95% do volume comercializado. Foram distribuídas no formato impresso 690.000 “Normas de Classificação”. Alguns produtos, como o tomate, o pêssego e o morango já tiveram as normas de classificação revistas e reimpressas. Elas estão disponíveis na internet em www.hortibrasil.org.br e algumas ainda estão disponíveis no formato impresso e podem ser solicitadas através do email: cqh@ceagesp.gov.br.

2.2. Atributos de diferenciação de valor

2.2.1. Ferramenta de busca da diferenciação de valor

Existe grande diferença de valor do mesmo produto, no mesmo dia, entre diferentes tamanhos e qualidades, na venda do atacado para o varejo.

A compreensão dos atributos que determinam a diferença de valor e da importância de cada um é imprescindível para que o produtor consiga melhorar o seu produto e a sua rentabilidade.

A metodologia desenvolvida obedece algumas etapas:

- 1) Levantamento, por meio de entrevistas aos principais atacadistas do produto, das diferentes classificações e das características que valorizam e desvalorizam e das causas de diferenciação de valor.
- 2) Criação de um banco de imagens com produtos de diferentes valores no mercado – de mesma variedade e da mesma classificação de tamanho.
- 3) Apresentação de cada imagem aos atacadistas e solicitação de uma nota de avaliação e das causas determinantes de cada avaliação.
- 4) Montagem de uma relação dos atributos de cada produto e de suas diferentes intensidades de ocorrência.
- 5) Criação de um gabarito visual de avaliação de atributos.
- 6) Coleta e avaliação do produto de maior e menor valor, de mesmo tamanho e variedade, no mesmo

dia, nas semanas de grande oferta do produto no mercado. No início do trabalho a avaliação era feita por caixa. Hoje avaliamos fruta por fruta e calculamos uma média por atributo e podemos calcular a variação dentro de cada caixa. A avaliação de alguns atributos como a homogeneidade de tamanho e de coloração utiliza a caixa como unidade de avaliação. Hoje utilizamos uma escala de atributos, com três notas – 1, 3 e 5, quando seria melhor utilizar uma escala de pelo menos cinco notas.

7) Cálculo do índice de importância de cada atributo e montagem do qualigrama – representação gráfica da importância de cada atributo na diferenciação de valor. Estamos mudando o nosso cálculo, utilizando o índice de diferenciação de valor praticado no dia, para ponderar os resultados da avaliação.

8) Os resultados permitirão a definição dos atributos mais importantes e da importância de cada atributo.

9) O gabarito de avaliação permite também avaliar a competitividade do produtor, por comparação dos atributos do seu produto com os atributos do produto de melhor valor no mercado, no mesmo dia.

Os gabaritos de avaliação de vários produtos estão disponíveis em www.hortibrasil.org.br. Um estudo dos atributos de diferenciação de valor da manga Palmer, do mamão Formosa, da banana Prata e da atemóia, durante três anos, teve resultados surpreendentes. As maiores causas de desvalorização são a baixa homogeneidade visual em tamanho e coloração – resultado de uma classificação malfeita, frutos com baixo conteúdo de sólidos solúveis, polpa e casca de coloração inadequada – resultado da colheita do fruto imaturo e danos mecânicos – resultado de manuseio brusco a partir da colheita.

2.3. Melhoria das embalagens

A modernização das embalagens de frutas e hortaliças faz parte da nossa missão desde 1997 e seguiu alguns princípios:

1º) A embalagem deve ser um instrumento de proteção, movimentação, identificação do produto e do seu responsável, rastreabilidade e exposição do produto;

2º) O produto deve ser exposto na gôndola do supermercado na embalagem do produtor.

Muitas mudanças aconteceram desde então. Acreditamos que o Centro de Qualidade, Pesquisa e Desenvolvimento da Ceagesp contribuiu e continua a contribuir para as mudanças. Muitas transformações podem ser impulsionadas por medidas simples na gestão dos Ceasas. Outras medidas exigem um Programa de Modernização da Logística das Frutas e Hortaliças com financiamento, envolvendo produção, pós-colheita, transporte, armazenamento, atacado, varejo e serviço de alimentação.

Aqui estão, de maneira resumida, os nossos trabalhos mais importantes com embalagem:

1) Articulação com os fabricantes de embalagens para a adoção de medidas paletizáveis nos modelos de embalagens oferecidos aos produtores.

2) Registro gráfico das embalagens utilizadas – medidas, modelo e desenho – que pode ser encontrado em www.hortibrasil.org.br.

3) Mudança da Portaria 127 de 4 de outubro de 1991 do MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento para a Instrução Normativa Conjunta de 12 de novembro de 2002. No momento (ano de 2017) está em tramitação no Congresso uma lei que trata do assunto, encaminhada de maneira apressada e sem as consultas e estudos necessários. A primeira, Portaria 127, regulamentou as medidas externas das embalagens já utilizadas, num esforço de moralização da comercialização de frutas e hortaliças frescas, sem considerar a qualidade das caixas ou a modernização da logística de movimentação. A segunda, IN 09, estabelece exigências simples e que impulsionam a modernização do setor: medidas paletizáveis, rotulagem, higienização quando retornáveis e reciclabilidade quando descartáveis. Nunca houve fiscalização do seu cumprimento, muito dificultado pela exigência de três ministérios diferentes e pela inexistência de uma política pública de modernização das embalagens

e da comercialização das frutas e hortaliças frescas. Mesmo assim, ela tem ajudado a impulsionar mudanças.

4) Levantamentos anuais da proporção e da quantidade de cada tipo de embalagem em cada produto e variedade, comercializado no Ceasa paulistano, desde 2004. No período entre 2004 e 2016 o volume cresceu 14% e o número de embalagens 28%, o que mostra uma diminuição no tamanho das embalagens. A participação da madeira no número total de embalagens caiu de 58 para 41% entre 2004 e 2016. A participação de papelão cresceu de 35 para 44%, a de plástico de 1 para 7%, a sacaria de 6 para 8%. Em 2016 a proporção maior de embalagens é de papelão – 44%, seguida pela madeira com 41%, a de plástico com 7% e a sacaria em 8%. No setor de legumes a transformação foi muito grande. A proporção entre as embalagens, entre 2004 e 2016, foi de 80 para 41% nas embalagens de madeira, de 18 para 42% nas de papelão, de 2 para 9% nas de plástico e a utilização de sacaria de 0 para 9%. A crescente utilização de sacaria como embalagem única é muito preocupante. O resultado é um desastre, com alta ocorrência de danos mecânicos e de suas consequências como desvalorização, metabolismo acelerado e apodrecimento do produto.

5) Levantamento dos pesos das embalagens mais comuns para cada produto e variedade, inclusive das unidades de comercialização como os maços nas verduras, parte de uma proposta de ‘Padronização de medidas’, que não proíbe a utilização de caixas diferentes do peso padrão, mas estabelece que se a caixa for utilizada como unidade de medida na negociação, ela deve obedecer ao peso padrão.

6) Desenvolvimento de uma solução logística para utilização de embalagens retornáveis num circuito aberto – o Centro Logístico de Caixas, já adotada em alguns Ceasas do Brasil, como o de Contagem, em Minas Gerais.

7) Desenvolvimento de uma solução logística para a descarga paletizada – Plataforma Logística de Descarga Paletizada.

8) Projeto em andamento de criação de grupos - “famílias” de embalagens que permitam a formação de paletes mistos, com indicações por produto.

9) Projeto em andamento de levantamento do custo, tempo de retorno, quebra e perda dos diferentes tipos de embalagens, utilizadas como retornáveis.

10) Programa permanente de promoção da rotulagem e de melhoria de preenchimento da Nota Fiscal do Produtor, em parceria com a Seção de Portaria da Ceagesp.

O caminhão é parado na portaria. A presença e o preenchimento do rótulo e o preenchimento da nota fiscal do produtor são verificados. Na ocorrência de irregularidades: o comprador é chamado para assinar, o produtor é alertado e o prefeito do município de origem recebe um alerta da Ceagesp, solicitando que oriente o produtor.

A colocação do nome do produtor no rótulo faz com que ele se sinta responsável pelo produto, pela sua qualidade e segurança alimentar, declare o peso líquido do produto. A exigência do preenchimento correto da Nota Fiscal faz com que ele declare o tipo de embalagem, a classificação, o peso líquido da embalagem. A melhoria da embalagem é um resultado certo da adoção da rotulagem e da melhoria de preenchimento da Nota Fiscal do Produtor.

Informações mais detalhadas sobre os levantamentos e estudos realizados com embalagens podem ser encontradas em www.hortibrasil.org.br.

2.4. HortiEscolha

O HortiEscolha surgiu da constatação da enorme dificuldade que os gestores de alimentação escolar têm para escolher a classificação e o produto de melhor custo-benefício, na época mais adequada e com a qualidade necessária para um bom aproveitamento no consumo. Verificamos que o comportamento usual era que a escolha da classificação recaísse sobre a mais valorizada e o recebimento fosse da menos

valorizada, uma diferença que normalmente chega ao dobro do valor. A utilização das ferramentas do HortiEscolha permite, com o mesmo recurso monetário, a colocação do dobro do alimento no prato, maior diversidade, na melhor época, com maior participação da agricultura local e dentro de padrões mínimos de qualidade.

Começamos desenvolvendo as ferramentas que julgamos mais necessárias como:

- 1) O “Guia de Variedades”, que contém a representação gráfica das principais variedades de cada produto.
- 2) Os “Padrões Mínimos de Qualidade”, com os defeitos que não podem ser aceitos.
- 3) A “Equivalência das Classificação com Características Mensuráveis de Tamanho”, que estabelece as medidas de tamanho das denominações de classificações do mercado atacadista e da Cotação de Preços da Ceagesp.
- 4) O “Índice de Escolha entre Classificações”, que utiliza a diferença de aproveitamento e a diferença de valor entre as classificações para estabelecer a classificação de melhor custo-benefício.
- 5) A criação de “Produtos de Mesma Função e Tipo de Preparo no Cardápio”, com 12 grupos.
- 6) O “Índice de Escolha entre Produtos”, que utiliza a diferença de aproveitamento e de valor, em cada época, da classificação de melhor custo-benefício, para comparar entre produtos do mesmo grupo.
- 7) A “Sazonalidade de Oferta e Preço”, que permite estabelecer as épocas para melhor aquisição do produto e com maior estabilidade de comportamento.
- 8) A “Descrição do Objeto de Compra” para licitações, pregões eletrônicos e chamadas públicas.
- 9) A “Ficha de Exigências ao Fornecedor”, com a descrição mensurável do produto e padrões mínimos de qualidade e outras exigências que devem ser feitas ao fornecedor como embalagem, rotulação e outras.
- 10) A “Ficha de Controle de Entrega e Recebimento”, que deve ser entregue pelo fornecedor para cada produto e verificada por quem recebe.
- 11) A “Produção da Agricultura Local” que fornece informações sobre a produção local e regional, facilitando a compra da agricultura familiar e incentivando a compra da agricultura local.

Verificamos então as dificuldades de integração e de utilização de todas estas ferramentas pelos gestores da alimentação escolar e, em parceria com a Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” - ESALQ, desenvolvemos dois projetos de pesquisa. O primeiro, financiado pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP à ESALQ, foi o desenvolvimento de um software de apoio à tomada de decisão que torna mais amigável a utilização das ferramentas listadas acima. As informações vão surgindo à medida da montagem de uma lista de produtos. O segundo, financiado pelo CNPq, desenvolveu material de treinamento *on line* e a distância. A professora Marta Helena Fillet Spoto, do Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição (LAN), da ESALQ, foi e continua sendo a nossa grande parceira no desenvolvimento e implementação do HortiEscolha. Já treinamos mais de 8.000 pessoas na utilização do HortiEscolha. Ele está disponível em www.hortiescolha.com.br.

Fonte de consulta:

<http://www.bv.fapesp.br/pt/auxilios/46142/apoio-a-tomada-de-decisao-do-servico-de-alimentacao-escolar-na-escolha-aquisicao-controle-de-quali/>

2.5. Manuseio Mínimo

O Manuseio Mínimo é uma solução simples, que pode ser considerada “mágica” e que previne a maioria dos problemas de qualidade e de pós-colheita das frutas e hortaliças frescas.

Demoramos para compreender a importância do Manuseio Mínimo.

A necessidade de identificação das causas responsáveis das podridões pós-colheita fez com que so-

licitássemos ajuda à professora Lilian Amorim, do Departamento de Fitopatologia da ESALQ. Os estudos realizados no Ceasa paulistano, a partir de 2001, mostraram resultados surpreendentes:

- 1) Uma grande proporção da ocorrência de podridões pós-colheita é causada por micro-organismos oportunistas, que precisam de ferimentos para penetrar no fruto, causados por danos mecânicos na colheita e na pós-colheita.
- 2) Não é possível explicar a diferença de ocorrência por fatores como variedade, embalagem ou tamanho do fruto. A única causa significativa de diferença de ocorrência de podridões é o produtor de origem.
- 3) O manuseio brusco na colheita e na pós-colheita é a principal causa das podridões e de perdas pós-colheita nos produtos estudados: pêssego, citros e morango e certamente em todas as outras frutas e hortaliças frescas.
- 4) A diminuição dos danos mecânicos exige melhoria de manuseio em todos os elos.

Hoje a maioria dos varejos expõe as frutas e hortaliças a granel, empilhando uma sobre as outras, alegando a necessidade de dar ao consumidor uma sensação de fartura. Não existe identificação do fornecedor, substituível a qualquer momento, visto que o consumidor não o reconhece. O esforço de produtores, que investem na melhoria do seu produto, na sua embalagem, é destruído no momento em que o seu produto é despejado na gôndola do supermercado.

A expectativa de manuseio brusco na colheita, transporte, na classificação, no embalamento, na carga e descarga, no atacado e no varejo, promove a colheita de frutos imaturos e o envio ao mercado de hortaliças que ainda precisam ser preparadas antes da sua comercialização no atacado ou no varejo. Frutos colhidos maduros e hortaliças tenras, sem a proteção das folhas externas, são menos resistentes a pancadas e terão uma menor vida pós-colheita se submetidos a manuseio brusco.

O manuseio é determinante não só na ocorrência de podridões, na aceleração do metabolismo do produto e na diminuição do tempo de prateleira, mas na oferta de um produto saboroso ao consumidor.

Todos sabem que frutas e hortaliças fazem bem para a saúde e que devemos ingerir pelo menos cinco porções por dia de produtos de diferentes cores. Elas são reconhecidas como símbolos de saúde, prevenção de doença, beleza, frescor, bem-estar. Entretanto, todo o esforço feito pelos americanos com o *Five a day*, promovendo frutas e hortaliças como fonte de saúde, foi em vão. Agora um movimento de promoção do sabor, do prazer na ingestão, como o único caminho para aumentar o consumo de alimentos saudáveis, cresce em todo o mundo. É só uma questão de bom senso, como bem estabelece o Dr. Beauchamp, numa conferência em 9 de março de 1999, em Washington D.C.: “*No food or beverage, no matter how healthful, will provide benefit...if it is unpalatable and thus unconsumed... Consumers have told us loudly and clearly that flavour is paramount in the enjoyment of food.*”

Os técnicos do Centro de Qualidade, Pesquisa e Desenvolvimento da CEAGESP passaram a oferecer treinamentos e imprimiram, em 2005, a cartilha de “Manuseio Mínimo”, com o objetivo de orientar o varejista no manuseio de frutas e hortaliças, fornecendo ao usuário da cartilha noções básicas de fisiologia das frutas e hortaliças, capacitando-o a tomar decisões nas situações não previstas pela cartilha. O seu objetivo é simples – a colocação da caixa do produtor na gôndola do supermercado, com o menor manuseio possível do produto. A cartilha digital pode ser encontrada em www.hortibrasil.org.br e a cartilha impressa pode ser solicitada a cqh@ceagesp.gov.br. Já foram impressas e distribuídas mais de 50.000 cartilhas.

Os estudos descritos no item 2 “Atributos de diferenciação de valor” mostram com muita clareza a importância dos danos mecânicos e da colheita da fruta imatura na desvalorização do produto, reforçando a nossa convicção do Manuseio Mínimo como ferramenta de diferenciação de valor para o produtor.

Hoje a adoção do “Manuseio Mínimo” passou a ser uma solução para a crescente cobrança de cumprimento das exigências legais de rotulagem e de rastreabilidade, pelos órgãos de vigilância sanitária aos comerciantes de alimentos. A responsabilização do comprador – atacado, varejo e serviço de alimentação

– pela segurança do alimento é uma das ferramentas adotadas pela fiscalização para a melhoria da segurança, principalmente do alimento fresco que consumimos.

A adoção do “Manuseio Mínimo” promove a melhoria da embalagem, que deve ser colocada na gôndola do supermercado, garantindo a identificação do responsável pelo produto, promove a sua rastreabilidade e segurança e a construção da marca pelo produtor, que passa a ser identificado pelo consumidor.

2.6. HortiVarejo

Estamos desenvolvendo agora um sistema de apoio à tomada de decisão, semelhante ao HortiEscolha, direcionado ao varejo, o HortiVarejo. O primeiro passo foi trabalhar os indicadores de desempenho do varejo, conceituando os indicadores mais utilizados e criando novos. Aqui está o seu embrião:

- 1) **Perda:** o produto, sem condições de comercialização, é retirado da gôndola, pesado e descartado. O cálculo do índice de **perda** é feito considerando o peso do produto descartado e o peso do produto na entrada.
- 2) **Quebra:** a perda total que acontece no supermercado pode ser medida pela subtração do peso do produto na entrada, do peso do produto no *check-out*. A **quebra** não pode ser explicada pela **perda**. O índice de quebra é a diferença entre o peso de entrada do peso do produto descartado (perda) e do peso registrado na saída do produto (*check-out*). A perda de água é um fator determinante da quebra, pouco ou não considerado pelo varejista.
- 3) **Ruptura:** ausência de um produto na gôndola, parte dos itens estabelecidos como indispensáveis pelo varejista.
- 4) **Diversidade:** proporção de itens da lista de produtos e na gôndola, no universo disponível de número de frutas e hortaliças, suas variedades e classificações, disponíveis no mercado.
- 5) **Conformidade de homogeneidade e qualidade:** proporção dos produtos na gôndola que atendem aos padrões mínimos de qualidade e de tamanho já definidos no HortiEscolha.
- 6) **Rastreabilidade:** capacidade de identificar na gôndola a origem do produto.
- 7) Índice de **receita por m²**: razão entre o valor da receita líquida por m² do setor de frutas e hortaliças com a receita líquida por m² da loja toda.
- 8) **Relação preço de compra/preço da Cotação de Preços da CEAGESP:** razão entre o preço de compra praticado e o preço da Cotação de Preços da CEAGESP, para o mesmo produto, variedade e classificação no mesmo dia.
- 9) **Relação preço de venda/ preço de compra:** razão entre o preço de venda na gôndola com o preço de compra.
- 10) **Sazonalidade:** proporção do volume de produtos e variedades em época de grande oferta disponível na gôndola.
- 11) **Agricultura local:** proporção de produtos locais adquiridos pelos supermercados em relação ao volume total de frutas e hortaliças adquiridas. O HortiEscolha já disponibiliza as informações do produto e da época de produção dos diferentes municípios.

O segundo passo, em andamento em parceria da GS1, organização internacional responsável pela automação comercial, é padronizar a caracterização das frutas e hortaliças frescas no CNP – Cadastro Nacional do Produto da GS1 e padronizar a caracterização do produto ao longo da cadeia. Na situação atual é impossível utilizar todo o potencial da automação comercial.

A caracterização numérica no CNP do mesmo produto, variedade, tamanho e classificação, é diferente para cada empresa, o que impede a análise de desempenho do mesmo produto de diferentes empresas. A proposta é oferecer às empresas, no momento do cadastramento do seu produto, um cardápio de caracterização e um código padronizado de identificação.

A caracterização do produto pelo fornecedor na produção e no atacado é diferente da caracterização do produto pelo varejo. O varejo agrupa variedades e tamanhos diferentes num mesmo item, perdendo as informações necessárias a uma boa gestão. É preciso que a caracterização seja padronizada e adotada por todos os elos da produção ao consumo.

2.7. Eu sei produzir, só não sei comercializar!

A situação da comercialização é complexa. O produto hortícola fresco não sofre nenhum processo de transformação depois da colheita. Na cadeia de valor de hortícolas frescos não existe um elo coordenador. No caso dos produtos agrícolas industrializados, o agricultor é o fornecedor de matéria prima e a indústria estabelece os padrões para essa matéria prima, os volumes de compra e a época do fornecimento. A indústria desenvolve novos produtos, novas embalagens, estuda o mercado consumidor, faz propaganda dentro e fora dos estabelecimentos comerciais, tem sistema de venda e distribuição, SAC, SOC, assessoria o comprador e assim por diante; ou seja, a indústria coordena a cadeia, o que de nenhum modo ocorre no caso de hortícolas frescos, em que ninguém coordena a cadeia.

A característica mais importante e comum a todos os elos da cadeia de produtos hortícolas frescos é a *falta de confiança*. O produtor não confia no atacadista, que não confia no produtor. O varejista não confia no atacadista e o consumidor não confia no produto.

A frase “Eu sei produzir, só não sei comercializar” mostra bem a atitude de desalento da grande maioria dos produtores de frutas e hortaliças frescas, na comercialização dos seus produtos.

Produtores pequenos, produto perecível, sazonalidade, grande diferenciação de valor por qualidade e tamanho, grande variação de oferta e preço, rápida perda de valor na pós-colheita, ausência de cadeia de frio e de informação, conferem ao produtor de frutas e hortaliças frescas uma grande fragilidade comercial, tornando a operação de comercialização uma aventura arriscada.

É comum que os produtores de frutas e hortaliças frescas nem mesmo conheçam os compradores para quem emitem suas notas fiscais, enviam produtos tortos misturados com restos, achando que vão enganar o comprador, desconheçam a grande diferenciação de valor praticada por qualidade e por tamanho no mesmo dia e que só procurem o comprador dias antes da colheita do produto.

O “Programa de Apoio ao Produtor na Comercialização” foi desenvolvido em 1997 e já atendeu milhares de produtores. Ele foi organizado em etapas:

- 1^a Dia de Cidade.
- 2^a Treinamento.
- 3^a Monitoramento da Competitividade.
- 4^a Avaliação de Safra.

O nome “Dia de Cidade” foi adotado como um contraponto ao “Dia de Campo” – o momento em que os produtores avaliam a aplicação prática de novas técnicas de produção. O “Dia de Cidade” é uma visita dos produtores ao Ceasa, para que eles conheçam os seus compradores atuais e potenciais, avaliem a competitividade do seu produto, atestem a grande diferenciação de valor por qualidade e por tamanho no mesmo dia, entendam os determinantes da diferenciação de valor, os desafios e dificuldades do seu comprador e debatam os seus problemas na comercialização com os técnicos da Ceagesp. O objetivo do “Dia de Cidade” é mudar a postura do produtor na comercialização, de um simples expectador a um agente atuante na busca pela diferenciação de valor do seu produto e pelo seu reconhecimento no mercado.

O “Treinamento” é o momento de preparação do grupo de produtores que quer ingressar no “Monitoramento da Competitividade”, quando os padrões e as regras são definidos e combinados com os produtores.

O “Monitoramento da Competitividade” é um serviço diário oferecido pela Ceagesp de acompanhamento e avaliação dos produtos enviados pelos produtores que aderirem ao programa. O procedimento é

simples. Recebemos um aviso por email (no início do trabalho utilizávamos o fax) com os dados do produto: data de chegada ao mercado, comprador, produto, variedade, classificação. O técnico da Ceagesp visita o atacadista, avalia a qualidade e a conformidade de tamanho do produto. O produtor recebe a avaliação para cada remessa, no mesmo dia. A maior parte dos problemas encontrados (como baixa homogeneidade de tamanho e coloração, danos mecânicos que ocorrem na colheita e na pós-colheita, ponto de colheita e outros como sujeira, cal, defeitos no pedúnculo, mistura de produtos bons com defeituosos) pode ser sanada pelo produtor na sua próxima remessa. Alguns problemas, como antracnose na manga, broca do tomate e outros, só poderão ser prevenidos na próxima safra. O “Monitoramento” muda a postura do atacadista, tornando-o um parceiro na busca de diferenciação.

A “Avaliação de Safra” é a última etapa. Ela reúne produtores, técnicos locais, pesquisadores, compradores e técnicos da Ceagesp, na região de produção. A avaliação do desempenho da produção naquela safra, os problemas e desafios enfrentados e resolvidos ou não, são de responsabilidade dos produtores e técnicos locais. Os resultados do monitoramento e os dados estatísticos de comercialização, preço, volume por origem e por semana, são apresentados pelos técnicos da Ceagesp. A avaliação do desempenho da comercialização no mercado atacadista é apresentada pelos compradores. A participação dos pesquisadores ajuda na compreensão e no detalhamento dos problemas e na definição de estratégias de melhoria. Uma boa reunião de “Avaliação de Safra” deve definir com clareza os problemas e programar o que deve ser feito para melhoria da produção e da comercialização na próxima safra.

3. Ceasa

Estamos convictos da necessidade de existência dos centros de abastecimento - Ceasas para a garantia do abastecimento urbano com produtos hortícolas frescos e da sobrevivência digna do pequeno produtor.

É preciso que eles sejam centros logísticos eficientes de recebimento, consolidação e distribuição dos produtos frescos perecíveis e centros de informação, desenvolvimento, capacitação, controle de qualidade e de apoio ao pequeno produtor, ao pequeno varejo e ao pequeno serviço de alimentação, com isso eliminando ou diminuindo as atuais distorções em favor dos grandes e favorecendo a concorrência leal.

Os Ceasas podem alavancar a modernização e a competitividade do agricultor pelo “bolso”. A perspectiva de lucro, de melhoria de vida, é o melhor impulso de mudança. Em resumo, o Ceasa é, e se não é deveria ser, o “umbigo do mundo” hortícola, o lugar por onde tudo passa e onde tudo acontece.

As perspectivas atuais, em 2017, são de grandes mudanças, de construção de um novo Ceasa. Ainda não sabemos se privado ou estatal. Ele deve ser:

- 1) Um centro comercial atacadista, com características semelhantes a um shopping, onde centenas de empresas concorram comercializando os seus produtos, num ambiente que permita o atendimento às exigências legais sanitárias para o comércio de alimentos e às necessidades dos seus atacadistas, fornecedores e compradores.
- 2) Um centro logístico eficiente que permita o recebimento ágil de centenas de produtos diferentes, de milhares de agricultores, por centenas de atacadistas, utilizando diferentes tecnologias de movimentação e conservação e a sua entrega a milhares de compradores, nos volumes solicitados.
- 3) Um centro de comércio justo, regido por um código comercial para produtos perecíveis que estabeleça as responsabilidades de cada parte e arbitragem rápida de atritos comerciais e que tome medidas de incentivo à concorrência e que ajude no estabelecimento de confiança entre as partes nas relações comerciais.
- 4) Um centro de informação que colete informações na produção, no atacado e no varejo e que divulgue as informações coletadas e faça análises do comportamento e das perspectivas do mercado.

- 5) Um centro de capacitação de todos os elos da cadeia de abastecimento: produção, atacado, distribuição, varejo e serviço de alimentação, com ênfase no apoio ao pequeno.
- 6) Um centro de pesquisa e desenvolvimento de ferramentas de modernização e de transparência na comercialização de produtos perecíveis frescos.
- 7) Um centro que impulsione a segurança alimentar, a modernização e a transparência na comercialização.
- 8) Um centro que facilite ao seu usuário a obediência à legislação vigente, como a do resíduo sólido, da embalagem, da segurança do alimento.
- 9) Um centro que dê prioridade às empresas atacadistas, que compram direto do produtor, e que permita o funcionamento de outras empresas complementares como distribuidoras, empresas de prestação de serviços logísticos como descarga, carga, entrega, empresas prestadoras de serviços de beneficiamento, embalamento e consolidação, empresas prestadoras de serviço de reciclagem e higienização de caixas, empresas prestadoras de serviço de pré-resfriamento e refrigeração, empresas prestadoras de serviço de amadurecimento de frutas.
- 10) Um centro de comercialização climatizado, apropriado para a manutenção da qualidade dos seus produtos – temperatura, umidade e controle de etileno.

4. Comitês de promoção e defesa por produto

É característica própria da produção agrícola sua extrema pulverização, uma vez que é exercida por milhares de produtores. Essa característica torna impossível ao produtor individual criar sua própria tecnologia de produção, obter informações mercadológicas confiáveis e atualizadas e levar a efeito ações de marketing em seu sentido amplo, que compreende toda a cadeia de preparo de um produto até alcançar seu mercado: classificação, embalagem, transporte, exposição no ponto de venda e propaganda.

Essas questões são, no Brasil, sempre tratadas pelo governo, de forma centralizada e burocrática, reduzindo crescentemente a autonomia dos diversos atores da cadeia de produção, através de um número também crescente de normas elaboradas por quem pouco comprehende os problemas existentes e em nada pode contribuir para as soluções: burocratas criando espaços de poder para si próprios.

Nossa principal concorrente no agronegócio mundial, os Estados Unidos, implantou, a partir de 1.960 (há mais de cinquenta anos), um sistema que permite que o agricultor assuma a coordenação da cadeia de seu produto. O sistema foi também adotado com grande sucesso por países como o Canadá, a Austrália, Nova Zelândia, Austrália, em que os agricultores têm perfil empreendedor, como também o têm os agricultores brasileiros.

Citando apenas um exemplo concreto de como o sistema funciona: os bataticultores do Estado de Idaho, através do *Idaho Potato Commission* determinam que pesquisa agronômica precisa ser levada a efeito, escolhem quem deve fazer a pesquisa e financiam praticamente 100% da pesquisa realizada no maior estado produtor de batata dos EUA. O sistema permite, ainda, a existência de um amplo sistema de informação de produção, de comercialização e de tecnologia administrado pela *Commission*. Permite, ademais, a existência de um programa de marketing, que estabelece os padrões mínimos de qualidade, desenvolve pesquisas com o consumidor, oferece orientação e material de apoio para o varejo e serviços de alimentação, produz material didático para uso no sistema educacional e promove campanhas para o crescimento do consumo.

Todos os agricultores de produtos perecíveis frescos têm acesso ao PACA - Perishable Agricultural Commodities Act – um código comercial, com arbitragem rápida, criado em 1930, para prevenir condutas fraudulentas e injustas na comercialização e que exige um registro e uma licença de funcionamento do USDA para os comerciantes de produtos perecíveis frescos.

Para atuar com eficiência no mercado mundial globalizado, o Brasil precisa dispor de uma estrutura legal semelhante à dos americanos. A primeira e mais importante deve permitir a criação de Comitês de Promoção dos Produtos Agrícolas, como proposto a seguir.

O Congresso Nacional decreta:

Art. Único - Fica criada, no âmbito do Ministério da Agricultura e da Pecuária, a Câmara de Promoção dos Produtos Agrícolas, cuja finalidade é operacionalizar o estabelecimento e a operação de programas de promoção específicos para cada determinado produto agrícola, em âmbito nacional ou regional, e que incluem uma combinação de atividades de pesquisa agronômica, de promoção do produto agrícola e de informações mercadológicas, visando manter e expandir os mercados para os produtos agrícolas brasileiros, através da criação de Comitês específicos por produto, com fundos originários de contribuições obrigatórias dos produtores, dos distribuidores e dos processadores e também por dotações do Tesouro Nacional, na forma determinada por Regulamento.

Parágrafo Único - A criação de um determinado Comitê de Promoção de Produto Agrícola será solicitada pelos interessados à Câmara de Promoção dos Produtos Agrícolas do Ministério da Agricultura e da Pecuária, que promoverá audiência pública e votação entre os produtores, distribuidores e processadores que serão abrangidos pela criação do referido Comitê, determinando-se assim sua criação e o valor da contribuição de produtores, distribuidores e processadores por unidade comercializada, a maneira de cobrança dessa contribuição e a composição representativa e diretiva do Comitê, como determinado por Regulamento.

Legislação dos Estados Unidos da América

United States Code

Title 7 – Agriculture

Chapter 101 – Agricultural Promotion

Subchapter I – Commodity promotion and evaluation

Seção 7401- Promoção e avaliação de produtos agrícolas.

“Lei de promoção de produtos agrícolas”.

Lei federal que garante:

- O estabelecimento e operação de um programa de promoção de um determinado produto agrícola e que inclui uma combinação de atividades de promoção, de pesquisa e de informações de produção e consumo;
- Sua provisão de fundos é originária de contribuições obrigatórias de produtores e/ou de processadores e sua finalidade é manter ou expandir mercados e usos para o produto agrícola em questão.

Justificativas do Congresso americano

1) A produção de produtos agrícolas desempenha um papel significativo na economia dos Estados Unidos. Milhares de produtores dos Estados Unidos estão envolvidos na produção agrícola e esses produtos são consumidos por milhões de pessoas dos Estados Unidos e de países estrangeiros.

2) Os produtos agrícolas devem ser de alta qualidade, estar prontamente disponíveis, ser adequadamente manipulados e eficientemente comercializados para assegurar aos consumidores um abastecimento adequado.

3) A manutenção e expansão dos mercados existentes e o desenvolvimento de novos mercados para os produtos agrícolas através de programas genéricos de promoção, pesquisa e informações de mercado são vitais para o bem-estar das pessoas envolvidas na produção, comercialização e consumo desses produtos, assim como para a economia geral dos Estados Unidos.

4) Atividades de promoção genérica, de pesquisa e de informações de mercado e consumo para os produtos agrícolas, pagas pelos produtores e outros segmentos que colhem benefícios dessas atividades proporcionam uma oportunidade ímpar aos produtores de informar os consumidores sobre um particular produto agrícola.

- 5) É importante assegurar que as atividades de promoção genérica, pesquisa e informação para produtos agrícolas sejam conduzidas de maneira coordenada e efetivamente planejada para reforçar a posição desses produtos nos mercados e para manter e expandir seus mercados e usos. Auditorias independentes sobre a efetividade das atividades de promoção genérica desses programas devem ser conduzidas periodicamente para assessorar o Ministro da Agricultura, de modo que ele possa assegurar a consecução dos objetivos dos programas.
- 6) O desenvolvimento, o financiamento e a implementação de modo cooperativo de programas de pesquisa, promoção e informações para os produtos agrícolas, nacionalmente coordenados, são necessários para manter e expandir os mercados existentes e para desenvolver novos mercados para esses produtos.
- 7) Os produtos agrícolas fluem através do comércio interestadual e internacional e produtos agrícolas e seus derivados que não fluem por esses canais de comércio oneram diretamente ou, pelo menos, afetam negativamente o comércio interestadual e internacional de produtos agrícolas e seus derivados.
- 8) Os programas de promoção de produtos agrícolas têm a capacidade de oferecer significativos benefícios no que se refere à eliminação de perdas para os produtores e para o público.
- 9) Esses programas genéricos de promoção são de particular benefício para os pequenos produtores que, com freqüência, não dispõem de recursos ou de poder de mercado para fazer propaganda por si mesmos e que, por outro lado, estão frequentemente incapacitados de beneficiar-se da economia de escala disponível em promoção e propaganda

5. Agradecimentos e autoria

O trabalho aqui descrito e alguns outros, como o desenvolvimento e impressão de 280.000 cartilhas técnicas, foram possíveis pelo apoio financeiro e administrativo da Ceagesp e pela parceria entre os membros da equipe em prol de um objetivo comum: o desenvolvimento de ferramentas que permitam maior transparência na comercialização, a maior participação do produtor no valor final do seu produto, a melhor qualidade, a maior diversidade e o maior consumo de frutas e hortaliças frescas.

Os arquivos originais dos documentos aqui citados estão disponíveis em www.hortibrasil.org.br/olhodofuracao.

6. Fontes de consulta

- <http://www.agricultura.gov.br/legislacao>
- <http://www.bv.fapesp.br/pt/auxilios/46142/apoio-a-tomada-de-decisao-do-servico-de-alimentacao-escolar-na-escolha-aquisicao-controle-de-quali/>
- www.hortibrasil.org.br
- www.hortiescolha.com.br
- www.ams.usda.gov.br
- www.unece.org/leginstr/agri.html
- <http://postharvest.ucdavis.edu/>

Capítulo 3

Frutas e Hortalícias: a importância da qualidade sensorial e a aceita- ção do consumidor

Rosires Deliza

1. Introdução

Mudanças nos hábitos de consumo afetando a saúde do consumidor e a importância das frutas e hortaliças na dieta

Os hábitos alimentares estão sendo influenciados pela globalização e vida moderna alterando a forma dos indivíduos se alimentarem e trazendo problemas de saúde às populações. O excesso de peso (sobre peso) e a obesidade são um dos maiores problemas de saúde pública da atualidade, cuja prevalência mais que dobrou nos últimos 35 anos (WHO, 2010). A Organização Mundial da Saúde (WHO) relatou que 52% dos adultos de todo o mundo estavam acima do peso em 2014. Entre as crianças e adolescentes, o cenário é ainda pior e os números aumentaram de 32 milhões em 1990 para 42 milhões em 2013 (WHO, 2015). Estima-se que até o ano de 2025 o número de crianças com excesso de peso em todo o mundo alcançará 70 milhões, caso medidas preventivas e de controle não sejam tomadas (WHO, 2015).

Nos países em desenvolvimento a obesidade tem sido considerada o resultado de uma série de mudanças na dieta, na atividade física, na saúde e nutrição dos indivíduos, que tem sido denominada de transição nutricional. A melhoria econômica dos países mais pobres implica em benefícios para a população; porém, ao mesmo tempo, em adquirir problemas dos países industrializados, os quais incluem o sobre peso e a obesidade. A Figura 1 ilustra o aumento do sobre peso com a renda mostrando a situação geral e a partir dos países menos desenvolvidos para os mais desenvolvidos. Conforme se desenvolvem, começam a enfrentar muitos dos problemas comuns nas nações desenvolvidas, entre os quais, como já mencionado, estão o sobre peso e obesidade (WHO, 2015).

As áreas urbanas vivenciam a transição nutricional mais intensamente que as rurais e, como consequência, apresentam índices mais elevados de obesidade. As cidades oferecem maiores possibilidades de escolhas alimentares, com preços inferiores. Além disso, o trabalho nas cidades geralmente demanda menor esforço físico do que no campo. Outro fator importante nessa transição nutricional é a maior inserção da mulher no mercado de trabalho, ficando mais horas fora do lar, estando mais ocupada para as compras e o preparo de refeições saudáveis. Se em 1900 apenas 10% da população mundial habitava as cidades, atualmente esse percentual atinge quase metade de todo o globo. Apesar das considerações sobre a obesidade versus áreas urbanas, isso não significa que a zona rural está isenta desse problema. O aumento da mecanização no campo levou à redução do esforço físico, ao mesmo tempo em que houve maior disponibilidade de alimentos, embora não necessariamente de melhor qualidade nutricional. Foi observado que muitas propriedades rurais abandonaram as culturas de subsistência ou as múltiplas, que podiam proporcionar uma dieta mais equilibrada, em favor de uma única cultura de rendimento mais elevado.

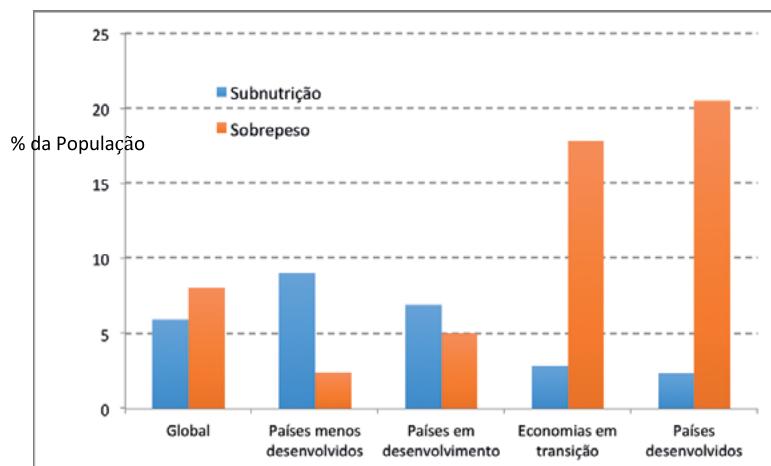


Figura 1. Situação nutricional em termos de subnutrição e sobrepeso versus desenvolvimento dos países.
Fonte: Fao (2016).

Outro fator que vem contribuindo para a transição nutricional é o aumento na importação de alimentos dos países industrializados. Isso faz com que as dietas tradicionais com grãos, frutas e vegetais deem lugar às refeições ricas em gordura e açúcar. Por exemplo, na China, quando a renda per capita cresceu quatro vezes após as reformas econômicas do final da década de 1970, o consumo de alimentos ricos em gordura também disparou. No México e no Brasil, onde o excesso de peso costumava ser um sinal de riqueza/prosperidade, agora frequentemente é sinal de pobreza. O aumento da disponibilidade de alimentos a preços mais baixos significa que os pobres têm acesso à dieta mais rica. Enquanto a elite pode optar por adotar um estilo de vida saudável, os indivíduos de menor renda, por outro lado, têm menos escolhas alimentares e acesso mais limitado à educação nutricional.

Os efeitos da transição nutricional causam, além da obesidade, sérios problemas à saúde das populações. Por exemplo, as consequências no organismo humano do elevado consumo das bebidas açucaradas, bebidas artificialmente adoçadas e néctares/sucos de frutas têm recebido considerável atenção das comunidades científicas e órgãos de saúde pública. O elevado consumo das referidas bebidas além de contribuir para o aumento da obesidade pode favorecer o desenvolvimento de diabetes tipo 2 (IMAMURA et al., 2015).

Diante desse preocupante cenário, faz-se necessário incentivar a alimentação saudável visando fornecer a ingestão dos nutrientes benéficos para a saúde e o bem-estar. Entre tais alimentos estão as frutas e hortaliças, cujo consumo vem sendo incentivado em diversos programas de saúde pública nacionais e internacionais; pois, consumir adequada variedade de frutas e hortaliças é um importante elemento do comer saudável. Ressalta-se que os benefícios que esses produtos conferem ao nosso organismo contra doenças cardíacas e certos tipos de câncer não são alcançados com a ingestão de medicamentos ou suplementos que contêm os nutrientes individuais das referidas frutas e hortaliças. Os estudos relatam que o efeito benéfico na prevenção de doenças está nos alimentos, a partir da combinação dos nutrientes presentes, e não na ingestão de nutrientes isoladamente (SCRINIS, 2013). O consumo de pelo menos 400g de frutas e vegetais /dia é recomendado pela FAO/WHO (2004) para auxiliar na redução de riscos dos sérios problemas que incluem doenças cardíacas, acidente vascular cerebral (AVC), obesidade e diabetes tipo 2, além de prevenir ou minimizar várias deficiências de micronutrientes, especialmente em países menos desenvolvidos.

A ingestão desses importantes aliados da boa saúde é dependente de uma série de variáveis do complexo processo que envolve a escolha e consumo de alimentos e bebidas. De acordo com Shepherd (1999), nossas escolhas alimentares dependem de um grande número de fatores incluindo variáveis culturais e sociais às quais se referem ao indivíduo (com suas características individuais, crenças, atitudes, idade, gênero, renda, conhecimento sobre nutrição, etc.), ao alimento (tipo de produto e características sensoriais, preço, embalagem/rótulo, conveniência, disponibilidade, etc.) e ao contexto (tamanho da família, grau de urbanização, momento do dia, crianças no domicílio, etc.). Portanto, promover o aumento do consumo de frutas e vegetais por razões de saúde implica no grande desafio de melhorar a oferta e o sistema de distribuição além de, acima de tudo, garantir a segurança e qualidade dos produtos. Esforços para expandir e diversificar a produção e consumo de frutas e hortaliças requerem o desenvolvimento de políticas multisectoriais específicas em cada país e programas que enfoquem questões tanto relacionadas à oferta (produtor) quanto à demanda (consumidor). Nesse sentido, as estratégias que contemplam os desafios socioculturais, econômicos, educacionais e técnicos incluem aumentar e diversificar a produção; aumentar a consciência dos consumidores sobre os benefícios de uma dieta equilibrada e desenvolver a motivação e as competências necessárias para a ingestão de vegetais; entender a expectativa do consumidor em termos da aparência, sabor e textura dos produtos. A viabilização desta última estratégia implica na utilização da Análise Sensorial e Estudos do Consumidor para conhecer o produto e suas características sensoriais.

2. Análise Sensorial (AS)

Definição, importância e etapas da análise sensorial

Análise Sensorial (AS) é definida como a disciplina científica usada para evocar, medir, analisar e interpretar as respostas aos produtos percebidas pelos sentidos da visão, audição, tato, gosto e olfato (STONE; SIDEL, 2004). Todos esses sentidos são importantes quando consumimos um alimento. Para exemplificar, vamos considerar que estamos comendo uma maçã. O primeiro sentido a ser estimulado é o da visão – olhamos a fruta e podemos observar sua cor, forma, tamanho, presença/ausência de defeitos. Em seguida a maçã vem até a boca e seu aroma pode ser percebido. Durante a mastigação é possível sentir a crocância, ouvir o som da fruta sendo quebrada em pedaços menores para facilitar a deglutição, perceber todas as características relacionadas ao sabor e também experimentar as sensações que sobram após engolir a porção da fruta. Imagine se alguma dessas experiências estiver faltando – uma maçã seria completa se não sentirmos a crocância na boca? Portanto, AS estuda a relação entre determinado estímulo e a resposta do indivíduo. O processo envolvendo tal resposta tem pelo menos três passos (Figura 2). O estímulo alcança o órgão dos sentidos e é convertido em sinal nervoso que segue para o cérebro. Com o auxílio de experiências anteriores que estão armazenadas na memória, o cérebro interpreta, organiza e integra a sensação em percepções. Finalmente a resposta é formulada de acordo com as percepções do indivíduo (MEILGAARD; CIVILLE; CARR, 1999).

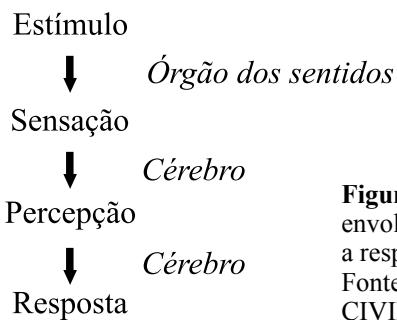


Figura 2. Etapas do processo envolvendo o estímulo físico e a resposta do indivíduo.
Fonte: (MEILGAARD; CIVILLE; CARR, 1999).

Considerando que as pessoas frequentemente fornecem distintas respostas para o mesmo estímulo, quando se organiza um estudo sensorial, faz-se necessário levar em consideração que tal diferença entre as respostas de dois avaliadores pode ter sido causada tanto pela diferença na sensação recebida, pois os órgãos dos sentidos diferem em sensibilidade, como pelo distinto processamento mental dado à sensação. Isto é, pela pouca familiaridade com algum odor ou sabor específico ou pela falta de treinamento para expressar o que está sentindo por meio de palavras e números. Por meio da correta aplicação da AS, o treinamento e o uso de referências contribuem para formatar o processo mental fazendo com que as respostas dos participantes do estudo convirjam para uma mesma direção. Quando essa abordagem é considerada significativa, é que avaliadores treinados estão sendo os responsáveis pela realização do estudo. Entretanto, a definição do tipo de avaliador que vai participar do teste é apenas uma das etapas que devem ser consideradas quando se organiza um estudo sensorial. Detalhes sobre os tipos de avaliadores usados em estudos sensoriais são considerados mais adiante neste capítulo.

A clara definição dos objetivos é fundamental para que o estudo tenha sucesso e, a partir de tal definição, ser possível determinar o teste que será empregado. Questões relacionadas ao Comitê de Ética em Pesquisa (CEP) também devem ser resolvidas antes de iniciar o estudo. Recomenda-se consultar o site da Plataforma Brasil, disponível em: <http://aplicacao.saude.gov.br/plataformabrasil/login.jsf>, e seguir as orientações referentes à aprovação do estudo naquele Comitê. Em seguida, recomenda-se que o responsável pelo experimento examine todas as amostras que serão analisadas. Tal procedimento vai permitir

que se tomem providências em relação a evitar vieses trazidos por características específicas das amostras (por ex. deve ser usado o recurso da iluminação vermelha para mascarar a cor se a cor diferir entre elas e influenciar o teste). A etapa seguinte refere-se ao delineamento do estudo. Nesta fase uma série de procedimentos devem ser previamente definidos, como o preparo das fichas, critérios para o preparo das amostras e definição do tipo de avaliador (treinado ou não), como será a análise dos dados para então ocorrer a coleta de dados propriamente dita. Segue-se então para a análise estatística onde se deve investigar os efeitos principais, as interações assim como o efeito de outras variáveis do estudo (presença de informação, ordem de apresentação, diferentes dias do estudo, etc.) assim como variáveis que foram coletadas e relacionadas aos participantes (por ex. gênero, escolaridade, nível socioeconômico; ou questões atitudinais diversas, dependendo do objetivo do estudo, por exemplo, atitude em relação à saúde, em relação ao consumo de novos produtos). Ao término da análise estatística é possível interpretar os resultados e expressá-los em termos das recomendações que deverão ser seguidas.

Atualmente a avaliação sensorial tornou-se uma ferramenta insubstituível na indústria, pois interage com setores chaves da produção de alimentos. As principais aplicações da AS são no controle de qualidade, desenvolvimento de produto, especificação da matéria prima, reformulação de produto/redução de custos, monitoramento da concorrência, estudos de vida útil, indicação dos apelos para a propaganda. A Figura 3 mostra a inter-relação da AS com os diversos setores/departamentos da indústria.

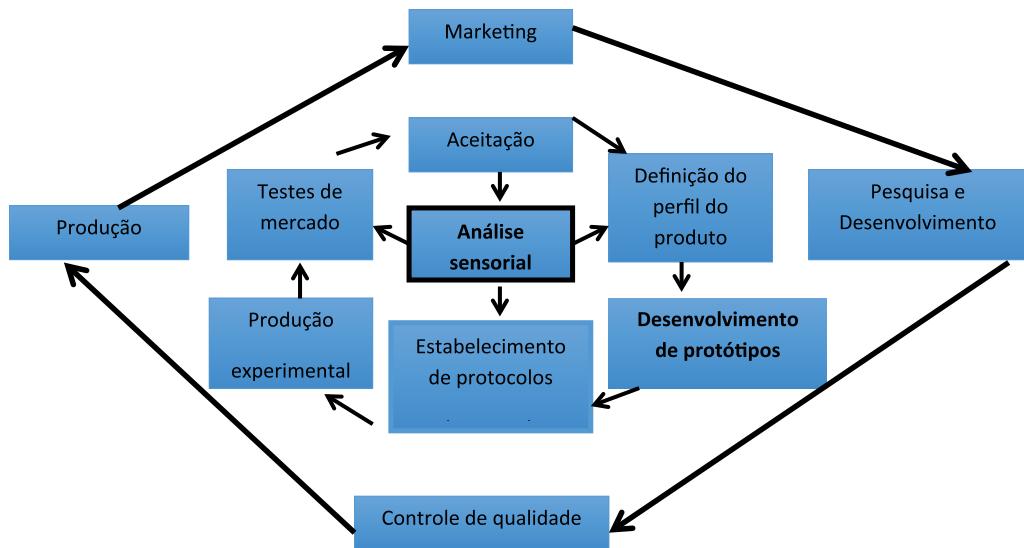


Figura 3. Análise sensorial na indústria de alimentos.

Fonte: Carbonell-Barrachina (2007).

A AS é uma ciência de natureza multidisciplinar que acomoda pesquisa com interesses diversos. Nos últimos 15-20 anos a área alcançou considerável progresso devido ao desenvolvimento de novas metodologias e abordagens, além de avançar no entendimento das respostas do consumidor em relação aos alimentos possibilitando melhor compreender os atributos que dirigem a preferência do público alvo (TUORILA; MONTELEONE, 2009). Dessa forma, investigar as características sensoriais dos produtos é uma das importantes atribuições da AS.

Características sensoriais

As características sensoriais dos alimentos são geralmente percebidas na seguinte ordem:

- Aparência.
- Aroma/odor.
- Consistência/textura.
- Sabor/gosto/sensações (metálico, adstringente, picante, etc).

Porém, no processo de percepção, os atributos se sobrepõe dificultando a avaliação se o indivíduo não receber treinamento para realizar análises mais complexas que envolvem a descrição sensorial. Entretanto, cada vez mais o interesse está voltado para investigar os alimentos considerando-se a avaliação do consumidor, isto é, o indivíduo que usa/consume/gosta do produto, mas sem ter sido treinado em relação às características sensoriais.

A aparência é, normalmente, o único atributo no qual podemos basear a escolha e/ou decisão de compra e, muitas vezes, usamos como pistas para inferir sobre o produto. As características relacionadas à aparência são:

- Cor: atributo importante para atrair ou repelir o consumidor, pois alterações na cor podem ser indícios de deterioração do produto.
- Tamanho e forma.
- Textura da superfície.
- Transparência (para alimentos líquidos).
- Carbonatação: grau de efervescência.

O odor de um produto é detectado quando os compostos voláteis são aspirados para o nariz e percebidos pelo sistema olfatório. Aroma é o odor do alimento e fragrância refere-se ao odor de perfume ou cosmético. A quantidade de compostos voláteis que exalam de um produto depende de diversos fatores como temperatura e da própria natureza dos compostos. Assim como a aparência, o odor/aroma pode atrair ou repelir o consumidor.

O terceiro conjunto de atributos a ser considerado são aqueles percebidos na boca; porém, diferentes do gosto e das sensações químicas. São denominados:

- Viscosidade: quando se referem aos fluidos com comportamento Newtoniano (ex: água, cerveja).
- Consistência: comportamento não Newtoniano, isto é alimentos semissólidos (ex: purês, molhos, sucos).
- Textura: referindo-se aos produtos sólidos.

A textura é um atributo bastante complexo e pode ser definida em termos das propriedades mecânicas, geométricas e de umidade. As propriedades mecânicas referem-se à reação ao stress, sendo elas:

- Dureza.
- Coesividade.
- Adesividade.
- Densidade.
- Elasticidade.

As propriedades geométricas estão relacionadas à percepção das partículas (tamanho, forma, orientação) avaliadas por meio do tato. São elas:

- Lisura, suavidade.
- Arenosidade.
- Granulosidade.
- Sensação de pó.
- Fibrosidade.
- Grumosidade.

Finalmente, as propriedades relacionadas à umidade referem-se à percepção da água, óleo, gordura do produto, medidas por meios tácteis. São elas:

- Umidade.
- Água liberada/exsudada.

As características acima descritas são percebidas pelos nossos cinco sentidos, isto é, visão, tato, olfato, audição e gosto e podem ser avaliadas por diversas técnicas de análise sensorial, cuja escolha vai depender do objetivo do estudo. Desse modo, é de fundamental importância identificar **o quê** medir, definir **como** medir para então realizar a coleta e análise dos dados e, finalmente, interpretar os resultados.

3. Fatores importantes na condução de estudos sensoriais

Alguns fatores são fundamentais para o êxito do estudo e, entre eles, temos o laboratório de análise sensorial, o controle das amostras e os cuidados com os avaliadores.

Laboratório de Análise Sensorial

O laboratório deve estar localizado em área isenta de barulho, odores (deve ser inodoro), ter fácil acesso e temperatura ambiente controlada. Normas internacionais já foram propostas em relação às características, dimensões e requisitos especiais desse laboratório. A ABNT NBR ISO 8589:2015 estabelece as condições específicas que devem ser atendidas e a ISO 8589:2007 fornece exemplos de layout considerando os requisitos indispensáveis em termos da necessidade de adequada ventilação e independência da cozinha e da área de preparo de amostragem como sobre o acesso dos participantes do teste às cabines sensoriais. Um laboratório de AS tem basicamente as seguintes áreas:

- **Sala de teste**, a qual geralmente combina dois elementos: as cabines (principal sala usada para a maioria dos testes sensoriais) e área para colocar uma mesa geralmente redonda/oval onde se realizam treinamentos da equipe e etapas preliminares de estudos descritivos. As dimensões e características das cabines devem permitir que os avaliadores realizem os testes com conforto e isoladamente, segundo os padrões internacionais estabelecidos, por exemplo, pela ISO8589:2007. Elas contêm cuspideira e água corrente para permitir ao avaliador não engolir a amostra. A iluminação deve ser adequada com luz branca de forma a permitir a visualização da amostra e luz a colorida (vermelha) deve estar disponível quando há necessidade de mascarar a aparência do produto. O contato entre o avaliador e o responsável pelo teste se dá através da abertura semelhante a uma porta, por onde as amostras são entregues. Atualmente a coleta de dados pode ser computadorizada e, para tal, softwares específicos estão disponíveis. Esse avanço agiliza o estudo e minimiza erros decorrentes da tabulação de dados. O número de cabines sensoriais vai depender do volume de teste realizado por ano. Stone e Sidel (2004) contemplaram essa questão e forneceram informação relacionando a área do laboratório em função do número de cabines, funcionários envolvidos e volume anual de análises. A Figura 4 mostra uma cabine sensorial e a visão geral de várias cabines.



Figura 4. (a) Cabine sensorial onde se observa: porta de acesso deslizante; coleta de dados computadorizada; cuspideira com água; interruptor para contato com o analista; (b) visão geral de várias cabines em um laboratório de análise sensorial.

Fonte: Laboratório de Análise Sensorial e instrumental da Embrapa Agroindústria de Alimentos.
Fotos: (a) Thomas May e (b) Amanda Canelas.

A mesa redonda/oval/retangular é fundamental para reunir a equipe de avaliadores e discutir sobre a padronização de procedimentos relacionados à coleta de dados, levantar os atributos sensoriais e definir amostras padrões em estudos descritivos. A Figura 5 apresenta avaliadores sentados à mesa em sessão de levantamento de atributos.



Figura 5. Equipe de avaliadores em sessão para levantamento de atributos.

Fonte: Laboratório de Análise Sensorial e instrumental da Embrapa Agroindústria de Alimentos.

Fotos: Amanda Canelas.

- **Sala de preparo de amostras** (preferencialmente isolada das cabines para evitar que odores e barulho decorrentes desta etapa do estudo interfiram no teste). Os equipamentos necessários vão depender do tipo de produto e preparo requeridos. Normalmente essa área dispõe de pia com água quente e fria, geladeira e freezer (para estocar amostra), fogão, exaustor, balança, armários para guardar itens de consumo, utensílios de cozinha e vidrarias, além de outros equipamentos específicos requeridos pelo produto sob avaliação. A ventilação na área de preparo de amostra é especialmente importante quando se tratar de amostras com propriedades aromáticas.

Além das áreas mencionadas anteriormente recomenda-se que um laboratório de AS tenha espaço para o responsável e também uma área de espera para acomodar os avaliadores enquanto aguardam o início do teste.

A adequada realização de um estudo sensorial requer rigoroso controle das amostras e os principais pontos são abordados a seguir.

Controle das amostras

Refere-se aos cuidados que se deve ter em relação ao preparo, apresentação e amostragem para o teste. Todo armazenamento e preparo prévio requeridos devem ser realizados em utensílios de vidro, porcelana ou aço inoxidável. O plástico deve ser evitado, pois pode alterar o aroma e/ou sabor do produto. Outro aspecto importante é o tempo definido como mínimo e máximo após o preparo que um produto pode ser usado para um teste sensorial. No caso de frutas e hortaliças, após o corte em porções padronizadas quanto ao tamanho e forma, deve-se ter atenção em relação ao tempo que a amostra fica exposta, aguardando o avaliador. Alterações podem ocorrer e causar viés ao estudo. Desse modo, faz-se necessário padronizar por quanto tempo determinada amostra mantém as características originais e seguir o mesmo procedimento ao longo de todo estudo.

Em relação à **apresentação da amostra aos avaliadores**, o analista sensorial deve cuidar para que todas estejam às mesmas condições quando forem entregues aos participantes, ou seja, a padronização é necessária em relação ao:

- Recipiente usado - os utensílios usados devem ser de cor neutra e, se possível, de porcelana ou vidro. Materiais descartáveis têm sido bastante utilizados na avaliação de diversos produtos; porém, não são recomendados em estudos como café e vinho.
- Tamanho da porção - todos os participantes do estudo devem receber a mesma quantidade de produto, o qual deve ser suficiente para avaliá-lo.
- Formato - equipamentos especiais podem ser úteis para garantir a homogeneidade no formato da amostra.
- Servindo a amostra – alguns produtos são avaliados sozinhos na maioria dos testes de diferença (por exemplo, frutas, verduras, biscoitos, café, carnes). Porém, quando avaliados por consumidores, devem ser apresentados da maneira que são normalmente consumidos, isto é, café com açúcar (se for o caso), geleia com torrada, vegetais e carnes com sal e temperos, de acordo com a preferência do consumidor. Alguns produtos requerem a presença de outro para ser testado (por exemplo, condimentos e molhos), os quais devem ser avaliados usando um carregador uniforme que não mascara as características do produto.
- Temperatura – antes de oferecer a amostra ao avaliador a temperatura deve ser verificada a fim de observar se está adequada. Produtos que são avaliados em temperaturas acima ou abaixo da ambiente (por exemplo, sopa e sorvete) requerem padronização nos procedimentos do preparo para reduzir variações de temperatura e, desse modo, possíveis vieses advindos garantindo, portanto, que a amostra recebida pelo primeiro avaliador vai ser semelhante àquela entregue ao último participante do estudo.
- Ordem de apresentação das amostras – deve ser balanceada, ou seja, cada amostra aparece em determinada posição igual número de vezes. Por exemplo, no caso de três produtos A, B e C que serão avaliados em um teste de aceitação, as seguintes ordens ocorrem: ABC – ACB – BAC – BCA – CAB – CBA, indicando que o número de participantes do estudo deve ser múltiplo de seis de modo a permitir que a apresentação das possíveis combinações ocorram igual número de vezes.
- Codificação das amostras – normalmente é usado número de três dígitos retirados da tabela de números aleatórios. A numeração não deve ser muito proeminente nem na amostra e nem na ficha de avaliação.

- Número de amostras por sessão – vai depender da fadiga mental e sensorial que pode causar ao avaliador e varia, portanto, com o produto. Testes preliminares podem ser úteis para determinar o número de amostras por sessão.

Em relação à **amostragem**, ressalta-se a importância do analista conhecer a história dos produtos que serão testados. Informação prévia sobre o manuseio das amostras experimentais e controle é importante para o planejamento e interpretação dos resultados. Recomenda-se manter o registro das amostras quanto à:

- Origem do produto – deve-se ter informação sobre quando e como foi preparado. No caso de frutas e vegetais, quando e como foi colhido, embalado e trazido para o laboratório para análise.
- Quantidade necessária para todos os testes – deve se estimar a quantidade de amostra para todos os testes que se planeja realizar considerando possíveis necessidades de repetição. Todos os produtos que representam determinada amostra devem proceder da mesma fonte (mesmo lugar de plantio, mesma linha de produção, mesma data, etc.).
- Condição de estocagem – onde as amostras foram armazenadas e sob quais condições.

Cuidado com os avaliadores

A maneira como um avaliador interage com o ambiente do estudo, o produto a ser investigado e os procedimentos do teste são fontes potenciais de variação no planejamento do experimento. Controlar as possíveis interações é essencial para minimizar as variáveis externas ao estudo. O treinamento da equipe (no caso de avaliadores treinados) ou a orientação aos participantes (no caso de consumidores) é fundamental para garantir o sucesso do estudo. É necessário preparar os participantes para o que eles esperam da situação real do teste, dar-lhes orientação e tempo para se sentirem confortáveis com os protocolos e fornecer-lhes informações suficientes para responder adequadamente às variáveis em estudo. Eles devem estar familiarizados com:

- Os procedimentos do teste – quantidade de amostra a ser avaliada, como deve ser testada (um gole e cuspir, uma inalada curta, uma mordida e mastigar?).
- A ficha usada no teste – incluindo as instruções para avaliação, escalas e questões.

Outro aspecto importante refere-se ao horário do dia que o teste vai ser realizado. Recomenda-se, quando se usa avaliadores não treinados, que ocorra em horário no qual o produto é normalmente consumido. Desse modo, a degustação, por exemplo, de produtos muito aromatizados ou alcoólicos no início da manhã não é recomendada, assim como a avaliação logo após refeições também deve ser evitada. Se as características de textura são atributos chaves para determinado produto, deve-se incluir apenas avaliadores com a dentição natural íntegra, ou seja, não podem participar indivíduos que usam prótese, total ou parcial. Semelhantemente, devem ser excluídas do estudo pessoas com problemas relacionados ao olfato ou que ingiram medicamento que afete a percepção dos gostos e aromas.

Equipes de avaliadores – painel de treinados e de consumidores

A avaliação sensorial pode ser realizada com dois tipos de participantes, avaliadores treinados, geralmente em testes descritivos e analíticos e com consumidores. Esses últimos têm sido utilizados para os mais variados tipos de estudos (LAWLESS; HEYMANN, 2010). Tradicionalmente o consumidor participava de testes envolvendo preferência/aceitação, qualidade percebida ou intenção de compra. Porém, mais recentemente, tem tomado parte de estudos descritivos utilizando metodologias específicas como o *Check-All-That-Apply* (CATA) (ARES; JAEGER, 2015) e enfocando a vida útil, como a análise de sobre-vivência (HOUGH, 2003). A Figura 6 ilustra os tipos de equipes sensoriais tradicionalmente consideradas e os respectivos testes, em geral, realizados.

A utilização dos dois tipos de equipe possibilita determinar as características sensoriais que mais se adaptam ao conceito de qualidade de produto no mercado alvo auxiliando no controle de qualidade e no desenvolvimento de novos produtos.

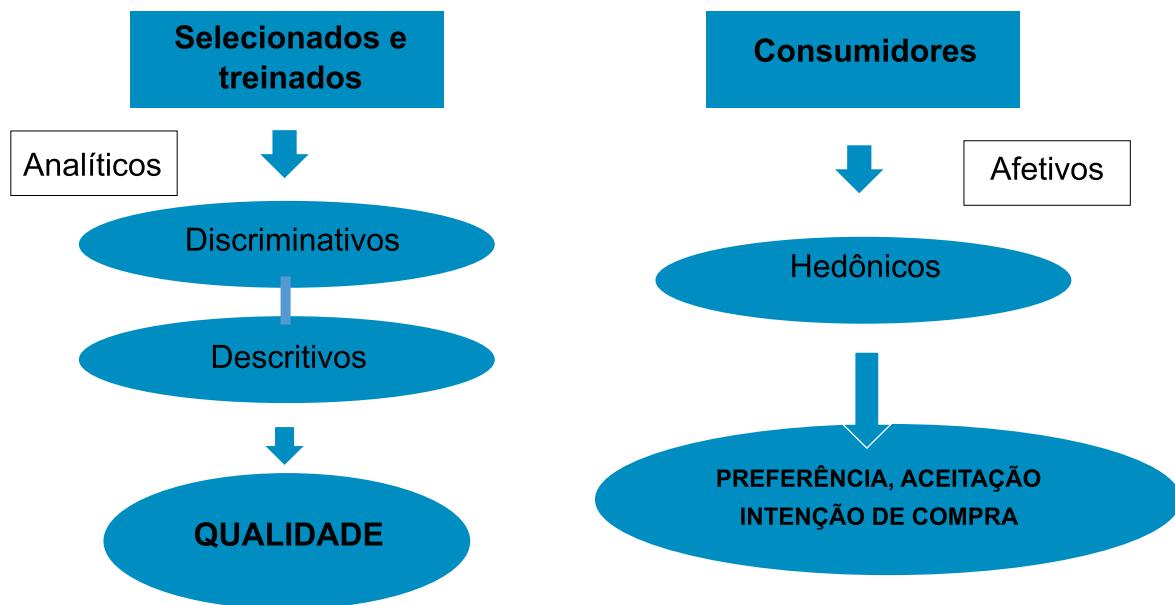


Figura 6. Tipos de equipes sensoriais e os testes que normalmente realizam.
Fonte: Elaboração própria.

Observando a Figura 6, pode-se inferir que várias são as metodologias sensoriais, que se distinguem pelo tipo de resposta obtida (descrição sensorial, detecção de diferença ou resposta hedônica) e estão relacionadas ao tipo de avaliador (treinado ou consumidor). A seguir, serão apresentadas diversas metodologias sensoriais e seu respectivo uso.

4. Metodologias sensoriais

A Análise Sensorial compreende uma série de técnicas para medir com precisão as respostas humanas aos alimentos minimizando os potenciais vieses causados pela identificação da marca ou qualquer outra informação que possa influenciar a percepção do avaliador. Como ilustrado na Figura 6, existem dois tipos de testes sensoriais, os analíticos (discriminativos e os descritivos) e os afetivos (hedônicos).

Os discriminativos, como o próprio nome sugere, avalia a diferença sensorial entre amostras e, para tal, os seguintes testes podem ser usados quando o objetivo é investigar se existe diferença sensorial perceptível entre duas amostras: triangular, comparação pareada e duo-trio. Normalmente são usados avaliadores treinados; porém, dependendo das exigências do experimentador e dos objetivos do estudo, pode ser feito por consumidores. Quando a diferença entre as amostras é grande e, portanto, óbvia, os testes discriminativos não são úteis. Nesse caso, recomenda-se o uso de técnicas com escalas, as quais permitem indicar a exata magnitude da diferença, ou a ordenação. Ou seja, os testes de diferença (triangular, comparação pareada e duo-trio) são recomendados apenas quando a diferença sensorial entre as amostras é sutil.

Quando o objetivo do estudo é descrever as características sensoriais dos produtos, os testes descritivos são recomendados. Dentre eles temos: a análise descritiva quantitativa (STONE et al., 1974), a análise tempo-intensidade - TI (DUIZER; GULLETT; FINDLAY, 1993; GUINARD; PANGBORN; SHOEMAKER, 1985), o perfil livre (DELIZA; MACFIE; HEDDERLEY, 2005; WILLIAMS; LANGRON, 1983) e mais recentemente tem sido sugeridas as metodologias *Check-all-that-apply-* CATA questions (ARES;

JAEGER, 2014), *Flash profiling* (DAIROU; SIEFFERMAN, 2002) e Dominância temporal das sensações - TDS (PINEAU et al., 2009).

Considerando os testes afetivos, dos quais participam exclusivamente consumidores ou potenciais consumidores do produto, temos os seguintes: pareado-preferência, ordenação preferência e o uso da escala hedônica ou da escala de intenção de compra para estimar o quanto o produto foi gostado e a intenção de compra do consumidor frente àquele determinado produto, respectivamente. A Figura 7 sintetiza a informação apresentada acima.

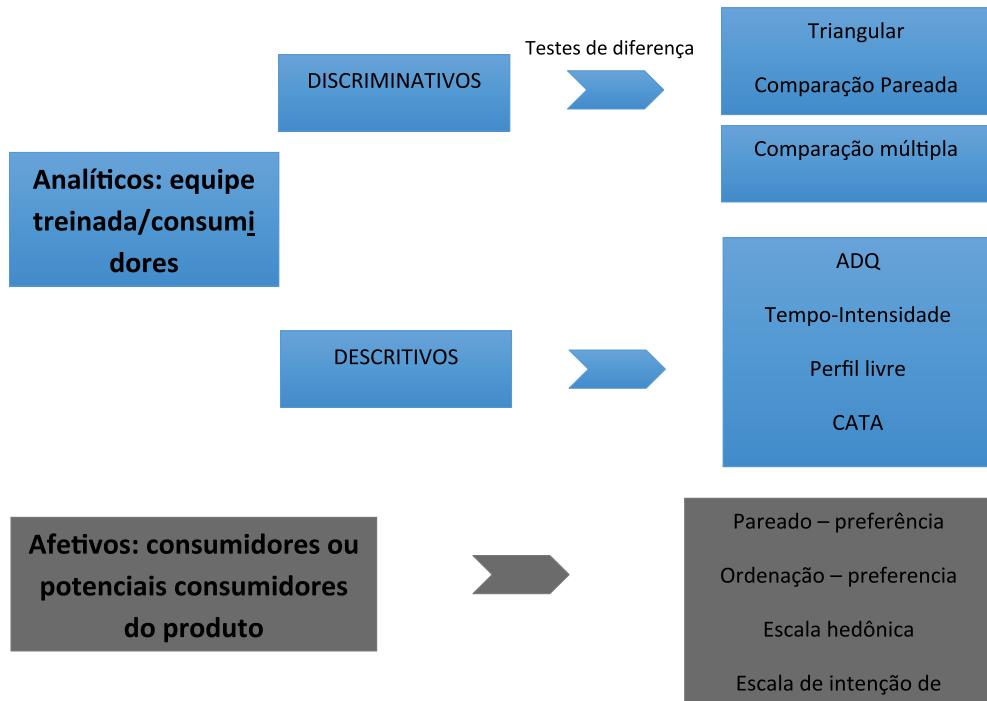


Figura 7. Métodos sensoriais analíticos e afetivos.

Fonte: Elaboração própria

As características e aplicações de alguns dos métodos apresentados na Figura 7 são apresentadas a seguir.

4.1. Métodos discriminativos– testes de diferença entre duas amostras

Os testes de diferença são usados para determinar se existe diferença sensorial entre amostras decorrente de alteração na formulação (por ex. substituição de algum ingrediente), do processamento (alteração em alguma das variáveis do processo), da embalagem ou em consequência do armazenamento. Dentre tais testes temos:

Teste Triangular

Usado para determinar se existe ou não diferença sensorial detectável entre duas amostras. É o mais usado dentre os testes discriminativos (LAWLESS; HEYMANN, 2010) e aplicado quando a natureza da diferença é desconhecida. Também é usado para selecionar avaliadores que irão compor um painel treinado. O avaliador recebe três amostras codificadas, é informado que duas são iguais e uma é diferente e é solicitado a identificar a amostra diferente. As duas amostras do estudo (A e B) podem ser apresentadas de seis diferentes ordens (AAB, ABA, ABB, BAB, BBA, BAA) e igual número de tais combinações são preparadas e servidas aos avaliadores.

A análise dos dados é feita comparando o número de identificações corretas da amostra diferente com o número esperado que seria alcançado por acaso, disponível em tabela estatística específica, a qual é encontrada em livros de análise sensorial (DUTKOSKY, 2015; LAWLESS; HEYMANN, 2010; MEILGAARD et al., 1999). Por exemplo, se o número de respostas é 12, há que haver nove respostas corretas para alcançar o nível de significância de 1% ($p<0,01$) ou oito para haver diferença ao nível de 5%.

Um exemplo prático do uso do teste triangular pode ser a seguinte situação: um produtor aplicou um tratamento alternativo para aumentar o rendimento da plantação de maçã e quer saber se essa nova substância afetou o produto. O problema é levado ao analista sensorial que organiza um estudo empregando o teste triangular para responder à pergunta. Trinta avaliadores treinados no gosto doce são recrutados e participam do teste. Um modelo de ficha é mostrado na Figura 8.



Nome: _____ Data: _____

Você está recebendo três amostras de maçã codificadas. Duas amostras são iguais e uma é diferente. Por favor, prove-as da esquerda para a direita e circule a amostra que você acha que é a DIFERENTE.

245 607 572

Comentários: _____

Figura 8. Exemplo de ficha do teste triangular usado no estudo sobre maçã.

Fonte: Elaboração própria

Os 30 participantes do estudo avaliaram as amostras e os dados foram registrados. A contagem dos acertos revelou que 14 respostas foram corretas, ou seja, 14 dos 30 participantes identificaram corretamente a amostra diferente dentre as três apresentadas. De acordo com a tabela de Roessler et al. (2006), seriam necessários 15 ou 17 acertos para haver diferença significativa a 5% e 1%, respectivamente. Como 14 acertos foram registrados, conclui-se que a utilização do novo insumo na produção de maçã não foi percebida pelos avaliadores, sugerindo que as características sensoriais dos frutos não se alteraram.

Teste Duo-trio

Representa uma alternativa ao teste triangular; portanto, também é útil para determinar se existe diferença sensorial entre duas amostras como um todo e não em relação a um atributo específico. Considerado apropriado para produtos que têm gosto, odor e/ou efeitos quinestéticos relativamente intensos. A chance do avaliador acertar por acaso é de 50%. O procedimento do teste se baseia no seguinte: ao avaliador é apresentada uma amostra codificada como referência (R), seguida de duas amostras codificadas com números de três dígitos, uma das quais é igual à R. Solicita-se que o participante prove a amostra R e, em seguida, as duas amostras codificadas da esquerda para a direita, apontando qual é a amostra igual à R. A ordem de apresentação das duas amostras deve ser balanceada entre os participantes. O número de respostas corretas é contado e comparado à tabela de referência para interpretação do resultado. O teste

duo-trio permite ao analista sensorial determinar se as duas amostras são percebidas diferentemente, mas a direção da diferença não é indicada nesse teste, ou seja, assim como no teste triangular, é possível saber se as amostras são diferentes, mas não em quais atributos diferem.

Exemplo da aplicação do teste duo-trio é quando se deseja investigar se uma nova embalagem usada para armazenar brócolis teve algum efeito nas características sensoriais do produto. O experimento foi planejado e duas diferentes embalagens foram utilizadas, a convencional, denominada R e a nova embalagem. O brócolis usado no estudo foi oriundo do mesmo lote, transportados e mantidos às mesmas condições de tempo e temperatura sendo a embalagem, portanto, a única diferença entre as amostras. As amostras foram avaliadas por 32 avaliadores. O modelo da ficha utilizada é mostrado na Figura 9.



Nome: _____

Data: _____

Você está recebendo três amostras de brócolis, uma marcada como referência (R) e duas amostras codificadas. Por favor, prove a R e depois, da esquerda para a direita, as amostras codificadas. Uma amostra é igual à R. Identifique com um círculo a amostra igual à R.

R 695 207

Comentários: _____

Figura 9. Exemplo de ficha do teste duo-trio usado no estudo sobre brócolis.
Fonte: Elaboração própria

As respostas dos 32 participantes do estudo foram registradas. A contagem dos acertos revelou que 24 respostas foram corretas, ou seja, 24 dos 32 participantes identificaram corretamente a amostra igual à R. De acordo com a tabela de Roessler et al. (2006), seriam necessários 22 ou 24 acertos para haver diferença significativa a 5% e 1%, respectivamente. Como 24 acertos foram registrados, conclui-se que a nova embalagem alterou as características sensoriais do brócolis.

4.2. Métodos descritivos

Os métodos descritivos fornecem a representação dos aspectos qualitativos e quantitativos da percepção humana. A análise sensorial descritiva é uma das ferramentas mais abrangentes e informativas permitindo medir a reação sensorial ao estímulo. Tais técnicas são práticas comuns na indústria há tempos, pois podem fornecer a completa descrição sensorial dos produtos, determinar como mudanças no ingrediente ou processo afetam as características do produto, identificar os atributos sensoriais chaves que promovem a aceitação, estimar a vida útil, além de permitir correlação com parâmetros instrumentais e físico-químicos (MURRAY; DELAHUNTY; BAXTER, 2001).

Tradicionalmente os métodos descritivos, conhecidos por metodologias de caracterização sensorial ou perfil do produto, devem ser realizados por painel de avaliadores selecionados e treinados, enquanto

o consumidor participa de estudos afetivos tanto qualitativos como quantitativos. A Análise Descritiva Quantitativa (ADQ) é, como o próprio nome diz, uma técnica descritiva considerada uma das metodologias clássicas da análise sensorial utilizada para descrever as amostras em termos das características sensoriais e normalmente usada como referência quando se objetiva investigar a performance dos novos métodos descritivos propostos. Foi desenvolvida por Stone et al. (1974) sendo considerada uma das principais metodologias da Análise Sensorial.

A técnica é capaz de promover a descrição qualitativa e quantitativa do produto, baseado na percepção de um grupo de pessoas capacitadas (MURRAY; DELAHUNTY; BAXTER, 2001; STONE; SIDEL, 2004). O sucesso da implementação da ADQ está ligado principalmente à performance dos avaliadores que devem ter habilidades descritivas para identificar e descrever os diferentes estímulos (atributos) e discriminativas para perceber diferenças mínimas de intensidade entre os estímulos. Tais habilidades são obtidas através de adequada seleção e treinamento (HUSSON; PAGES, 2003). Os avaliadores têm ainda que ter a capacidade de quantificar, sendo aptos a utilizar a escala em toda a sua amplitude, com pequena dispersão entre as repetições e em consenso com a equipe. Para isso, os participantes da ADQ devem ser rigorosamente pré-selecionados, utilizando o próprio produto com o qual estão desenvolvendo o trabalho; pois a doçura, o salgado, a acidez e o amargor percebidos em solução aquosa não podem ser relacionados com a habilidade do indivíduo em fazer o mesmo quando estes atributos estão na complexa matriz alimentícia. Normalmente a pré-seleção dos candidatos é realizada aplicando sucessivos testes triangulares entre amostras utilizando-se a análise sequencial de Wald (AMERINE; PANGBORN; ROESSLER, 1965). Recomenda-se de 10 – 12 avaliadores na ADQ. Durante o treinamento, os produtos são servidos como estímulo ilustrativo para o desenvolvimento da linguagem de consenso da equipe. O líder da equipe tem a responsabilidade de atuar como facilitador no processo de treinamento sem interferir nas discussões. Referências podem ser usadas para auxiliar no levantamento de atributos, especialmente quando os participantes estão confusos e discordam entre si durante as sessões de treinamento. A escala utilizada na avaliação é a linear não estruturada de 10 cm, com os termos designando as intensidades ancorados a 0,5 cm em cada extremidade, indo da esquerda para a direita conforme aumenta a intensidade, ou seja, variando de fraco para forte, de pouco para muito. Os avaliadores medem a intensidade os atributos sensoriais independentemente, em cabines sem receber as referências usadas no treinamento e marcando nas escalas lineares. Dessa forma, a diferença entre produtos obtida pela ADQ será uma medida relativa. A performance da equipe deve ser avaliada e a interação produto versus avaliador pode ser usada para tal. Os dados da ADQ são coletados com repetição e podem ser analisados estatisticamente por ANOVA considerando amostra e avaliadores como causa de variação e também por análise de componentes principais. As médias dos atributos podem ser apresentados em gráficos denominados “aranha” de modo a facilitar a visualização dos resultados. A Figura 10 mostra os resultados da ADQ aplicada na avaliação de suco tropical de abacaxi. Os eixos do gráfico representam os atributos de sabor avaliados e, as linhas coloridas, as diferentes amostras.

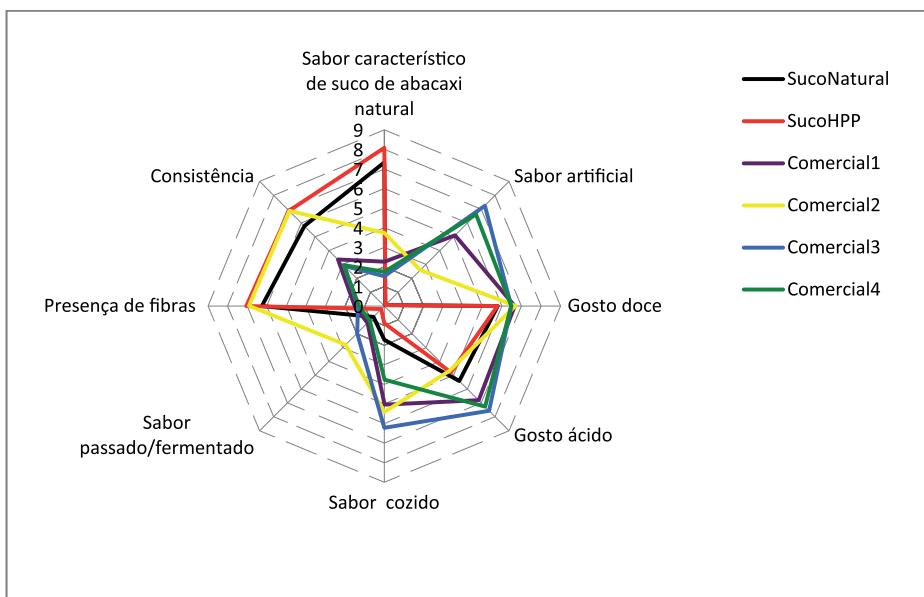


Figura 10. Exemplo da representação gráfica dos atributos de sabor e consistência de suco tropical de abacaxi.

Fonte: Barros-Marcellini et al. (2007).

Apesar da reconhecida importância da ADQ para a área de análise sensorial, essa metodologia requer considerável tempo para o treinamento da equipe e pode ser considerada cara. Visando atender as necessidades da indústria que necessita de respostas rápidas, métodos mais flexíveis e ágeis na caracterização sensorial foram propostos visando diminuir o tempo de análise e a necessidade de treinamento da equipe. Dessa forma, alternativas foram sugeridas e investigadas e, nos últimos 10 anos, a caracterização sensorial vem sendo realizada também por consumidores, partindo da hipótese que eles são capazes de descrever produtos em termos das propriedades sensoriais e com a peculiaridade de oferecer respostas mais rápidas (VARELA; ARES, 2014). Ressalta-se, entretanto, que tais métodos não vão substituir a clássica ADQ, pois dependendo do produto ela tem melhor performance.

O início desse processo ocorreu nos anos 1980 com o desenvolvimento das metodologias Perfil livre e *Repertory Grid* (THOMSON; MCEWAN, 1988; WILLIAM; ARNOLD, 1985), que sugeriram o uso de avaliadores não treinados para a caracterização sensorial de produtos, permitindo que selecionassem seus próprios atributos, ou seja, numa abordagem considerando o ponto de vista do consumidor. O desenvolvimento em paralelo de ferramentas estatísticas multivariadas permitiu analisar os dados vindos de conjuntos que diferiam em número de atributos e no uso da escala (pois não foram treinados). O desenvolvimento de técnicas descritivas alternativas ao perfil descritivo clássico tem continuado até os dias de hoje, e várias metodologias que permitem usar avaliadores semitreinados ou não treinados foram propostas e estão sendo usadas. Entre elas temos as metodologias questões *Check-All-That-Apply* (CATA) (ADAMS et al., 2007), o *Flash profiling* (DAIROU; SIEFFERMANN, 2002), as quais são baseadas na avaliação individual dos atributos sensoriais. Outros métodos enfocam a avaliação da diferença global entre amostras como o *Sorting* e *Napping*®, enquanto o *Polarized Sensory Positioning* - PSP compara com referências. Cada abordagem é mais adequada para aplicações específicas e mais detalhes sobre o uso de cada nova metodologia descritiva podem ser encontrados no livro intitulado *Novel Techniques in Sensory Characterization and Consumer Profiling* editado por Varela e Ares (2014).

4.3. Métodos afetivos

O objetivo principal dos testes afetivos é avaliar respostas pessoais/individuais (preferência e/ou aceitação) por consumidores, ou potenciais consumidores do produto, do conceito do produto ou de características específicas. Tais estudos são denominados de testes de consumidor.

Existem duas abordagens para os testes sensoriais: a medida da preferência e a medida da aceitação. Quando se avalia a preferência, o consumidor faz uma escolha, ou seja, um produto é escolhido em detrimento de outros. Na avaliação da aceitação ou do quanto o consumidor gostou do produto, o consumidor avalia o quanto gostou marcando em uma escala. O usual é determinar as notas de aceitação em um teste com vários produtos e então determinar a preferência indiretamente a partir de tais notas.

Os testes com consumidores estão sendo usados cada vez mais, pois têm demonstrado ser efetivos como ferramenta para desenhar produtos, além de permitir conhecer o consumidor. Várias são as razões para se conduzir um teste com consumidores, dentre elas:

- Manutenção da qualidade do produto (ratificada sob a perspectiva do consumidor).
- Otimização do produto.
- Desenvolvimento de novos produtos.
- Avaliação de mercado potencial.
- Revisão da categoria de produto.
- Suporte para apelos de propaganda.

Embora nas etapas acima apresentadas outros tipos de testes são inicialmente usados (como os descriptivos e discriminativos), o teste com o consumidor do produto vai ser útil para demonstrar que mesmo o produto diferindo em consequência de alguma alteração de ingrediente, processo, ou decorrente do armazenamento/vida útil, ainda assim continua aceito pelo público alvo.

A condução do teste de consumidor requer cuidados específicos na etapa do planejamento, destacando-se os seguintes pontos (MEILGAARD; CIVILLE; CARR, 1999):

O **recrutamento** de participantes é ponto crucial para o sucesso do experimento. Participam desse tipo de estudo um grupo de sujeitos selecionados a partir de uma grande população a partir da qual as conclusões serão obtidas. Desse modo, o primeiro passo do analista sensorial é determinar **para quem esse produto é destinado**; por ex., no caso de cereal matinal a população alvo deve ser crianças de 5 – 12 anos que gostam e consomem o cereal; para o “açaí na tigela” recruta-se jovens e para avaliar a aceitação de Champanhe, adultos que gostam da bebida. A frequência de consumo do produto também pode ser um critério para recrutar os participantes, podendo classificar os consumidores em usuários intensos (*heavy user*), moderados ou leves. Fatores sócio demográficos como idade, sexo, renda, escolaridade, nacionalidade, região de habitação também são critérios que podem ser considerados no recrutamento de consumidor. Maior número de participantes é recomendado em estudos de consumidor em relação aos testes realizados com equipe de avaliadores treinados. Estudo realizado por Hough et al. (2006) estimou em 112 o número de consumidores necessários para teste de aceitação, considerando os erros tipo I e II estipulado pelos autores em 5% e 10%, respectivamente.

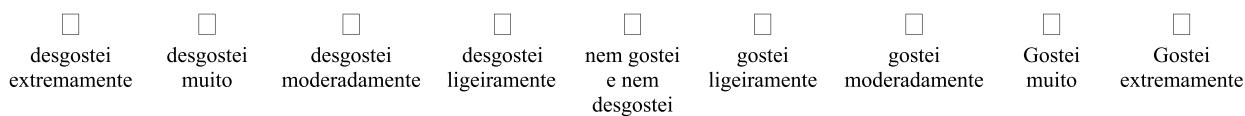
O **local do teste** tem efeito nos resultados porque define outros aspectos relacionados ao preparo da amostra e subsequente percepção do produto, isto é, é possível alcançar diferentes resultados a partir de distintos locais de coleta de dados a partir de um mesmo conjunto de amostra e consumidor, o preparo controlado no laboratório difere do uso normal em casa, a percepção do produto sozinho, avaliado num *setting* de laboratório difere do produto avaliado em casa sob a influência dos membros da família. Um teste afetivo pode ser realizado em três diferentes locais, a saber: a) no laboratório de análise sensorial, onde as condições de preparo e apresentação das amostras são controladas; b) em local centralizado, ou seja, numa área especialmente escolhida para tal, a qual deve abrigar

consumidores e potencial consumidores do produto (denominada “Central locationtest”). Tal área pode ser, por exemplo, algum espaço em shopping center, igreja, parque público, academia de ginástica; c) em casa, caracterizado pela avaliação do produto em situação normal de uso. Cada local tem as vantagens e desvantagens e a escolha do local vai depender dos objetivos do estudo.

Entre os testes afetivos, temos os métodos qualitativos (grupo focal, entrevistas e técnicas etnográficas) (DUTCOSKY, 2015) e os métodos quantitativos. Este capítulo vai enfocar apenas os métodos quantitativos, como a avaliação da aceitação e a avaliação da preferência:

• **A avaliação da aceitação**, usado para medir o quanto o produto é gostado (ou desgostado) pelo consumidor e, para tal, são usadas escalas. O experimentador vai ter resposta para a seguinte pergunta: *o quanto você gostou desse produto?* A escala empregada é denominada hedônica. Amplamente utilizada em estudos com adultos, a escala de categoria de nove pontos (apresentada vertical ou horizontalmente) é a recomendada, pois deve permitir melhor discriminação entre as amostras. Cada ponto é categorizado por um termo expressando a reação ao produto, ou seja, o ponto 1: desgostei extremamente, 5: não gostei e nem desgostei e o 9: gostei extremamente. A Figura 11 exemplifica o uso da escala hedônica para avaliar o quanto os consumidores gostaram de diferentes amostras de manga. Perguntas em relação ao que mais gostaram e menos gostaram na amostras são permitidas e chamadas de *liking* e *disliking* espontâneos. Essas informações, embora qualitativas, auxiliam a interpretação dos resultados. Os cuidados em termos do preparo e apresentação das amostras devem seguir o mesmo rigor mencionado anteriormente, lembrando que as amostras codificadas são entregues monadicamente (uma de cada vez) aos participantes e a ordem de apresentação é balanceada.

Você vai receber uma amostra de **manga**. Por favor, prove-a e marque na escala abaixo o quanto você gostou.



O que você mais **gostou** na manga? _____

O que você **não gostou** na manga? _____

Figura 11. Exemplo de escala hedônica estruturada de nove pontos usada em estudos com adultos.

Fonte: Elaboração própria

Quando o estudo é realizado com crianças, usa-se a escala hedônica facial para facilitar a compreensão da tarefa que devem realizar. Jesus et al. (2010) investigaram o desempenho de quatro escalas hedônicas entre crianças brasileiras de 9 – 13 anos, a saber: desenvolvida por Peryam e Kroll – P&K (KROLL, 1990), a escala sugerida pelas próprias crianças em estudo preliminar (realizado em instituição da cidade do Rio de Janeiro – RJ), hedônica de nove pontos dispostos na horizontal e de nove pontos na vertical. Os autores concluíram que as escalas tiveram desempenho similar quanto à discriminação; porém, variaram em relação à facilidade de uso. A escala P&K, seguida da sugerida pelas crianças foram consideradas as mais fáceis de serem empregadas com sujeitos da faixa etária estudada. Exemplos de escala hedônica facial são mostrado na Figura 12.

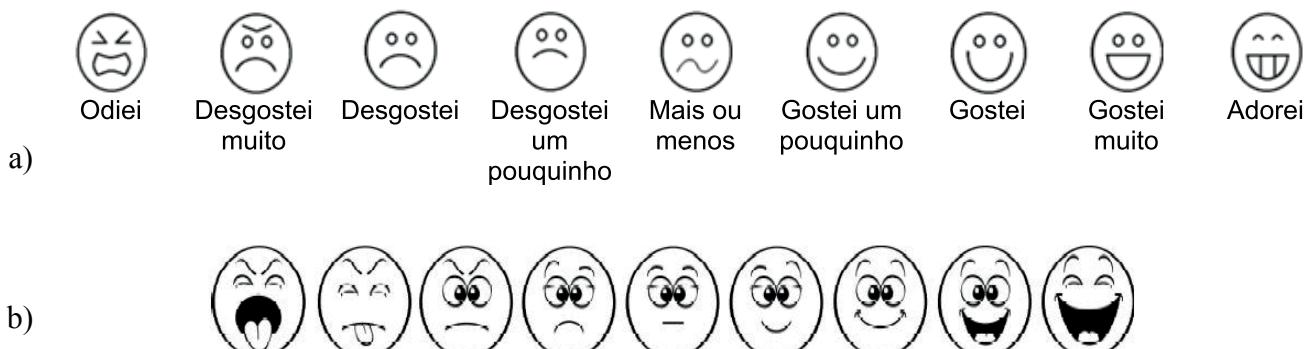


Figura 12. Exemplo de escala hedônica facial de 9 pontos: (a) adaptada por Jesus et al. (2010) para crianças brasileiras, (b) escala de P&K.

Fonte: Elaboração própria

Os dados do teste de aceitação são avaliados por Análise de Variância para saber se existe diferença entre as amostras considerando $p \leq 0,05$. Em estudos onde o número de amostras é igual ou superior a seis é possível analisar os dados também por meio da ferramenta denominada Mapa Interno da Preferência (MACFIE, 2007). O diferencial dessa análise é que a interpretação dos resultados não se baseia na média dos dados dos consumidores, mas na avaliação de cada participante permitindo, portanto, melhor compreender a performance hedônica dos produtos. O mapa mostrando as amostras e os vetores dos avaliadores é obtido aplicando a análise de componentes principais aos dados da preferência. Outra vantagem dessa ferramenta é a possibilidade de correlacionar com os dados descritivos e, nesse caso, é denominado Mapa Externo da Preferência. Quando os dados descritivos são considerados, os resultados da análise permitem identificar os atributos chaves que estão dirigindo a preferência e alterar o produto na direção da preferência em geral ou do grupo alvo.

- **A avaliação da preferência**, envolve a escolha de um produto em detrimento de outro ou a ordem de gostar quando mais que dois produtos são avaliados. Nesse caso, o experimentador vai ter resposta para a pergunta: que amostra você prefere? Ou para por favor, ordene os produtos do menos gostado para o mais gostado. A preferência pode ser avaliada pelo teste de comparação pareada e pelo teste de ordenação.

Teste de comparação pareada

No teste de preferência denominado comparação pareada, duas amostras (A e B) são apresentadas aos consumidores codificadas e ao mesmo tempo sendo solicitado que indique a amostra preferida. Trata-se de um teste de escolha forçada, pois o consumidor escolhe uma amostra em detrimento da outra. As duas amostras A e B são apresentadas nas duas sequências possíveis (AB e BA), as quais são balanceadas de modo que cada sequência aparece o mesmo número de vezes. Exemplo da aplicação do teste de comparação pareada é quando se deseja avaliar se o uso de um filme comestível para recobrir o morango afetou a preferência do consumidor. O experimento foi realizado com frutos sem revestimento e morangos revestidos. Um grupo de 112 indivíduos que gostam e consomem morango foram convidados a participar do estudo. Metade dos participantes recebeu as amostras codificadas com número de três dígitos na ordem AB e a outra metade na ordem BA. O exemplo de ficha é mostrado na Figura 13, onde A = morango revestido (250) e B = morango sem revestimento (348). As respostas dos participantes são contadas e comparadas com o número encontrado na tabela de número mínimo de respostas corretas necessárias para estabelecer diferença significativa entre duas amostras para o teste pareado bicaudal (DUTCOSKY, 2015; MEILGAARD; CIVILLE; CARR, 1999).



Nome: _____

Data: _____

Você está recebendo duas amostras codificadas de morango. Por favor, prove a amostra da esquerda e em seguida a da direita e circule a amostra preferida.

250**348**

Comentários: _____

Figura 13. Exemplo de ficha do teste comparação pareada.

Fonte: Elaboração própria

As respostas dos 112 consumidores foram registradas e 74 preferiram a amostra 250 (morango revestido). Como o número mínimo de respostas para haver diferença ($p = 0,05$) de acordo com a tabela é 67, conclui-se que o revestimento teve efeito positivo na avaliação da preferência dos frutos, ou seja, o morango revestido foi mais gostado pelos participantes que o não revestido.

Quando mais de duas amostras são apresentadas, o consumidor classifica a sua preferência na ordem crescente ou decrescente e o teste é denominado ordenação de preferência.

Teste de ordenação de preferência

Geralmente é de escolha forçada, ou seja, não existe a opção ‘nenhuma delas’ e a preferência deve ser indicada. O objetivo do teste é comparar três ou mais amostras com relação à preferência do consumidor. Por exemplo, quatro amostras de tomate cereja (A, B, C e D) de distintas cores e formatos são apresentadas ao mesmo tempo aos participantes e é solicitado que eles ordenem da menos preferida para a mais preferida. A ordem de apresentação das amostras deve ser balanceada e pode seguir o delineamento sugerido por MacFie et al. (1989). Um grupo de 120 indivíduos que gostam e consomem tomate participaram do estudo. A cada amostra é dado um valor correspondente a posição em que foi ordenada: 1 para a amostra menos preferida, 2 para a amostra de preferência imediatamente acima, etc. A soma da ordenação de cada amostra considerando todos os participantes do teste é obtida e comparada com a diferença crítica entre os totais de ordenação da tabela de Christensen (DUTCOSKY, 2015). A Figura 14 contém um exemplo de ficha para teste de ordenação preferência.



Nome: _____

Data: _____

Você está recebendo quatro amostras codificadas de tomate cereja. Por favor, prove cada uma delas da esquerda para a direita e indique a sua preferência da amostra **menos** preferida para a **mais** preferida.

_____ (menos preferida)

_____ (mais preferida)

Comentários: _____

Figura 14. Exemplo de ficha do teste ordenação preferência.

Fonte: Elaboração própria

Todas as amostras cujas somas das ordens diferirem entre si por um valor igual ou maior ao número identificado na referida tabela são significativamente diferentes ($p \leq 0,05$) quanto à preferência.

Os testes de preferência são fáceis de aplicar, além de facilmente compreendidos pelos consumidores de todas as idades e escolaridade. No entanto, uma desvantagem é que o grau de gostar não é determinado. Os consumidores podem não gostar dos produtos e ainda serem forçados a escolher o preferido ou a ordenar as amostras.

5. Conclusão

O aumento da concorrência e as novas oportunidades estimuladas pela redução das barreiras comerciais e pela expansão dos mercados mundiais aceleraram consideravelmente as exigências da indústria de alimentos em relação aos novos produtos, melhorias de qualidade, extensão da vida útil, aumento da produtividade e menores custos de produção e distribuição. O êxito destes novos desafios está diretamente relacionado com a capacidade do setor de conhecer a atitude e percepção dos consumidores em relação aos produtos e como estes são implementados e avaliados. A análise sensorial é um componente crítico desse processo.

Historicamente, vinha sendo frequentemente associada aos especialistas (“experts”) em produtos e, mais tarde, com membro de equipes de desenvolvimento de produtos. Atualmente, os novos desafios enfrentados pela indústria de alimentos estão transformando a análise sensorial em um papel mais proativo, responsável pela geração de novas ideias de produtos baseadas em propriedades sensoriais identificadas por segmentos de consumidores, ou seja, a demanda vem do consumidor. Observa-se a forte tendência de trazer o consumidor na avaliação de produtos nas distintas etapas e processos, seja aperfeiçoando metodologias com enfoque neste ator, seja aprimorando as ferramentas estatísticas para analisar os dados sensoriais.

Os métodos sensoriais enfocados neste capítulo são considerados clássicos e bastante empregados no dia a dia dos laboratórios de análise sensorial; porém, ressalta-se que os alimentos têm importante fun-

ção emocional e social em nossas vidas, muito além de nos nutrir. Considerando o tema principal deste livro – pós-colheita de frutas e hortaliças - observa-se que as intervenções para aumentar consumo desses importantes produtos têm sido baseadas em modelos que reforçam a relação entre nutrientes e alimentos e não consideram de maneira mais holística os alimentos afetando o bem-estar e as emoções do consumidor. Desse modo, faz-se necessário ressaltar que um dos avanços da área enfoca o impacto dos alimentos no bem-estar como uma ferramenta no desenvolvimento de produtos, de modo a oferecer alimentos mais saudáveis e que contribuam para alcançar as necessidades e a satisfação do consumidor.

Referências

- ABNT NBR ISO 8589:2015. **Análise sensorial** - Guia geral para o projeto de ambientes de teste. 2015. 18p,
- ADAMS, J.; WILLIAM, A.; LANCASTER, B.; FOLEY, M. Advantages and uses od check-all-that-apply response compared to traditional scaling of attributes for salty snacks. In **Seventh Pangborn Sensory Science Symposium**, Minneapolis, MN, august 12-16, 2007.
- AMERINE, M. A.; PANGBORN, R.M.; ROESSLER, E.B. **Principles of sensory evaluation of food**. New York: Academic Press, 1965. 602p.
- ARES, G.; JAEGER, S.R. Check-all-that-apply (CATA) questions with consumers in practice: experimental considerations and impact on outcome. In: DELAHUE, J.; LAWLOR, J.B.; ROGEAUX, M. **Rapid Sensory Profiling Techniques and Related Methods Applications in New Product Development and Consumer Research**. Cambridge: Elsevier, 2015. p. 226- 245.
- BARROS-MARCELLINI, A.M.; DELIZA, R.; LABOISSIÉRE, L. H. E.S.; CAMARGO, L. M.A. Q.; ROSENTHAL, A. Does high pressure really preserve pineapple juice sensory attribute? **High Pressure Bioscience and Biotechnology**, v.1, p. 302 - 307, 2007.
- CARBONELL-BARRACHINA, A. A. Application of sensory evaluation of food to quality control in the Spanish food industry. **Pol. J. Food Nutr. Sci.**, v. 57, n. 4, p. 71-76, 2007.
- DAIROU, V.; SIEFFERMAN, J. M. A comparison of 14 jams characterized by conventional profile and a quick original method, the flash profile. **Journal of Food Science**, v. 67, p. 826-834, 2002.
- DELIZA, R.; MACFIE, H.; HEDDERLEY, D. The consumer sensory perception of passion-fruit juice using free-choice profiling. **Journal of Sensory Studies**, v. 20, p. 17-27, 2005.
- DUIZER, L.M.; GULLETT, E.A.; FINDLAY, C.J. Time-intensity methodology for beef tenderness perception. **Journal of Food Science**, v. 58, p. 943–947, 1993.
- DUTCOSKY, S.D. **Análise Sensorial de Alimentos**. 4a Edição revista e ampliada. Curitiba: PUCPRess, 2015. p. 531.
- FAO. **The nutritiontransitionandobesity**. Disponível em: <<http://www.fao.org/FOCUS/E/obesity/obes2.htm>>. Acesso em: 30 nov. 2016.
- FAO/WHO. **Fruit and Vegetables for Health. Report of a Joint Workshop on Fruit and Vegetables for Health** (2004: Kobe, Japan). Disponível em: <http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/43143/1/9241592818_eng.pdf?ua=1&ua=1>. Acesso em: 27 nov. 2016.
- GUINARD, J.-X.; PANGBORN, R.M.; SHOEMAKER, C.F. Computerized procedure for time-intensity sensory measurements. **Journal of Food Science**, v. 50, p. 543–544, 546, 1985.
- HOUGH, G.; LANGOHR, K.; GÓMEZ, G.; CURIA, A. Survival analysis applied to sensory shelf life of foods. **Journal of Food Science**, v. 68, n. 1, p. 359-362, 2003.
- HOUGH, G.; WAKELING, I.; MUCCI, A.; CHAMBERS IV, E.; GALLARDO, I.M.; ALVES, L.R. Number of consumers necessary for sensory acceptability tests. **Food Quality and Preference**, v.17, p. 522-526, 2006.

HUSSON, F.; PAGES, J. Comparison of sensory profiles done by trained and untrained juries: methodology and results. **Journal of Sensory Studies**, v. 18, p. 453-464, 2003.

IMAMURA, F.; O'CONNOR, L.; YE, Z.; MURSU, J.; HAYASHINO, Y.; BHUPATHIRAJU, S. N.; FOROUHI, N. G. Consumption of sugar sweetened beverages, artificially sweetened beverages, and fruit juice and incidence of type 2 diabetes: systematic review, meta-analysis, and estimation of population attributable fraction. **British Medical Journal**, v. 351, p. 1–12, 2015.

ISO 8589:2007. **Sensory analysis - General guidance for the design of test rooms**. 2007. 16p.

JESUS, D. C.; DELIZA, R.; CORREA, F. M.; FREITAS, D. de G. C.; SILVA, A. L. S. Desempenho de quatro escalas hedônicas com crianças In: **6º Simpósio Ibero Americano em Analise Sensorial, 2010**, São Paulo: Anais do Simpósio, 2010.

KROLL, B. J. Evaluating rating scales for sensory testing with children. **Food Technology**, v. 44, p. 78-86, 1990.

LAWLESS, H.T.; HEYMANN, H. **Sensory Evaluation of Food: Principles and Practices**. New York: Springer, 2010.

MACFIE, H. J.; BRATCHELL, N.; GREENHOFF, K.; VALLIS, L. V. Designs to balance the effect of order of presentation and first-order carry-over effects in hall tests. **Journal of Sensory Studies**, n.4, p.129-148, 1989.

MACFIE, H. Preference mapping and food product development. In: MacFIE, H. **Consumer-led food product development**. Boca Raton: CRC Press, 2007. p. 551-592.

MEILGAARD, M.; CIVILLE, G. V.; CARR, B. T. **Sensory Evaluation Techniques**. Boca Raton: CRC Press, 2 ed. 1999. 354p.

MURRAY, J.M.; DELAHUNTY, C.M.; BAXTER, I.A. Descriptive sensory analysis: past, present and future. **Food Research International**, v. 34, p. 461-471, 2001.

PINEAU, N.; SCHLICH, P.; CORDELLE, S.; MATHONNIÈRE, C.; ISSANCHOU, S.; IMBERT, A.; ROGEAUX, M.; ETIÉVANT, P.; KÖSTER, E. Temporal Dominance of Sensations: Construction of the TDS curves and comparison with time-intensity. **Food Quality and Preference**, v.20, n.6, p. 450-455, 2009.

ROESSLER, E.B.; PANGBORN, R.M.; SIDEL, J.L.; STONE, H. Expanded statistical tables for estimating significance in paired—preference, paired—difference, duo-trio and triangle tests. **Journal of Food Science**, v. 43, n.3, p. 940 – 943, 2006.

SCRINIS, G. **Nutritionism: the Science and Politics of Dietary Advice**. New York: Columbia University Press, 2013.

SHEPHERD, R. Social determinants of food choice. **Proceedings of the Nutrition Society**, v. 58, p. 807–812, 1999.

STONE, H.; SIDEL, J. L. **Sensory Evaluation Practices**. 3a ed. San Diego: Academic Press, 2004.

STONE, H.; SIDEL, J. L.; OLIVER, S.; WOOLSEY, A.; SINGLETON, R. C. Sensory Evaluation by Quantitative Descriptive Analysis. **Food Technology**, v. 28, n.11, p.24-34, 1974.

THOMSON, D. M.; MCEWAN, J. A. An application of the repertory grid method to investigate consumer perceptions of foods. **Appetite**, v. 10(3), p. 181-193, 1988.

TUORILA, H.; MONTELEONE, E. Sensory food science in the changing society: Opportunities, needs, and challenges. **Trends in Food Sci. & Technology**, v.20, p. 54-62, 2009.

VARELA, P.; ARES, G. Introduction. In: VARELA, P.; ARES, G. **Novel Techniques in Sensory Characterization and Consumer Profiling**. Boca Raton: CRC Press, 2014. p 1 – 8.

WILLIAM, A.; ARNOLD, G. A comparison of the aromas of 6 coffees characterized by conventional profiling, free-choice profiling and similarity scaling methods. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 36, p. 204-214, 1985.

WILLIAMS, A. A.; LANGRON, S.P. A new approach to sensory profile analysis. In: PIGGOT, J.R. (Ed.). **Flavour of distilled beverages: origin and development**. Chichester: Ellis Horwood, 1983. p 219-224.

WORLD HEALTH ORGANIZATION [WHO]. Global status report on noncommunicable diseases 2010. Genova. Disponível em: http://www.who.int/nmh/publications/ncd_report2010/en/. Acesso em: 2016.

WHO. **Obesity and overweight fact sheet**. 2015. Disponível em: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs311/en/> Acesso em: 2016.

Parte 3. Tecnologias Aplicadas ao Setor de Frutas e Hortaliças

Capítulo 1

A nanotecnologia aplicada à pós-colheita de frutas e hortaliças

Daniel S. Corrêa

1. Introdução e aspectos históricos

A nanotecnologia pode ser definida como a área de investigação e aplicação de materiais numa escala de tamanho muito pequena, de alguns sub-nanômetros até algumas centenas de nanômetros (CAO, 2004). Em termos quantitativos, 1 nanômetro (nm) equivale a 10^{-9} m, ou seja, é igual a 1 bilionésimo do metro. A Figura 1 (Cancer_National_Institute 2016) ilustra a escala de tamanho que vai de 10^8 nm (ou 10 cm), equivalente ao diâmetro de uma bola de tênis, até a escala de tamanho de 10^{-1} nm, que é equivalente ao tamanho de uma molécula de água.

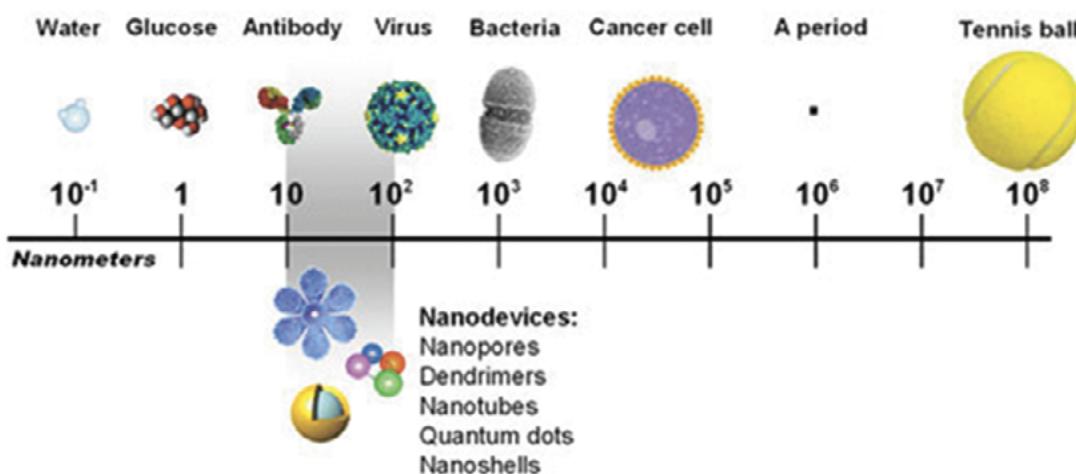


Figura 1. Tamanho de diversos objetos na escala nanométrica.

Fonte: Câncer National Institute (2016).

As ideias conceituais da nanociência e da nanotecnologia são creditadas ao físico Richard Feynman, o qual proferiu sua seminal palestra intitulada *There's a Plenty of Room at the Bottom* em 1959 no Caltech-USA. Em sua palestra, considerada um marco histórico, Feynman propôs que inúmeros avanços tecnológicos se concretizariam quando os cientistas aprendessem a controlar e manipular átomos e moléculas individualmente, bem como melhorassem o desempenho de microscópios de alta magnificação, visando a miniaturização de dispositivos (FEYNMAN, 1959; TOUMEY, 2009). Em sua palestra, Feynman não empregou o termo nanotecnologia, o qual só foi cunhado mais de uma década depois, em 1974, pelo professor Norio Taniguchi da Universidade de Tókio, que descreveu a “nano-tecnologia” como processos de separação, consolidação, e deformação de materiais por um átomo ou molécula (WEBSTER, 2007).

A nanotecnologia “tornou-se realidade” e foi mais fortemente impulsionada apenas na década de 80, após o advento de técnicas microscópicas avançadas, como a microscopia de força atômica e a microscopia de tunelamento, as quais permitem “enxergar” e manipular átomos e moléculas individualmente, como previsto por Feynman. De uma maneira simples, pode-se dizer que a nanotecnologia tem como missão “fazer mais com menos” em termos de materiais, insumos e energia, através da miniaturização de dispositivos e sistemas, como sensores, sistemas de entrega de fármacos, embalagens inteligentes, etc (DUNCAN, 2011; GRANDA VALDES et al., 2009; HANDFORD et al., 2014; IBRAHIM et al., 2016; RAI; RAI, 2015).

2. Nanomateriais e suas características

O emprego de nanomateriais em áreas tecnológicas distintas tem crescido ao longo dos últimos anos, uma vez que os nanomateriais apresentam propriedades diferenciadas em relação aos materiais convencionais na micro e macro escalas. Esta melhora de propriedades se deve principalmente à elevada

razão área superficial/volume, fornecendo aos nanomateriais uma alta reatividade química e propriedades elétricas e ópticas dependentes do tamanho e forma das nanoestruturas, às quais são extremamente relevantes para fabricação de micro- e nano dispositivos miniaturizados com desempenho otimizado (CAI; XU, 2011; CORREA et al., 2016; RAJ; PRASANTH, 2016; RIVERO et al., 2015; SANCHEZ et al., 2011; WANG; VERMERRIS, 2016).

Para demonstrar o grande aumento na razão área superficial/volume dos nanomateriais em comparação aos materiais na escala macro, considere o cubo de 1 cm de aresta mostrado na Figura 2 (a) (NATIONAL NANOTECHNOLOGY INITIATIVE, 2016), o qual possui uma área superficial de 6 cm^2 e um volume de 1 cm^3 (equivalente ao volume 1 torrão de açúcar). Se este mesmo cubo for “quebrado” em cubos menores de 1 mm de aresta, como mostrado na Figura 2 (b), sua área superficial aumentará para 60 cm^2 , apesar do volume permanecer constante. Se continuarmos “quebrando” e diminuindo os tamanhos destes cubinhos, até que eles atinjam 1 nm de aresta (Figura 2 (c)), a área superficial total será de 60 milhões de cm^2 (da mesma ordem de grandeza que um campo de futebol oficial!) mantido o mesmo volume de 1 cm^3 , evidenciando o enorme aumento da área superficial.

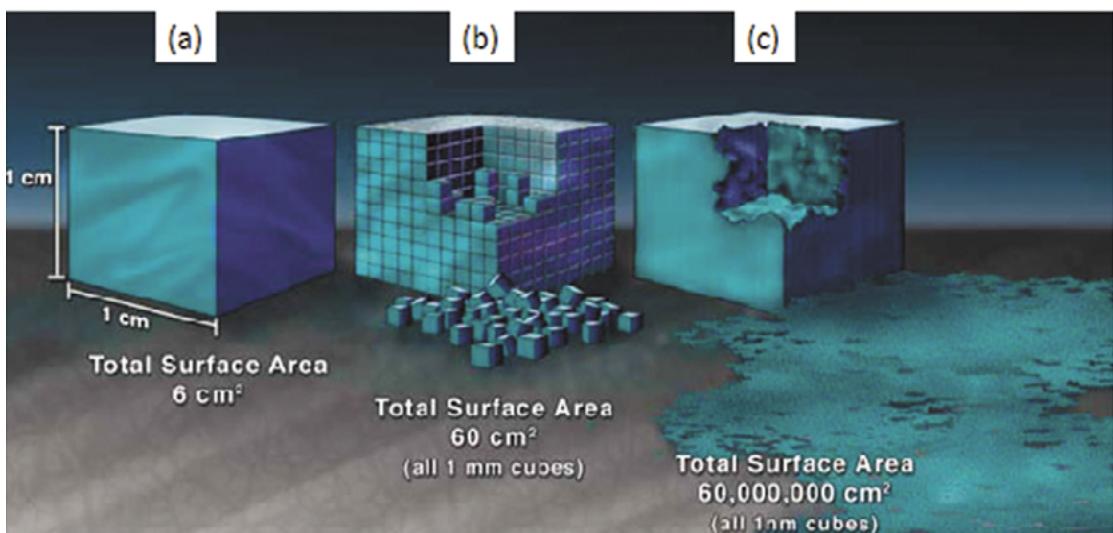


Figura 2. Ilustração do aumento da razão área superficial/volume de (a) um cubo de 1 cm de aresta (área superficial e 6 cm^2), o qual é “quebrado” em cubos menores de (b) 1 mm de aresta (área superficial de 60 cm^2) e de (c) 1 nm de aresta (área superficial de 60 milhões de cm^2).

Fonte: National Nanotechnology Initiative (2016).

Moléculas localizadas na superfície dos materiais são usualmente mais instáveis, e portanto apresentam maior reatividade química. Por esta razão, os nanomateriais apresentam propriedades tão diferenciadas, já que a razão *número de moléculas na superfície/número de moléculas no volume* é muito maior do que num material na macro ou micro escalas, como já devidamente ilustrado na Figura 2. Com esta alta reatividade, muitos nanomateriais, especialmente nanopartículas metálicas e cerâmicas, são capazes de catalisar reações químicas. Contudo, nanomateriais não modificados quimicamente tendem a ser aglomerar e formar partículas maiores, sendo que esta tendência de aglomeração pode ser aumentada ou diminuída a depender do tipo de tratamento ou modificação química de sua superfície.

Nanomateriais podem ser formados por distintas classes de materiais, incluindo metais, polímeros, cerâmicas, e compósitos. Por exemplo, entre os nanomateriais poliméricos, destacam-se as nanofibras poliméricas produzidas pelos processos de eletrofiliação (LI; XIA, 2004; LUO et al., 2012) e fiação por sopro em solução (MEDEIROS et al., 2009). Estas fibras são mil vezes menor que o diâmetro típico de um fio de cabelo humano (de 100 µm de diâmetro), atingindo diâmetros da ordem de dezenas a centenas de nanômetros, como ilustrado na imagem de microscopia eletrônica da Figura 3. Estas nanofibras puras e modifi-

cadas (seja no volume ou superficialmente) encontram aplicações em áreas diversas como plataforma para crescimento celular, sensores químicos, dispositivos para liberação de fármacos, etc (BOLBASOV et al., 2014; LUO et al., 2012; OLIVEIRA et al., 2013; SCAGION et al., 2016; TEO; INAI; RAMAKRISHNA, 2011; YANG et al., 2016; YOO; KIM; PARK, 2009).

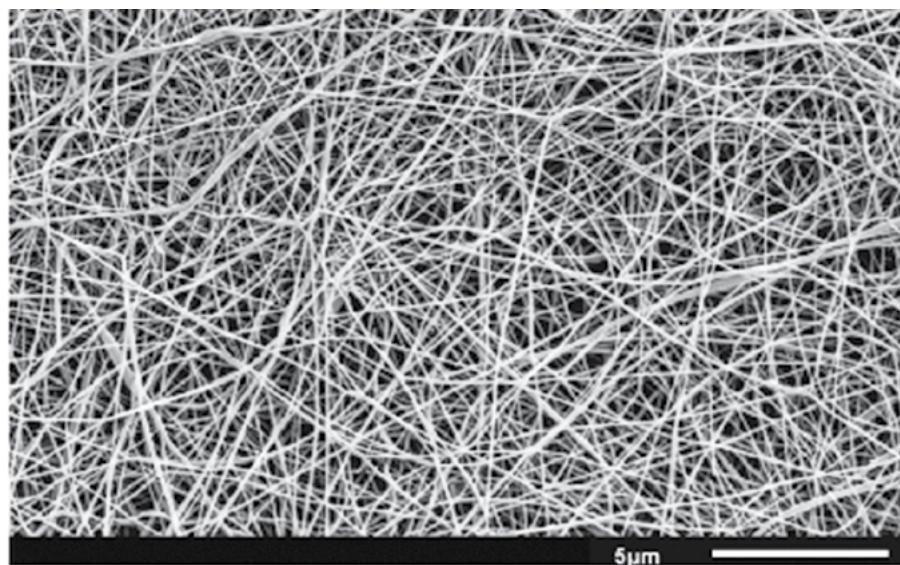


Figura 3. Microscopia eletrônica de varredura de nanofibras poliméricas (blend de poliamida 6 (PA6) e polialilamina hidroclorada (PAH)), com diâmetro médio de 90 nm.

Fonte: Mercante et al. (2015), Copyright (2015) American Chemical Society.

3. Aplicação de nanomateriais na área de alimentos

Sensores químicos

Sensores químicos nanoestruturados apresentam grande potencial de aplicação no monitoramento e avaliação da qualidade de alimentos, incluindo frutas e hortaliças. Um sensor químico pode ser definido como dispositivo que transforma uma informação química (concentração de analito de interesse, concentração de glicose, acidez de uma solução, etc) em um sinal analítico útil (CORREA et al., 2016). Um dos tipos de sensores bastante empregados para avaliação da qualidade de alimentos são os sensores globais, também conhecidos como língua eletrônica (DAIKUZONO et al., 2015; MANZOLI et al., 2014; VOLPATI et al., 2012; WOERTZ et al., 2011) e nariz eletrônico (RAGAZZO-SANCHEZ et al., 2006; SBER-VEGLIERI et al., 2014; STEFFENS et al., 2012). Os termos “língua eletrônica” e “nariz eletrônico” são empregados devido à semelhança com o sistema gustatório e olfativo humano, respectivamente, em termos de mecanismo de sensoriamento, transdução e reconhecimento de sinal. Estes tipos de sensores se baseiam na coleta da “impressão digital da amostra” em termos de sabor (no caso da língua eletrônica) e do aroma (no caso do nariz eletrônico), utilizando o conceito de seletividade global, dispensando a utilização de sensores específicos destinados a detectar separadamente cada uma das moléculas presentes no meio.

A língua e o nariz eletrônico são formados por um conjunto de unidades sensoriais distintas entre si, as quais são compostas por um transdutor baseado em eletrodos metálicos ou de semicondutores, que são modificados superficialmente (formando a camada ativa do sensor) com materiais nanoestruturados orgânicos, inorgânicos ou híbridos. Estes materiais, em contato com analito de interesse, sofrem alteração no padrão de resposta (elétrica, óptica, biológica, etc), e que podem ser identificadas utilizando ferramentas computacionais adequadas (análise de reconhecimento de padrão, inteligência artificial, etc). Uma foto (BILLATO, 2016; CALBO et al., 2014) de um sistema língua eletrônica, composto por um arranjo de

eletrodos interdigitados é mostrado na Figura 4 (a), enquanto em (b) é mostrada um multiplexador, em (c) um analisador de impedância e em (d) um computador para coleta dos dados. No detalhe (círculo vermelho) é mostrado o conjunto de unidades sensoriais da língua eletrônica imersa num béquer com o líquido a ser analisado.

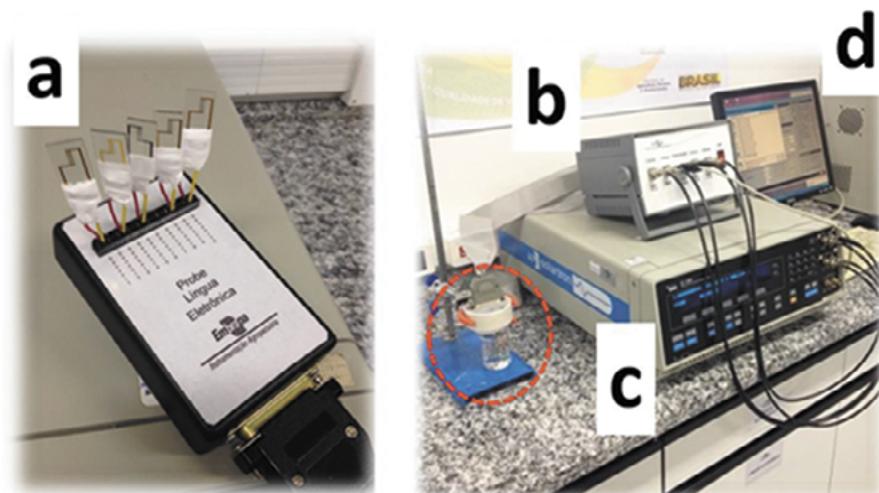


Figura 4. Língua Eletrônica: a) arranjo de sensores; b) multiplexador; c) analisador de impedância; d) computador para aquisição e tratamento de dados.
Fonte: Calbo et al. (2014) e Billato (2016).

Um esquema de uma montagem experimental de uma língua eletrônica desenvolvida para avaliação da qualidade de leite em relação à presença de contaminantes (SCAGION, 2015; SCAGION et al., 2016), está mostrado na Figura 5. Esta língua eletrônica é formada por eletrodos interdigitados de ouro modificados com nanofibras poliméricas eletrofiadas condutoras. Nesta figura também se pode observar no detalhe (círculo vermelho) um eletrodo interdigitado (IDE) sem modificação (bare IDE) e um eletrodo modificado com nanofibras poliméricas condutoras. Ainda, na Figura 5 (ii) é mostrado os dados experimentais, coletoados com a língua eletrônica, tratados pela ferramenta estatística de Análise das Componentes Principais (PCA), que permite a diferenciação de amostras de leite contaminadas de amostras não contaminadas (SCAGION, 2015; SCAGION et al., 2016).

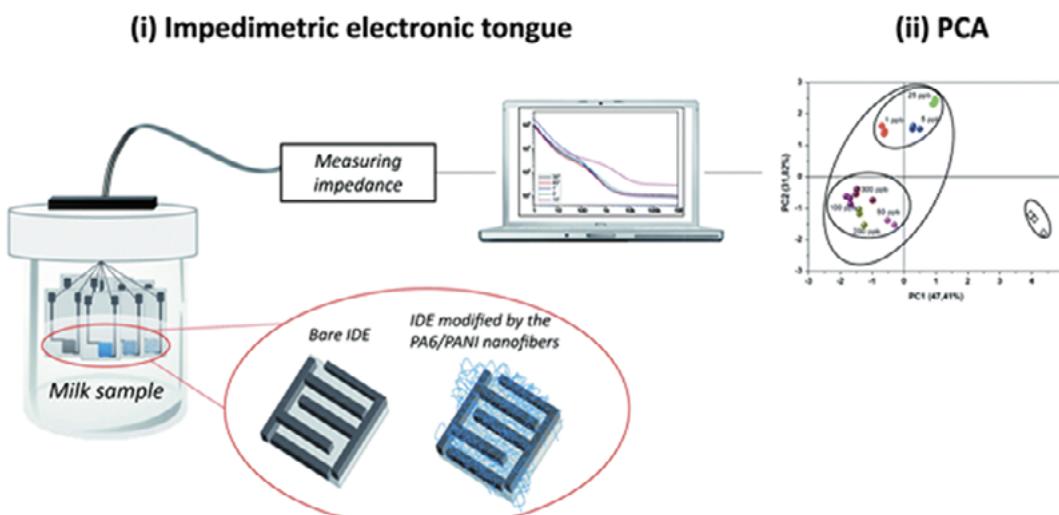


Figura 5. Arranjo experimental de (i) uma língua eletrônica impedimétrica composta de um arranjo de eletrodos interdigitados (IDE) de ouro modificados superficialmente com nanofibras eletrofiadas de poliamida 6 (PA6)/polianilina (PANI), a qual foi empregada para análise de leite em relação à presença de contaminantes. No detalhe do círculo vermelho é mostrado um IDE sem modificação (bare IDE) e um eletrodo modificado com nanofibras poliméricas condutoras. Em (ii) é mostrado os dados experimentais coletados com a língua eletrônica após tratamento pela ferramenta estatística de Análise das Componentes Principais (PCA), permitindo a diferenciação visual das amostras de leite contaminadas daquelas amostras não contaminadas. Fonte: Scagion et al. (2016), Copyright (2016) The Royal Society of Chemistry.

Sensores eletroquímicos

Sensores eletroquímicos são os tipos de sensores mais antigos e mais largamente empregados na pesquisa acadêmica, na área médica e de saúde, e usualmente empregam um arranjo (cela eletroquímica) composto por 3 eletrodos, sendo: eletrodo de trabalho, contra-eletrodo (ou eletrodo auxiliar) e eletrodo de referência. Sensores eletroquímicos envolvem um processo de transferência de carga do eletrodo (na qual ocorrem alterações químicas) para a outra fase (sólida ou mais comumente líquida). Tanto a reação do eletrodo como o transporte de cargas podem ser modulados e são a base para o processo de sensoriamento químico (JANATA, 2009). A resistência à transferência de carga é um das características mais importantes nos sensores eletroquímicos, uma vez que interferem em diversas propriedades dos sensores como seletividade, tempo de resposta, etc, a qual pode ser determinada através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, empregando modelos de circuitos elétricos equivalentes.

Sensores eletroquímicos nanoestruturados (em que o eletrodo de trabalho tem em sua composição um material nanoestruturado) têm sido largamente empregados para a análise da qualidade de frutas e hortaliças, inclusive em relação à presença de contaminantes. Por exemplo, Fang, Umashankar e Ramasamy (2014) desenvolveram um sensor eletroquímico baseados em eletrodos modificados com nanopartículas de SnO_2 e TiO_2 com alta sensibilidade e baixo limite de detecção do composto volátil *p*-ethylguaiacol, o qual pode ser utilizado como um composto indicador de frutos contaminados com o fungo *Phytophthora cactorum*. Cesario et al. (2012) reportaram o desenvolvimento (CESARINO et al., 2012) de um biossensor eletroquímico nanoestruturado baseado na imobilização da enzima acetilcolinesterase em compósitos de polianilina e nanotubos de carbono, visando a determinação do pesticida carbamato em frutas e vegetais, incluindo maça e brócolis. Liu, Xiao, e Cui (2015) reportaram o desenvolvimento de um sensor eletroquímico nanoestruturado baseado em um eletrodo de carbono vítreo modificado com compósito a base de óxido de grafeno para análise de resíduos de carbaril (inseticida de espectro amplo bastante empregado na lavouras) em frutas como tomate e uva. Shojaei et al. (2016) desenvolveram um sensor eletroquímico

baseado em polímeros molecularmente impressos e nanotubos de carbono de paredes múltiplas visando detectar o composto fenólico ácido gálico em sucos de frutas, o qual é largamente empregado na fabricação de tintas, corantes e indústria alimentícia, e que apresenta funções anti-mutagênicas e anti-cancerígenas. Um tipo de biossensor eletroquímico seletivo baseado em nanofolhas de grafeno incorporadas com enzimas e filmes de lipídeo para detecção de ácido acético naftaleno, o qual é um regulador do crescimento de plantas e frutos, foi desenvolvido e reportado recentemente (BRATAKOU et al., 2016). Um sensor amperométrico miniaturizado, baseado na modificação de um glicosímetro comercial, para determinação de ácido ascórbico em vegetais e frutas como Kiwi, laranja, cereja, tomate, entre outros, foi desenvolvido por Wu, Sun e Zhang (2016), o qual apresentaram elevada sensibilidade, rápida resposta e baixo custo. Eletrodos modificados com nanofolhas de óxido de grafeno reduzido e Alizarin, o qual é um composto derivado do catecol, foram empregados para avaliação de sulfeto de hidrogênio em frutos e vegetais (CAO et al., 2016), cujo composto desempenha um papel importante no prolongamento do tempo de prateleira de frutas e hortaliças, mas que apresenta toxicidade sob determinados níveis.

Sensores químicos e eletroquímico também têm sido empregados para análise de etileno em frutos. O etileno é um hidrocarboneto de fórmula química C_2H_4 , sendo um composto volátil que exerce a função de hormônio de amadurecimento para frutos, capaz de controlar diversos mecanismos fisiológicos de plantas, incluindo o crescimento, a maturação e a senescência das mesmas. Desta maneira, o desenvolvimento de sensores para detecção de etileno (MA et al., 2016; MANZOLI et al., 2011) são muito importantes para se avaliar o grau de amadurecimento de frutos, e podem, desta maneira, indicar o melhor período para consumo, auxiliando na diminuição das perdas de frutas, especialmente as climatéricas.

Além dos métodos de transdução elétricos e eletroquímicos, alguns tipos de sensores ópticos também têm sido empregados para monitoramento da liberação de etileno em frutos, visando determinar o ponto de maturação de frutos. Por exemplo, Spricigo (2015) e Spricigo et al. (2017) desenvolveram absorvedores de etileno baseados em nanosílica e nanoalumina impregnadas com permanganato de potássio, as quais tem a capacidade oxidar etileno, retardando o amadurecimento de frutos, e ao mesmo tempo funcionam como indicador colorimétrico do amadurecimento, uma vez que o permanganato de potássio, ao oxidar o gás etileno, tem sua coloração alterada de roxo para marrom (sendo reduzido a óxido de manganês).

Embalagens ativas para alimentos

Apesar dos inúmeros trabalhos científicos e da perspectiva crescente da utilização da nanotecnologia em diversos setores da sociedade, vale destacar que a área de alimentos ainda pode ser considerada a mais “conservadora” e resistente em relação à utilização da nanotecnologia. Este fato se deve a uma tendência mundial pelo consumo de alimentos naturais e saudáveis, e pela percepção de risco, algumas vezes sem a devida fundamentação científica, trazendo impactos para o setor da nanotecnologia (DUNCAN, 2011).

Recobrimentos e embalagens ativas para área alimentar, não necessariamente baseados em nanomateriais, já são bem conhecidos na literatura, sendo que alguns deles já são produzidos em escala comercial por diversas empresas de países variados. Por exemplo, Sung et al. (2013) reportaram alguns produtos comerciais baseados em agentes voláteis com propriedades microbicidas, incluindo dióxido de cloro, dióxido de enxofre e etanol, que são empregados em matrizes poliméricas e/ou sachês para prolongar o tempo de vida de alimentos.

Já os nanomateriais com propriedades microbicidas para uso em embalagens para alimentos tendem a apresentar uma maior área superficial/volume e propriedades microbicidas superiores (DE AZEREDO, 2013). Entre os nanomateriais mais empregados na área de embalagens para alimentos, destacam-se as nanopartículas de prata, que podem ser obtidas por processos de síntese química relativamente simples, com escala e de baixo custo, e que apresentam interessantes propriedades microbicidas para o desenvolvimento de embalagens ativas para alimentos.

Nanopartículas de prata com recobrimento de polivinilpirrolidona (PVP) foram empregadas como recobrimento para aspargo verde (AN; ZHANG; WANG, 2008), visando avaliar alterações em suas propriedades físico-químicas e redução de crescimento de microrganismos, incluindo fungos e leveduras. Um material híbrido baseado em nanopartículas de prata e celulose foi desenvolvido e acomodado na forma de sachês para investigar o aumento de tempo de prateleira de melão minimamente processado em relação à presença de diversos microrganismos (FERNANDEZ; PICOUET; LLORET, 2010). Em outro estudo, Becaro et al. (2015) produziram filmes planos extrudados de um compósito de polietileno de baixa densidade (PEBD) contendo prata dispersa em carreadores inorgânicos de óxido de silício e titânio, e caracterizou suas propriedades físico-químicas e também antimicrobianas contra bactérias Gram-positivas (*S. Aureus*) e Gram-negativas (*E. Coli*). Os autores verificaram que o filme aditivado com prata apresentou ação contra ambos os tipos de bactérias. Como continuação do estudo, os autores Becaro et al. (2016) empregaram estes filmes compósitos como embalagens ativas para cenouras (*Daucus Carota L. cv. Brasília*) minimamente processadas, visando aumentar o tempo de prateleira. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da seção transversal destes filmes (PEBD contendo prata dispersa em carreadores em sílica (MS) e titânio (MT)) são mostradas na Figura 6. Nos detalhes são mostrados alguns tipos de aglomerados (na cor azul) e defeitos superficiais (na cor vermelha) dos filmes compósitos produzidos.

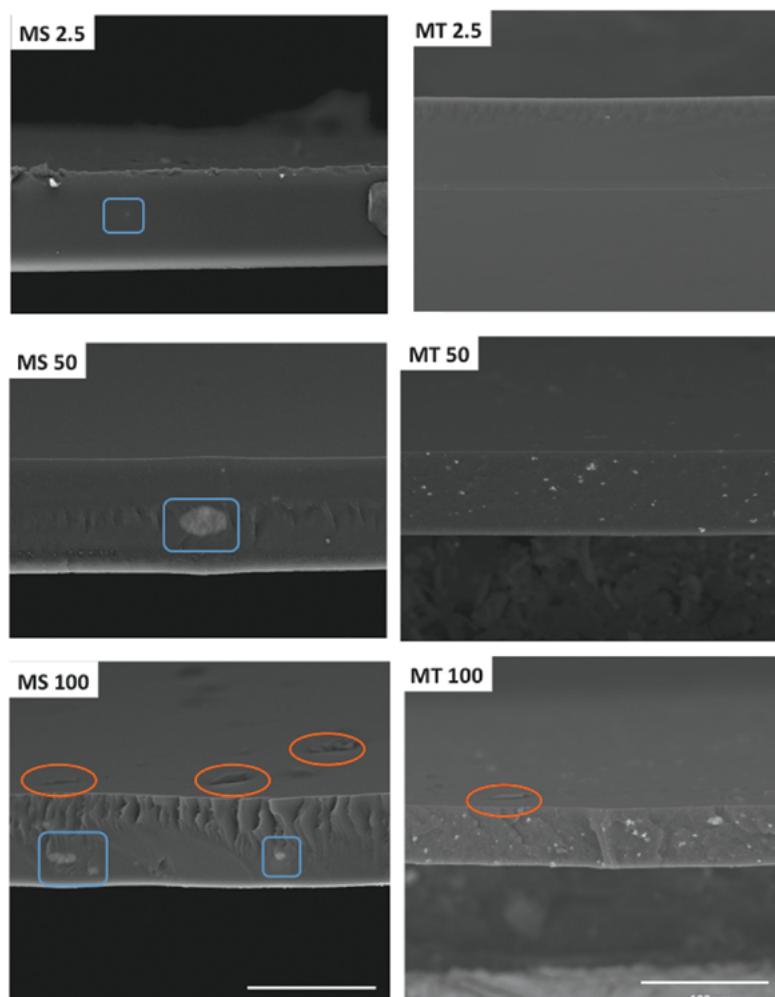


Figura 6. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da seção transversal de filmes de PEBD contendo prata dispersa em carreadores de óxido de silício (MS) e de titânio (MT). Nos detalhes são mostrados alguns tipos de aglomerados (na cor azul) e defeitos superficiais (na cor vermelha) dos filmes compósitos produzidos. Fonte: Becaro et al. (2016), Copyright (2016) Springer.

Os filmes compósitos produzidos foram caracterizados em relação a suas características de permeabilidade a gás oxigênio, já que esta é uma propriedade capaz de afetar fortemente o tempo de prateleira

de alimentos, acelerando ou postergando a sua deterioração. Os resultados referentes à permeabilidade dos diferentes filmes produzidos estão mostrados na Figura 7 (BECARO et al., 2016), e evidenciam que as composições interferem nos resultados de permeabilidade, e podem ser relacionadas a características como cristalinidade dos filmes e presença de defeitos superficiais. Especificamente, é mais desejável trabalhar com filmes de menor permeação a O₂, visando retardar o processo de senescência de frutos e vegetais, aumentando assim seu tempo de prateleira. Os filmes compósitos contendo prata apresentaram atividade antimicrobiana e foram eficientes na manutenção das características físico-químicas das cenouras, além de se não se observar migração da prata para superfície das cenouras minimamente processadas, o que é altamente desejável para aplicações em embalagens ativas.

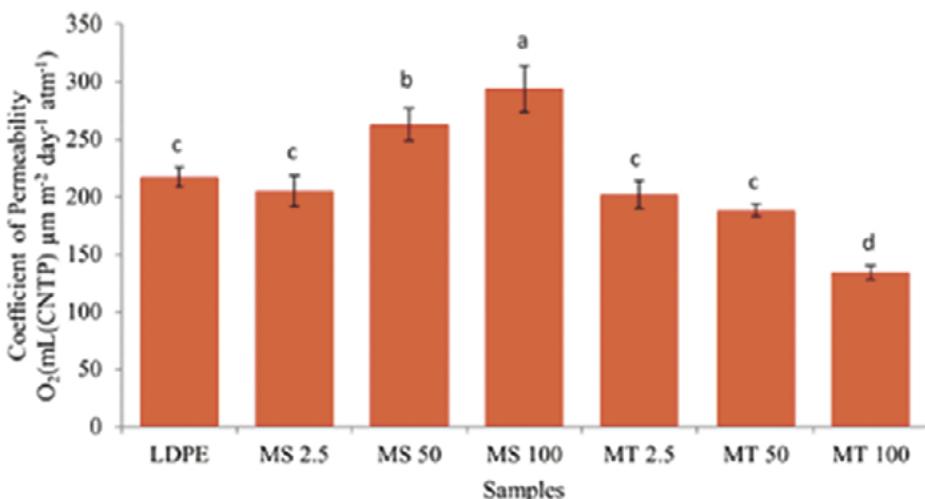


Figura 7. Resultados dos testes de permeabilidade para os filmes compósitos de PEBD aditivados com carreadores inorgânicos (óxido de silício – MS, e óxido de titânio – MT) e prata: média do coeficiente de permeabilidade a O₂ e valores de desvio padrão. Valores representados pela mesma letra não são significativamente distintos a um nível de 5%, de acordo com o teste de Duncan.

Fonte: Becaro et al. (2016), Copyright (2016) Springer.

Diversas outras nanopartículas têm sido empregadas na área de embalagens e revestimentos. Por exemplo, compósitos de nanopartículas de óxido de zinco e quitosana foram desenvolvidos por Al-Namani, Dobretsov e Dutta (2016), utilizados para recobrir filmes de polietileno (PE). O material produzido conseguiu inativar por completo o crescimento de patógenos alimentares variados depois de 24 horas de incubação. Filmes e revestimentos comestíveis baseados em gelatina com adição de nanopartículas têm sido também investigados (RAMOS et al., 2016) para a área alimentar, devido às propriedades de interesse da gelatina, incluindo higroscopia, boas propriedades mecânicas, possibilidade de realizar ligações cruzadas e resistência estrutural à água e microorganismos.

4. Conclusão

Neste capítulo, foram abordadas algumas potenciais aplicações da nanotecnologia para a área de pós-colheita de frutas e hortaliças, incluindo o desenvolvimento e aplicação de sensores nanoestruturados para avaliação de parâmetros físico-químicos de frutas e hortaliças, e de eventuais contaminantes de alimentos; bem como o desenvolvimento de embalagens ativas voltadas a aumentar o tempo de prateleira de frutas e hortaliças. Segundo dados disponíveis na literatura, o mercado de nanomateriais (nanopartículas, nanotubos de carbono, quantum dots, dendrimeros, etc) cresceu de 413 milhões de dólares em 2005 para 3.6 bilhões de dólares em 2010, sendo que estimativas otimistas acreditam que o impacto econômico total

da nanotecnologia, levando em consideração todos os setores da economia, possa atingir cifras de ordem de 1 trilhão de dólares nos próximos anos (HARPER, 2015).

Apesar do otimismo tanto em termos de aplicações como de mercado consumidor, especialmente em relação a sensores e dispositivos para avaliação da qualidade de alimentos, há uma maior resistência à aplicação de nanotecnologia na área de embalagens ativas e revestimentos comestíveis; ou mesmo na produção de nanoalimentos (alimentos que empregam algum processo nanotecnológico em sua produção), uma vez que os processos “nano” tendem a ser vistos com ressalva por setores da sociedade por serem considerados “não naturais”. Deste modo, faz-se necessário um maior investimento e avanços em estudos de nanotoxicologia, visando a elucidar possíveis efeitos tóxicos (ou não) causados por nanoalimentos, ou por embalagens aditivadas com nanomateriais empregados para prolongar o tempo de prateleira de frutas e frutos e hortaliças. Estas investigações, inclusive, fornecerão subsídios para auxiliar no estabelecimento de políticas públicas e legislação específica para alimentos “nanotecnológicos”, contribuindo para a mitigação de desperdício e perdas de alimentos.

5. Agradecimentos

O autor agradece o apoio das instituições de fomento à pesquisa, incluindo FAPESP, CNPq, CAPES, MCTI-SisNano, Finep e Embrapa – Rede AgroNano.

Referências

- AL-NAAMANI, L.; DOBRETSOV, S.; DUTTA, J. Chitosan-zinc oxide nanoparticle composite coating for active food packaging applications. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 38, p. 231-237, 2016.
- AN, J. S.; ZHANG, M.; WANG, S. J.; 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.
- BECARO, A. A.; PUTI, F. C.; CORREA, D. S.; PARIS, E. C.; MARCONCINI, J. M.; FERREIRA, M. D. Polyethylene Films Containing Silver Nanoparticles for Applications in Food Packaging: Characterization of Physico-Chemical and Anti-Microbial Properties. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 15, n. 3, p. 2148-2156, 2015.
- BECARO, A. A.; PUTI, F. C.; PANOSO, A. R.; GERN, J. C.; BRANDAO, H. M.; CORREA, D. S.; FERREIRA, M. D. Postharvest Quality of Fresh-Cut Carrots Packaged in Plastic Films Containing Silver Nanoparticles. **Food and Bioprocess Technology**, v. 9, n. 4, p. 637-649, 2016.
- BILLATO, S. E. **Desenvolvimento de plataformas nanométricas híbridas baseadas em polímero/enzima visando aplicações em biossensores**. Tese (Doutorado) – UFSCar, 2016.
- BOLBASOV, E. N.; ANISSIMOV, Y. G.; PUSTOVYTOV, A. V.; KHLUSOV, I. A.; ZAITSEV, A. A.; ZAITSEV, K. V.; LAPIN, I. N.; TVERDOKHLEBOV, S. I. Ferroelectric polymer scaffolds based on a copolymer of tetrafluoroethylene with vinylidene fluoride: Fabrication and properties. **Materials Science and Engineering C**, v. 40, p. 32-41, p. 2014.
- BRATAKOU, S.; NIKOLELI, G. P.; SIONTOROU, C. G.; KARAPETIS, S.; NIKOLELIS, D. P.; TZAMTZIS, N. Electrochemical Biosensor for Naphthalene Acetic Acid in Fruits and Vegetables Based on Lipid Films with Incorporated Auxin-binding Protein Receptor Using Graphene Electrodes. **Electroanalysis**, v. 28, n. 9, p. 2171-2177, 2016.
- CAI, X.-J.; XU, Y.-Y. Nanomaterials in controlled drug release. **Cytotechnology**, v. 63, n. 4, p.319-323, 2011.
- CALBO, A. G.; CORRÊA, D. S.; HERRMANN JR., P. S. de, P. Sensores para líquidos e gases. In: NAIME, J. de M.; MATTOSO, L. H. C.; SILVA. W. T. L. da; CRUVINEL, P. E.; MARTIN-NETO, L.; CRESTANA, S. (Ed). **Conceitos e Aplicações da Instrumentação para o Avanço da Agricultura**. Brasília: Embrapa, 2014. p. 243-281.
- CÂNCER NATIONAL INSTITUTE. **Understanding Nanotechnology: the size of things**. Disponível em: <<http://nano.cancer.gov/learn/understanding/>>. Acesso em: 2016.
- CAO, G. Nanostructures and nanomaterials. **Imperial College Press**, 2004.
- CAO, X. D.; XU, H. C.; DING, S.; YE, Y. K.; GE, X. G.; YU, L. Electrochemical determination of sulfide in fruits using alizarin-reduced graphene oxide nanosheets modified electrode. **Food Chemistry**, v. 194, p. 1224-1229, 2016.
- CESARINO, I.; MORAES, F. C.; LANZA, M. R. V.; MACHADO, S. A. S. Electrochemical detection of carbamate pesticides in fruit and vegetables with a biosensor based on acetylcholinesterase immobilised on a composite of polyaniline-carbon nanotubes. **Food Chemistry**, v. 135, n.3, p. 873-879, 2012.

CORREA, D. S.; PAVINATTO, A.; MERCANTE, L. A.; MATTOSO, L. H. C.; OLIVEIRA, J. E.; A., R. J. Chemical sensors based on hybrid nanomaterials for food analysis Nanobiosensors. **Academic Press - Elsevier**. v. 8, p. 926, 2016.

DAIKUZONO, C. M.; DANTAS, C. A. R.; VOLPATI, D.; CONSTANTINO, C. J. L.; PIAZZETTA, M. H. O.; GOBBI, A. L.; TAYLOR, D. M.; OLIVEIRA, O. N.; RIUL, A. Microfluidic electronic tongue. **Sensors and Actuators B-Chemical**, n. 207, p. 1129-1135, 2015.

DE AZEREDO, H. M. C. Antimicrobial nanostructures in food packaging. **Trends in Food Science & Technology**, v. 30, n. 1, p. 56-69, 2013.

DUNCAN, T. V. Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 363, n. 1, p. 1-24, 2011.

FANG, Y.; UMASANKAR, Y.; RAMASAMY, R. P. Electrochemical detection of p-ethylguaiacol, a fungi infected fruit volatile using metal oxide nanoparticles. **Analyst**, v. 139, n. 15, p. 3804-3810, 2014.

FERNANDEZ, A.; PICOUET, P.; LLORET, E. Cellulose-silver nanoparticle hybrid materials to control spoilage-related microflora in absorbent pads located in trays of fresh-cut melon. **International Journal of Food Microbiology**, v. 142, n. 1-2, p. 222-228, 2010.

FEYNMAN, R. P. **There's Plenty of Room at the Bottom**: presentation at the American Physical Society Conference at Caltech. California, 1959. Disponível em: <https://www.pa.msu.edu/~yang/RFeynman_plentySpace.pdf>.

GRANDA VALDES, M.; VALDES GONZALEZ, A. C.; GARCIA CALZON, J. A.; ELENA DI-AZ-GARCIA, M. Analytical nanotechnology for food analysis. **Microchimica Acta**, v. 166, n. 1-2, p. 1-19, 2009.

HANDFORD, C. E.; DEAN, M.; HENCHION, M.; SPENCE, M.; ELLIOTT, C. T.; CAMPBELL, K. Implications of nanotechnology for the agri-food industry: Opportunities, benefits and risks. **Trends in Food Science & Technology**, v. 40, n. 2, p. 226-241, 2014.

HARPER, T. **2015: The Year of the Trillion Dollar Nanotechnology Market?** 2015. Disponível em: <<http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=3946>>. Acesso em: 09 dez. 2016.

IBRAHIM, R. K.; HAYYAN, M.; ALSAADI, M. A.; HAYYAN, A.; IBRAHIM, S. Environmental application of nanotechnology: air, soil, and water. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n.14, p. 13754-13788, 2016.

JANATA, J. Principles of Chemical Sensor. **Springer**, 2009.

LI, D., XIA, Y. N. Electrospinning of nanofibers: Reinventing the wheel? **Advanced Materials**, v. 16, n. 14, p. 1151-1170, 2004.

LIU, B. Z.; XIAO, B.; CUI, L. Q. Electrochemical analysis of carbaryl in fruit samples on graphene oxide-ionic liquid composite modified electrode. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 40, p. 14-18, 2015.

LUO, C. J.; STOYANOV, S. D.; STRIDE, E.; PELAN, E.; EDIRISINGHE, M. Electrospinning versus fibre production methods: from specifics to technological convergence. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 13, p. 4708-4735, 2012.

MA, L. Z.; WANG, L.; CHEN, R. P.; CHANG, K. K.; WANG, S.; HU, X. R.; SUN, X. H.; LU, Z. H.; SUN, H. F.; GUO, Q. Q.; JIANG, M.; HU, J. D. A Low Cost Compact Measurement System Constructed Using a Smart Electrochemical Sensor for the Real-Time Discrimination of Fruit Ripening. **Sensors**, v. 16, n. 4, 2016.

MANZOLI, A.; SHIMIZU, F. M.; MERCANTE, L. A.; PARIS, E. C.; OLIVEIRA, O. N.; CORREA, D. S.; MATTOSO, L. H. C. Layer-by-layer fabrication of AgCl-PANI hybrid nanocomposite films for electronic tongues. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 44, p. 24275-24281, 2014.

MANZOLI, A.; STEFFENS, C.; PASCHOALIN, R. T.; CORREA, A. A.; ALVES, W. F.; LEITE, F. L.; HERRMANN, P. S. P. Low-Cost Gas Sensors Produced by the Graphite Line-Patterning Technique Applied to Monitoring Banana Ripeness. **Sensors**, v. 11, n. 6, p. 6425-6434, 2011.

MEDEIROS, E. S.; GLENN, G. M.; KLAMCZYNSKI, A. P.; ORTS, W. J.; MATTOSO, L. H. C. Solution Blow Spinning: A New Method to Produce Micro- and Nanofibers from Polymer Solutions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 113, n. 4, p. 2322-2330, 2009.

MERCANTE, L. A., PAVINATTO, A.; IWAKI, L. E. O.; SCAGION, V. P.; ZUCOLOTTO, V.; OLIVEIRA, O. N.; MATTOSO, L. H. C.; CORREA, D. S. Electrospun Polyamide 6/Poly (allylamine hydrochloride) Nanofibers Functionalized with Carbon Nanotubes for Electrochemical Detection of Dopamine. **Acs Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 8, p. 4784-4790, 2015.

NATIONAL NANOTECHNOLOGY INITIATIVE. **What's so special about nanoscale?** 2016. Disponível em: <<http://www.nano.gov/nanotech-101/special>>. Acesso em: 12 set. 2016.

OLIVEIRA, J. E.; GRASSI, V.; SCAGION, V. P.; MATTOSO, L. H. C.; GLENN, G. M.; MEDEIROS, E. S. Sensor Array for Water Analysis Based on Interdigitated Electrodes Modified With Fiber Films of Poly(Lactic Acid)/Multiwalled Carbon Nanotubes. **Ieee Sensors Journal**, v. 13, n. 2, p. 759-766, 2013.

RAGAZZO-SANCHEZ, J. A.; CHALIER, P.; CHEVALIER, D.; GHOMMIDH, C. Electronic nose discrimination of aroma compounds in alcoholised solutions. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 114, n. 2, p. 665-673, 2006.

RAI, S; RAI, A. Review: Nanotechnology - The secret of fifth industrial revolution and the future of next generation. **Nusantara Bioscience**, v. 7, n. 2, p. 61-66, 2015.

RAJ, C. C.; PRASANTH, R. A critical review of recent developments in nanomaterials for photoelectrodes in dye sensitized solar cells. **Journal of Power Sources**, n. 317, p. 120-132, 2016.

RAMOS, M.; VALDES, A.; BELTRAN, A.; GARRIGOS, M. C. Gelatin-Based Films and Coatings for Food Packaging Applications. **Coatings**, v. 6, n. 4, p. 20, 2016.

RIVERO, P. J.; URRUTIA, A.; GOICOECHEA, J.; ARREGUI, F. J. Nanomaterials for Functional Textiles and Fibers. **Nanoscale Research Letters**, 10, 2015.

SANCHEZ, C.; BELLEVILLE, P.; POPALL, M.; NICOLE, L. Applications of advanced hybrid organic-inorganic nanomaterials: from laboratory to market. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 2, p. 696-753, 2011.

SBERVEGLIERI, V.; CARMONA, E. N.; COMINI, E.; PONZONI, A.; ZAPPA, D.; PIRROTTA, O.; PULVIRENTI, A. A Novel Electronic Nose as Adaptable Device to Judge Microbiological Quality and Safety in Foodstuff. **Biomed Research International**, 2014.

SCAGION, V. P. **Desenvolvimento de sensores nanoestruturados para análise de tetraciclina em leite.** Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2015.

SCAGION, V. P.; MERCANTE, L. A.; SAKAMOTO, K. Y.; OLIVEIRA, J. E.; FONSECA, F. J.; MAT-TOSO, L. H. C.; FERREIRA, M. D.; CORREA, D. S. An electronic tongue based on conducting electro-spun nanofibers for detecting tetracycline in milk samples. **RSC Advances**, n. 6, p. 103740-103746, 2016.

SHOJAEI, S.; NASIRIZADEH, N.; ENTEZAM, M.; KOOSHA, M.; AZIMZADEH, M. An Electrochemical Nanosensor Based on Molecularly Imprinted Polymer (MIP) for Detection of Gallic Acid in Fruit Juices. **Food Analytical Methods**, v. 9, n. 10, p. 2721-2731, 2016.

SPRICIGO, P. C. **Removedores de etileno baseados em plataformas nanométricas de sílica e alumina impregnadas com permanganato de potássio para aplicações em pós-colheita de frutas e hortaliças.** Tese (Doutorado) – UFSCar, 2015.

SPRICIGO, P. C.; FOSCHINI, M. M.; RIBEIRO, C.; CORREA, D. S. Nanoscaled Platforms Based on SiO₂ and Al₂O₃Impregnated with Potassium Permanganate Use Color Changes to Indicate Ethylene Removal. **Food Bioprocess Technol**, 2017. DOI:10.1007/s11947-017-1929-9.

STEFFENS, C.; CORAZZA, M. L.; FRANCESCHI, E.; CASTILHOS, F.; HERRMANN, P. S. P.; OLIVEIRA, J. V. Development of gas sensors coatings by polyaniline using pressurized fluid. **Sensors and Actuators B-Chemical**, n. 171, p. 627-633, 2012.

SUNG, S. Y.; SIN, L. T.; TEE, T. T.; BEE, S. T.; RAHMAT, A. R.; RAHMAN, W.; TAN, A. C.; VIKHRAMAN, M. Antimicrobial agents for food packaging applications. **Trends in Food Science & Technology**, v. 33, n. 2, p. 110-123, 2013.

TEO, W. E.; INAI, R.; RAMAKRISHNA, S. Technological advances in electrospinning of nanofibers. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 12, n. 1, 2011.

TOUMEY, C. Plenty of room, plenty of history. **Nature Nanotechnology**, v. 4, n. 12, p. 783-784, 2009.

VOLPATI, D.; AOKI, P. H. B.; DANTAS, C. A. R.; PAULOVICH, F. V.; DE OLIVEIRA, M. C. F.; OLIVEIRA, O. N.; RIUL, A.; AROCA, R. F.; CONSTANTINO, C. J. L. Toward the Optimization of an e-Tongue System Using Information Visualization: A Case Study with Perylene Tetracarboxylic Derivative Films in the Sensing Units. **Langmuir**, v. 28, n. 1, p. 1029-1040, 2012.

WANG, J.; VERMERRIS, W. Antimicrobial Nanomaterials Derived from Natural Products-A Review. **Materials**, v. 9, n. 4, 2016.

WEBSTER, T. J. IJN's second year is now a part of nanomedicine history. **International Journal of Nanomedicine**, v. 2, n. 1, p. 1-2, 2007.

WOERTZ, K.; TISSEN, C.; KLEINEBUDDE, P.; BREITKREUTZ, J. Taste sensing systems (electronic tongues) for pharmaceutical applications. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 417, n. 1-2, p. 256-271, 2011.

WU, W.; SUN, Z. L.; ZHANG, W. Simple and Rapid Determination of Vitamin C in Vegetables and Fruits by a Commercial Electrochemical Reader. **Food Analytical Methods**, v. 9, n. 11, p. 3187-3192, 2016.

YANG, C.; YU, D.-G.; PAN, D.; LIU, X.-K.; WANG, X.; BLIGH, S. W. A.; WILLIAMS, G. R. Electrospun pH-sensitive core-shell polymer nanocomposites fabricated using a tri-axial process. **Acta Biomaterialia**, n. 35, p. 77-86, 2016.

YOO, H. S.; KIM, T. G.; PARK, T. G. Surface-functionalized electrospun nanofibers for tissue engineering and drug delivery. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 61, n. 12, p. 1033-1042, 2009.

Capítulo 2

Coberturas comestíveis sobre frutas e hortaliças: fundamentos e prática

Odílio B. G. Assis
Douglas de Britto

1. Introdução

Frutas e hortaliças consistem em organismos vivos sujeitos a processos metabólicos próprios e de correntes de reações bioquímicas que resultam em alterações de cor, sabor, aroma e textura, aos quais damos o nome de maturação. A rapidez com que a maturação ocorre é específica de cada produto e a degradação das células, sua senescência, depende não somente das reações internas, mas sofre forte influência de fatores externos como manipulação, temperatura e umidade.

Os processos fisiológicos não podem ser interrompidos, contudo podem ser minimizados por procedimentos exógenos que retardam ou reduzem a intensidade de suas reações. A prática mais usualmente empregada na conservação de produtos de origem vegetal é o controle da temperatura, cuja condição ideal é que esta seja reduzida logo após a colheita e a cadeia do frio mantida até a comercialização e consumo. Contudo, a manutenção e o controle efetivo da temperatura em todas as etapas da cadeia não são, na prática, uma condição trivial –considerando-se que existem temperaturas apropriadas para a conservação de cada produto, demandando assim uma estrutura complexa para que estas condições sejam observadas.

Desta forma, tecnologias alternativas e de baixo custo têm sido pesquisadas com o intuito de minimizar os processos de maturação e principalmente reduzir as perdas pós-colheita de frutas e hortaliças. Entre as possibilidades existentes, o uso de coberturas comestíveis protetoras tem sido empregado com sucesso como um procedimento auxiliar na redução dos processos metabólicos e no aumento da vida de prateleira. Os revestimentos comestíveis não têm como objetivo substituir o uso dos materiais convencionais de embalagens ou mesmo eliminar o emprego da cadeia do frio, mas sim o de apresentar uma atuação funcional e coadjuvante que contribua para a preservação da textura e na manutenção do valor nutricional, reduzindo as trocas gasosas superficiais e a perda ou ganho excessivo de água.

As coberturas protetoras ditas ‘comestíveis’ consistem em membranas ou películas de base biopolimérica aplicadas ou, mais comumente, formadas diretamente sobre a superfície das frutas. Essas coberturas são normalmente imperceptíveis a olho nu e apresentam características estruturais que são dependentes da solução filmogênica empregada. Por, a princípio, envolverem o produto em toda sua superfície, essas coberturas promovem alterações nas trocas com o ambiente (permeação) e, por conseguinte, na composição gasosa interna, sendo consideradas por alguns autores como embalagens de atmosfera modificada (PARK, 2005; TURHAN, 2010).

Como estas coberturas passam a fazer parte do alimento a ser consumido, os materiais empregados em sua formação devem ser selecionados entre aqueles considerados como GRAS (*Generally Recognized as Safe*), ou seja, serem atóxicos e seguros para o uso em alimentos e ao consumo direto (FDA, 2013). No Brasil, os materiais empregados para este fim são classificados pela ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) dentro de sua “Lista Positiva”, a qual relaciona os materiais apropriados ao contato com alimentos (ANVISA, 2014)¹. Cabe ressaltar que essas coberturas têm sido com frequência denominadas erroneamente de “biofilmes” (termo totalmente inapropriado a este tipo de material ou aplicação²).

2. Tipos de coberturas

Diversos são os materiais que podem ser empregados na formação das coberturas e revestimentos comestíveis. Estes consistem essencialmente de polímeros ou compostos de origem animal ou vegetal, aplicados de forma isolada ou pela combinação de ambos. Polissacarídeos, ceras (lipídios) e proteínas são os mais empregados e a escolha, como veremos, depende fundamentalmente das características do produto a ser revestido e do principal objetivo almejado com a cobertura formada.

¹ Para o Mercosul, adotou-se o Regulamento técnico Mercosul sobre preparados formadores de película a base de polímeros e/ou resinas destinados ao revestimento de alimentos. MERCOSUL/GMC/RES. Nº 55/99.

² “Biofilme” é um termo consolidado em biologia e em ciências hídricas, de uso específico para a designação de colônias de bactérias imobilizadas sobre uma superfície sólida. São estruturas vivas organizadas, imbebidas em matrizes poliméricas e dinâmicas, ou seja, apresentam alterações como crescimento ao longo do tempo.

Na literatura científica existe a tendência atual de classificar os materiais para revestimentos em duas amplas categorias: hidrofóbicos e hidrofílicos que podem ser genericamente definidos como (ASSIS; BRITTO, 2014):

- **Hidrofílicos:** são os materiais com estruturas nas quais predominam grupos amino ou hidroxilas e carboxilas (OH, COO⁻, NH₃⁺), ou funcionalidades caracterizadas por ligações covalentes polares. Nestes grupos as cadeias carbônicas se consolidam por interações entre espécies com eletronegatividades diferentes, configurando sítios parcialmente carregados positivamente e regiões carregadas negativamente, favorecendo uma distribuição espacialmente assimétrica de cargas. Esta configuração gera um rearranjo de moléculas polares, principalmente de água, em torno desses sítios (solvatação) caracterizando a hidrofilicidade (afinidade por água). Alguns exemplos de materiais hidrofílicos são os polissacarídeos como celulose, quitina, gomas (árabica, xantana, guar), pectina, amido e polissacarídeos polieletrolitos como a carboximetilcelulose, a quitosana, o alginato etc. Normalmente os materiais hidrofílicos são solúveis em soluções aquosas neutras ou levemente ácidas ou alcalinas. Apresentam uma melhor dispersão no soluto e a formação de coberturas mais homogêneas.

- **Hidrofóbicos:** são aqueles materiais constituídos por moléculas nas quais predominam ligações que tendem a formarem estruturas ou grupos eletricamente neutros, isto é, não configuram regiões ou sítios polares definidos. Na presença de água esses materiais tendem a se aglomerarem e excluírem as moléculas polares de sua redondeza. Incluem nesta categoria grupos alquilas (CH₃, CH₂-CH₃, etc), anéis aromáticos, proteínas com predominância de aminoácidos apolares (glicina, alamina, leucina, valina, etc.), óleos e ácidos graxos em que predominam substituintes de cadeia alifática, parafinas e álcoois de cadeia longa. Para esta classe de materiais os solventes adequados devem ser também apolares (hidrocarbonetos em geral) como o álcool, a acetona e o hexano.

As coberturas a base de materiais hidrofílicos são mais indicadas para superfícies fatiadas ou para o revestimento de frutas com aspectos brilhantes. Essas coberturas, por terem uma maior afinidade por água, mantém por um maior período a superfície hidratada e com aspecto brilhante. As formulações hidrofóbicas, por sua vez, são indicadas para o revestimento de frutas que tenham alta taxa de transpiração, nas quais a degradação ocorre essencialmente por perda de água levando a uma rápida desidratação e alteração do aspecto superficial. Embora de um modo geral as coberturas hidrofóbicas sejam mais foscas, estas reduzem significativamente a permeabilidade ao vapor de água, sendo efetivas na redução de perda de massa e conservação da firmeza.

Essas indicações, contudo, são bastante genéricas e servem apenas como um indicativo inicial para a escolha do material. Na prática, demais aspectos, tanto da estrutura polimérica quanto das frutas a serem revestidas, devem ser avaliados para que a seleção de uma formulação tenha um resultado final satisfatório.

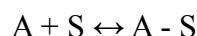
2.1. Formação da cobertura ou filme superficial

Uma solução ou formulação filmogênica consiste em uma emulsão (uma fase com características coloidais, normalmente moléculas poliméricas) dispersa em um meio contínuo (água ou solvente ácido ou alcalino) formando uma mistura estável (sistema coloidal binário). Particularmente em polímeros de origem natural (biopolímeros), a massa molar polimérica e o solvente empregado têm papéis fundamentais na homogeneidade da dispersão e na elaboração das formulações (SEMENOVA; DICKINSON, 2010). Tem-se como referência geral que cadeias poliméricas maiores que 1000 nm geralmente são instáveis e passíveis de sedimentação, enquanto estruturas menores que 50 nm apresentam dispersões estáveis, favorecendo a formação de filmes homogêneos (DELPECH et al., 1996).

Ao imergir uma fruta em uma solução filmogênica polimérica, estabelece-se uma atração entre as espécies em solução a superfície sólida imersa. Ao depositarem sobre a superfície (epicarpo para os frutos intactos ou no pericarpo nos fatiados), há o estabelecimento de ligações inter e intramoleculares, fracas e

fortes. A cinética que rege esse tipo de deposição é dependente de diversos fatores além do solvente e da massa molar, tendo também papel importante a agitação do meio, temperatura, concentração e o pH da solução (COOPER; BAMFORD; TSURUTA, 1995).

Diversos modelos têm sido propostos para a deposição de estruturas poliméricas dispersas sobre as interfaces sólidas e subsequente formação de filmes. Nesses modelos, as características do “absorvente” (em nosso caso a casca ou pericarpo) e do “absorbato” (compostos diluídos na solução filmogênica) são as que definem que tipo de mecanismo predominará (MYERS, 1991; PARIA; KHILAR, 2004). Esses mecanismos são descritos através de modelos matemáticos, muitas vezes complexos, que levam em consideração princípios físico-químicos, como o deslocamento de uma certa quantidade de carga ou massa por interação de grupos similares (hidrofóbicos ou hidrofilicos) até o estabelecimento do equilíbrio entre as espécies. Este equilíbrio é atingido quando todos os sítios de interação da superfície sólida são ocupados pelas espécies em solução, expressos através da equação de Langmuir, na forma simplificada, como (BUTT; GRAF; KAPPL, 2006):



Sendo A o absorbato, S a superfície e A – S o par ligado. O equilíbrio é então definido através da relação:

$$k_{eq} = \frac{[A-S]}{[A][S]}$$

Sendo k_{eq} a constante de equilíbrio.

Do ponto de vista termodinâmico dizemos que há uma redução da entalpia do sistema³, ou seja, ao ligarem aos sítios na superfície, as cadeias poliméricas, antes em movimento no meio solvente, são imobilizadas. Isso gera uma redução do número de espécies em movimento no absorbato e dos grupos eletricamente carregados presentes na superfície absorvente, levando a uma redução da energia global do sistema e, por conseguinte, na desordem (entropia). Essa variação pode ser expressa, com base no trabalho de Painter, Graf e Coleman (1991), como:

$$\Delta H = n_A (p_{AS} - p_{AA}) h_A + n_S (p_{SS} - p_{AS}) h_S + RT(V_{AA} / V_{AS})$$

Sendo ΔH a variação da entalpia, n_A o número de moles do absorbato, p_{AS} a fração de espécies do absorbato (A) ligadas à superfície (S). Há a entalpia da solução, n_S o número de sítios de interação disponíveis na superfície, h_s a entalpia relativa ao absorvente, R a constante universal dos gases, T a temperatura e V_{AA} e V_{AS} o volume molar inicial antes e após (AS) a deposição das espécies.

A variação da entalpia que ocorre na formação de uma cobertura é menor que zero ($\Delta H < 0$), indicando a perda de energia decorrente da interrupção dos movimentos das moléculas quando imobilizadas sobre a superfície, tendendo assim ao final, para a formação da cobertura em estágio de equilíbrio energético segundo a relação:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Sendo G a energia livre total do sistema (Gibbs) que expressa o balanço entre a variação entálpica e a variação da entropia ΔS em uma dada temperatura T. Assim, se a variação da energia (ΔG) for negativa a deposição dos polímeros ocorre espontaneamente; se positiva a reação é induzida. Quando ΔG atinge

³ Por entalpia (H) entende-se uma grandeza física que indica o conjunto de energias de um sistema. A variação da entalpia $\Delta H = H_f - H_i$ (energia no estado final menos inicial) refere-se, genericamente, à variação da energia decorrente das interações ou reações envolvidas no processo.

zero, a reação está no equilíbrio e todas as interações possíveis entre absorvente e adsorvato já ocorreram. Estas considerações, como veremos, são fundamentais para o entendimento dos mecanismos de deposição e diretamente implicam no tempo de imersão de um fruto para que se dê o completo revestimento.

A cinética de absorção tem também forte dependência da natureza elétrica do adsorbato e da superfície adsorvente. Se estes tiverem em solução cargas opostas e predominar a atração eletrostática, a absorção será rápida atingindo em curto espaço de tempo um equilíbrio da fração de material depositado (PARIA; KHILAR, 2004).

De um modo geral, podemos listar cinco tipos de interações possíveis que ocorrem ao mergulhar uma fruta em uma solução de polímeros dissolvidos (ASSIS; BRITTO, 2014):

- a) Interação por forças dispersivas: se dá pela formação de dipolo induzido por aproximação molecular. A interação é de curto alcance entre moléculas de adsorvato e adsorvente cuja atração ocorre via forças intermoleculares fracas como as de London-van der Waals. São interações fracas e instáveis, fortemente dependentes da distância entre as moléculas (energias médias envolvidas de 0,01 a 0,5 kcal/mol).
- b) Ligação de hidrogênio: interação que ocorre entre adsorvente e adsorvato, predominante em superfícies hidrofílicas ou materiais constituídos por alta densidade de grupos polares como, por exemplo, hidroxilas (-OH), aminas (-NH₂) e carboxilas (-COOH). São da ordem de 10 vezes mais intensas que as interações por forças dispersivas, sendo as primeiras a ocorrer em sistemas herogênicos (energias médias envolvidas de 2 a 5 kcal/mol).
- c) Interação hidrofóbica: ocorre por atração entre grupos apolares das moléculas em ambiente aquoso e as terminações hidrofóbicas presentes na superfície sólida. É muito comum em proteínas, principalmente entre aminoácidos apolares, normalmente caracterizados por grupos nos quais predominam ligações entre átomos de carbono em que não há praticamente diferença de eletronegatividade (ex: C-C, C=C, C≡C e C-H). As interações entre materiais hidrofóbicos são em geral mais fortes que as ligações de hidrogênio e caracterizadas por alta adesividade (energias médias da ordem de 10 kcal/mol).
- d) Polarização de elétrons π : ocorre quando o adsorvato contém um núcleo aromático e a superfície possui sítios carregados positivamente. Ligações fracas e de baixa ocorrência em sistemas orgânicos (energias envolvidas de 0,01 a 2 kcal/mol).
- e) Interação eletrostática: ocorre entre as espécies iônicas com cargas opostas (entre cátions e ânions). É freqüente em sistemas poliméricos em solução, principalmente aqueles com caráter polieletrolítico compostos por grupos salinos aniónicos (-COO⁻Na⁺) ou grupos salinos catiônicos (-NH₄⁺Cl⁻) ou em moléculas que apresentam momento de dipolo permanente. As interações eletrostáticas podem incluir dois tipos de ligações: íon-dipolo e dipolo-dipolo e podem ser de caráter atrativo ou repulsivo. A força da interação depende da densidade de cargas e é inversamente proporcional a distância entre as espécies de cargas opostas. As interações eletrostáticas, assim como as interações hidrofóbicas regem os processos de fissão (ausência de ligações químicas) ou de quimissão (interações fortes formadoras de ligações covalentes com a superfície) e são as principais ligações que estabelecem a integridade das coberturas formadas (energias médias envolvidas de 1 a 30 kcal/mol, na formação de ligações covalentes podem atingir 170 kcal/mol).

Na formação de uma cobertura todos os tipos de interações podem ocorrer simultaneamente e em intensidades variadas, embora em função das características dos materiais em solução e da superfície, há sempre a predominância de um mecanismo. Podemos generalizar a formação do recobrimento segundo a sequência ilustrativa da Figura 1.

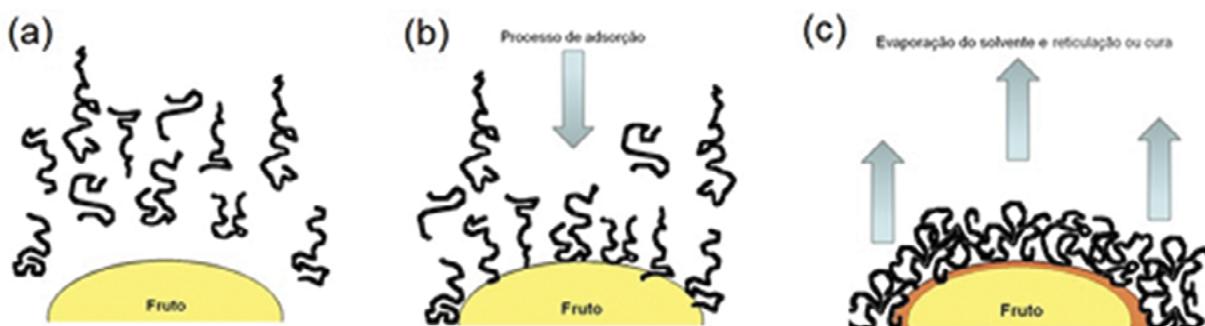


Figura 1. Sequência ilustrativa da formação de uma cobertura comestível. Em (a) temos a imersão do fruto em solução filmogênica (polímeros em solução). Em (b) ocorre a atração entre o absorvato (composto diluído na solução filmogênica) e o absorvente (casca) por um dos possíveis mecanismos apresentados. Após a consolidação das interações (ancoramento e acomodação das moléculas poliméricas), o fruto é removido da solução e por meio da evaporação do solvente ocorre a reticulação do polímero configurando a formação da cobertura (c) (ASSIS; BRITTO, 2014).

Esta é uma ilustração genérica, sem considerar criteriosamente as forças envolvidas na deposição. Interações intermoleculares em solução também ocorrem, fazendo com que em alguns casos seja necessário o uso de surfactantes associados ao solvente para garantir uma melhor dispersão do material polimérico (KWAK, 1998).

2.2. Características superficiais das frutas

Uma fruta apresenta basicamente três camadas distintas: o endocarpo, que constitui a porção mais interna e que geralmente envolve as sementes; o mesocarpo, caracterizado por uma camada intermediária, carnosa, que tem a função de armazenar substâncias de reserva, também designada como polpa; e o epicarpo ou exocarpo, que consiste em uma película externa membranácea popularmente denominada casca. Em alguns frutos, o exocarpo por ser muito fibroso e de baixa digestibilidade e, por isso, não sendo adequado ao consumo. Nas frutas com cascas mais delgadas e de baixo teor de fibras, normalmente a casca constitui-se em porção comestível, sendo estas apropriadas à aplicação das coberturas protetoras.

O exocarpo comestível é normalmente rico em flavonoides, compostos fenólicos carotenos e demais pigmentos (SALUNKHE; BOLIN; REDDY, 1991), sendo recoberto por uma película constituída de material lipídico em forma de camadas. Essa cobertura lipídica, designada de cera epicuticular ou cutina, tem como composição uma mistura complexa de diferentes ésteres de ácidos graxos e álcoois de cadeias longas associados a ácidos graxos e alcanos com forte caráter hidrofóbico, que tem a função de proteger as células epidérmicas (CHITARRA; CHITARRA, 2005).

Embora formado por múltiplas camadas de composições variadas, o exocarpo não é totalmente impermeável. Em função de suas características estruturais encontramos a presença de microporos que tornam acessíveis a passagem de gases e solutos caracterizando assim a respiração e transpiração e, em alguns frutos, aberturas com formatos irregulares de maiores dimensões, como estômatos e lenticelas, que permitem uma maior troca com o ambiente.

O grau de hidrofobicidade de uma casca pode ser avaliado por técnicas específicas como a medida da molhabilidade definida pelo ângulo que faz uma gota de água em contato com a superfície. Arbitrariamente, considera-se uma superfície hidrofílica quando $0^\circ < \theta < 90^\circ$, e hidrofóbica quando $90^\circ < \theta < 180^\circ$, sendo θ o ângulo que a gota d'água faz com a superfície. Contudo a caracterização da hidrofobicidade justifica-se mais pela comparação entre os ângulos nas diversas superfícies do que em seu valor absoluto. Em análises preliminares realizadas na Embrapa sobre algumas frutas climatéricas observou-se, por exemplo,

que após a colheita a pera apresenta uma superfície com grau de hidrofobicidade superior à maçã, que é mais hidrofóbica, por sua vez, que a goiaba.

Como na deposição as forças envolvidas nas interações hidrofóbicas são da ordem de 6 a 8 vezes superiores às forças entre dipolos em meio aquoso (KEATS, 2000), temos assim uma maior afinidade de interação entre pares com características similares. Ou seja, um material polimérico em solução com características hidrofóbicas apresenta forte afinidade com uma superfície hidrofóbica (apolar), assim como um material predominantemente hidrofilico adere melhor sobre uma superfície hidrofilica (polar). Desta forma pode-se, em princípio, indicar que para os exemplos citados, uma formulação constituída pela dispersão de um polímero mais hidrofóbico é o ideal para a formação de coberturas sobre peras, um material intermediário sobre as maçãs e um mais hidrofilico sobre as goiabas.

Contudo, deve-se ter em mente que as características superficiais de uma fruta mudam significativamente ao longo do tempo. Diversas alterações físico-químicas ocorrem durante o amadurecimento como a degradação da clorofila, a polimerização dos carotenóides ou mudanças de textura decorrentes da oxidação, ressecamento e destacamento da cutina alterando a composição, porosidade e rugosidade da casca. De uma forma geral, as características de molhabilidade da casca alteram para uma tendência mais hidrofilica ao longo do tempo o que pode influenciar na escolha do material adequado ao revestimento. As principais alterações na superfície de uma fruta, que ocorrem ao longo da maturação, estão resumidas na Figura 2.



Figura 2. Principais alterações que ocorrem na superfície (casca) de uma fruta ao longo do tempo de maturação.

Fonte: Odílio B. G. Assis.

No caso da formação de coberturas com predomínio de interações hidrofóbicas, o mecanismo de deposição é regido essencialmente por “forças entrópicas”. O que pode ser entendido, de forma simplificada, como um aumento da desorganização, ou da entropia, decorrente do deslocamento das moléculas dispersas no absorvente em direção aos sítios hidrofóbicos presentes no absorvante (superfície) (HERZFELD; OLBRIS, 2002).

Assim, podemos detalhar o modelo de formação da cobertura, apresentado na Figura 1, por interação hidrofóbica ou iônica na qual temos inicialmente um “ancoramento” da espécie polimérica sobre a superfície (casca), seguido por uma acomodação ou conformação da cadeia. Neste processo temos uma competição pelos sítios superficiais entre moléculas de água e os grupos interativos do polímero (Figura 3).

A conformação gera uma desidratação superficial que favorece o estabelecimento de ligações covalentes dos polímeros com a superfície da fruta e posterior entrecruzamento entre as cadeias poliméricas. Por este processo não ser dependente da apenas da concentração, a deposição de espécies

poliméricas dispersas em solução sobre uma superfície sólida não segue necessariamente uma cinética de primeira ordem⁴.

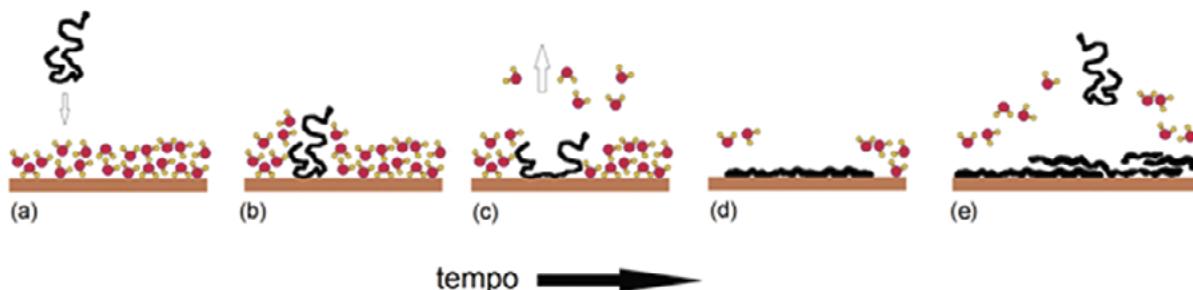


Figura 3. Modelo idealizado de deposição e conformação de cadeias poliméricas sobre a casca de uma fruta: em (a) ocorre a atração inicial para a superfície por algum mecanismo predominante; em (b) a molécula encontra um ponto de afinidade estabelecendo um “ancoramento”. A partir da atração pelos demais sítios receptores o polímero tende a se acomodar sobre a superfície ligando-se a grupos específicos gerando uma desidratação local (c). A conformação leva a um aumento da área de contato(d) facilitando o entrecruzamento entre as cadeias subjacentes (e).

Fonte: Adaptado de Assis e Brito (2014).

Processos como esses, de formação de filmes por deposição polimérica, têm recebido o nome científico de **automontagem** como tradução livre do inglês “self-assembly”, e diversos modelos matemáticos tentam descrever os mecanismos que ocorrem em um processo de automontagem (PATERNO; MATTO-SO; OLIVEIRA, 2001; PELESKO, 2007).

Vale a pena salientar, a automontagem é sensível às alterações de temperatura. Do ponto de vista termodinâmico, um leve aumento da temperatura eleva a energia cinética média das moléculas interagentes, aumentando a probabilidade das cadeias entrarem em contato com o substrato ou formar agregados em solução. Demais fatores como concentração, pressão parcial, aumento da área de contato e constante dielétrica do meio devem ser levados em consideração para uma análise rigorosa.

Outro aspecto que merece atenção é que a deposição continuada de cadeias de uma mesma espécie está associada à concentração relativa de cargas presentes nas espécies em meio solúvel (C) com relação à densidade de cargas opostas presentes no material depositado em relação a uma concentração de referência (C_0) na temperatura T , ou seja:

$$C = C_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right)$$

O equilíbrio, ou interrupção da deposição, ocorre quando o número de sítios ou cargas disponíveis à interação tende a zero, ou seja, quando as energias livres se igualam:

$$C_{+ - C} = C_0 \left[\exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) - \exp\left(+\frac{\Delta G}{kT}\right) \right]$$

Estas condições de equilíbrio são melhores visualizadas nos gráficos da Figura 4.

⁴ A ordem de uma reação ou processamento indica a dependência que existe entre a concentração do reagente e a velocidade na qual se dá a reação. Uma cinética de primeira ordem indica que ao duplicar a concentração de reagentes em solução, a velocidade de interação também será duplicada.

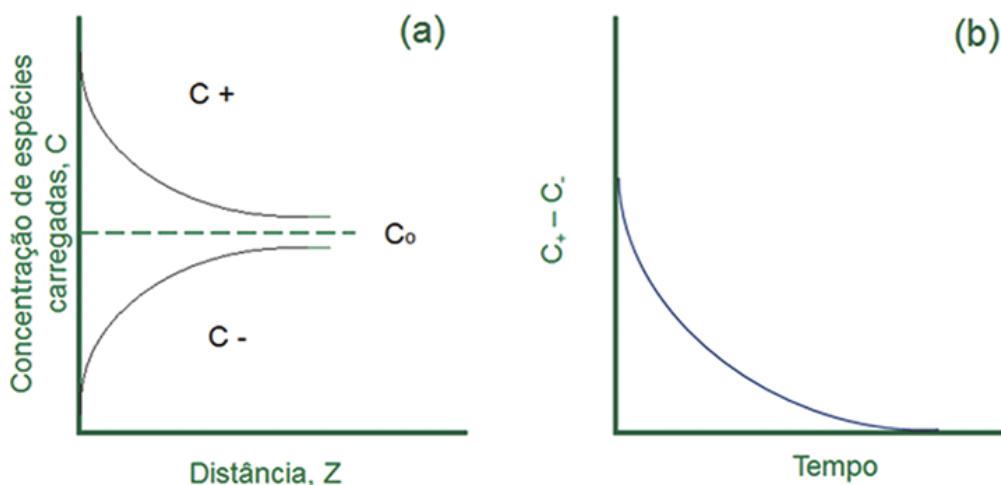


Figura 4. A concentração de cargas e, por conseguinte, a de material depositado tende a zero com a distância (a) e com o tempo de imersão (b).

Autor: Odílio B. G. Assis.

Estas relações físico-químicas têm consequência direta na prática da formação de coberturas. Primeiramente tem-se que a interrupção da deposição ocorrerá quando a densidade de cargas na superfície ou no material depositado se anularem, o que acontecerá quando todos os sítios de interação estiverem ocupados. Isto implica que após um determinado tempo não haverá mais material depositado, ou seja, um maior tempo de imersão não resultará em aumento na espessura do filme. Em segundo lugar, fica evidente que os polieletrolitos com alta densidade de cargas depositam mais rapidamente e em maior volume, o que gerará coberturas mais compactas e espessas.

O tempo de imersão para um completo revestimento é assim fortemente dependente da concentração e das cargas presentes nos polímeros em solução, podendo este variar de alguns segundos a minutos. Na literatura, a grande maioria dos revestimentos obtidos tem por base concentrações poliméricas que variam de 1 a 10g/L e tempos variando de 3 segundos a 3 minutos de imersão (ASSIS; BRITTO, 2014).

2.3. Modos de aplicação das coberturas

A imersão é a técnica mais comum e que tem se mostrado mais eficiente na formação de coberturas contínuas e homogêneas. O uso de pincel (CHLEBOWSKA-SMIGIEL; GNIEWOSZ; SWINCZAK, 2007; HARALAMPU, 1990) e o de spray também têm sido utilizados em alguns casos (ANDRADE; SKURTYŚ; OSORIO, 2012), mas a imersão é o procedimento que garante que toda a superfície entre em contato com a solução filmogênica e uma leve agitação permite o desprendimento de bolhas da superfície possibilitando uma deposição mais efetiva. O modo de deposição depende, como comentado, de diversos fatores relativos às espécies em solução e das características dos frutos a serem conservados. Uma sequência lógica de formação de cobertura pode ser resumida segundo o esquema ilustrativo da Figura 5.

Cabe salientar que para alguns materiais, como as proteínas, as coberturas formadas são extremamente frágeis e de baixa aderência. Para estas formulações a adição de pequenas frações de plastificantes é indicada para conferir uma maior plasticidade e adesão. Como a fruta é um órgão vivo, e ao longo do armazenamento passa por processos fisiológicos que geram pequenas alterações de volume e textura, as coberturas devem apresentar uma flexibilidade mínima. Porém o suficiente para acompanhar essas pequenas alterações ao longo do tempo sem geração de danos estruturais como trincas ou destacamento. Os plastificantes empregados devem ser de grau alimentício sendo tipicamente os polióis como o glicerol, o polietilenoglicol e o sorbitol. Ácidos carboxílicos como ômega 3; ômega 6 e o ácido oléico também têm sido empregados com sucesso como plastificantes na formação de coberturas comestíveis (ROJAS-GRAÜ et al., 2007; SCRAMIN et al., 2011).

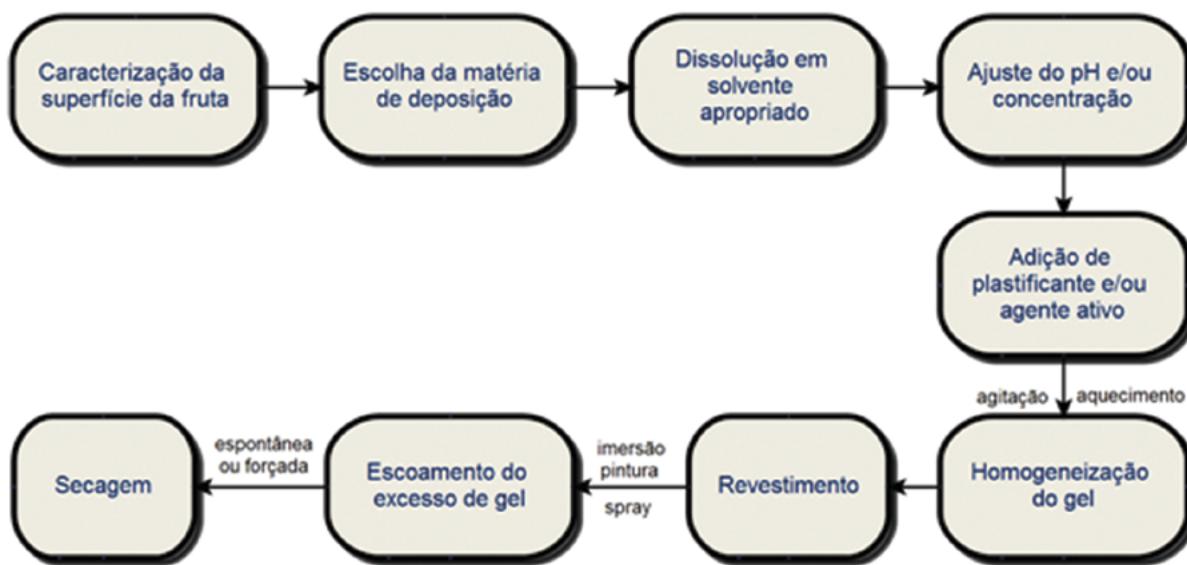


Figura 5. Sequência prática indicativa das etapas empregadas na formação de cobertura comestível sobre frutas
Fonte: Assis e Britto (2014).

A adição de plastificante, contudo, deve ser feita com parcimônia considerando que sua presença na matriz polimérica não altera somente as características mecânicas, mas interfere na molhabilidade, reduz o efeito de barreira (eleva a permeação) e altera as características organolépticas, principalmente o sabor.

Os plastificantes são constituídos de pequenas moléculas que se ligam às cadeias poliméricas reduzindo as interações entre elas após a evaporação do solvente. O enfraquecimento das interações intercadeias facilita seus movimentos relativos conferindo uma maior plasticidade ao filme formado. Contudo, com o aumento da concentração de plastificante o espaço entre as cadeias tende a aumentar, o que facilita a difusão de gases e vapores (BANKER, 1966; SCRAMIN et al., 2011). Uma maior penetração de moléculas de água para o interior da cobertura pode gerar a solvatação de certas cadeias ou de sítios polares levando a um intumescimento da matriz que, por sua vez, causa uma redução da aderência e enfraquecimento das características estruturais. Este efeito pode facilitar a proliferação de fungos e a penetração de micro-organismos para o interior da fruta. Assim, elevadas adições de plastificantes devem ser evitadas, pois, muitas vezes, inviabilizam o objetivo do emprego da formulação como formadora de cobertura protetora.

2.4. Características da cobertura formada

Encerrada a etapa de deposição, a fruta é removida do meio filmogênico e a consolidação da cobertura, como uma membrana rígida, ocorre durante a evaporação do solvente. Ao longo da evaporação há a conformação e o rearranjo das cadeias poliméricas depositadas, processo que denominamos “cura”. Na cura temos a etapa de gelificação na qual a deposição passa de um líquido viscoso a um gel elástico. Após a gelificação, a cinética segue lentamente decorrente da redução da taxa de evaporação contínua do solvente (MANSON; SPERLING, 1976).

Durante o processo de cura é estabelecida a formação de ligações primárias (covalentes e iônicas) e secundárias (atração eletrostática de dipolos e formação de ligações de hidrogênio) entre as cadeias poliméricas estabelecendo uma matriz consistente e reticulada. A reticulação se dá pelo entrecruzamento das cadeias laterais provocando um aumento da resistência mecânica e térmica, além da estabilidade química da matriz.

Por fim, em condições ideais, teremos uma membrana delgada fortemente reticulada e aderida sobre a cutícula (para frutos intactos), ou sobre as estruturas celulósicas da polpa (para faces fatiadas) configurando uma camada adicional e de permeabilidade diferenciada. É desejável neste processo que a evaporação do solvente se dê de forma espontânea e o mais lentamente possível. Uma evaporação acelerada leva a formação de bolhas resultando muitas vezes em uma cobertura porosa e com propriedades de barreira reduzidas (STEWARD; HEARN; WILKINSON, 2000).

Análises realizadas na unidade da Embrapa Instrumentação por Microscopia de Força Atômica (AFM) diretamente nas coberturas revelaram que para a maioria das deposições com evaporação espontânea tem-se a formação de uma matriz de baixa porosidade, com superfície exterior ondulada. A espessura do filme formado varia de alguns nanômetros a dezenas de microns dependendo da região depositada, da rugosidade local e das características dos polímeros. Como exemplo, a Figura 6 ilustra o aspecto superficial bidimensional e tridimensional de uma cobertura extremamente fina (~20 nm) de quitosana formada sobre uma maçã Gala (*Malus doméstica*) por imersão de 5 segundos. Essa imagem é típica de um revestimento de quitosana, e análises detalhadas indicam uma cobertura contínua, porém com poros com diâmetro médio próximo a 12 nm (ASSIS; BRITTO, 2011).

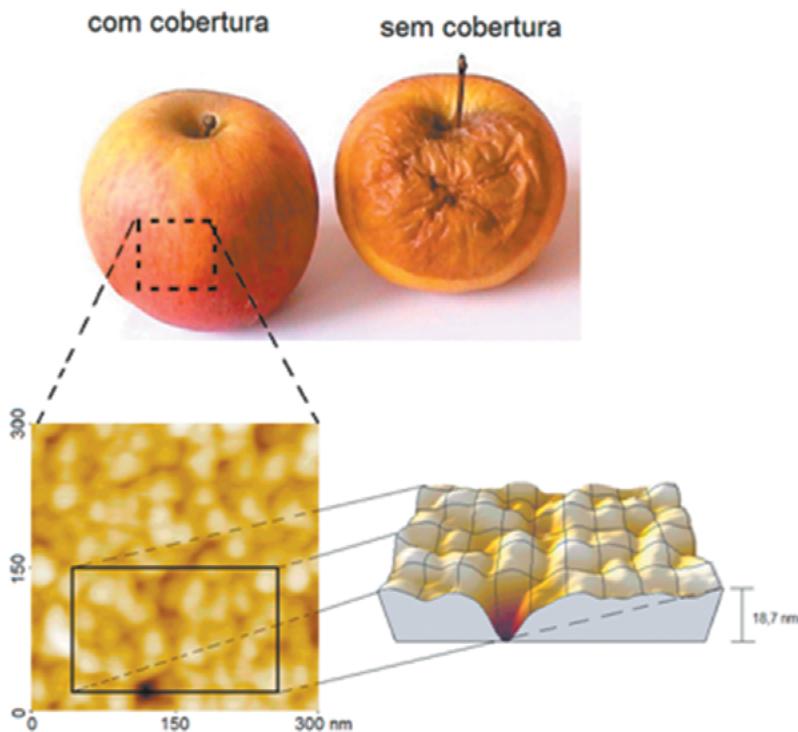


Figura 6. Superfície de uma cobertura comestível de quitosana na concentração de 2,0 gL⁻¹ vista superior e projeção 3D da região assinalada, segundo análise por microscopia de força atômica. Nota-se a presença de poros e uma topografia ondulada na escala manométrica.
Fonte: Adaptado de Assis e Britto (2014).

Poros com dimensões manométricas são desejáveis na preservação de alguns produtos. Embora a cobertura atue na redução das trocas gasosas, poros nas dimensões nanométricas permitem a passagem reduzida de oxigênio garantindo uma respiração aeróbica mínima (SALUNKHE; BOLIN; REDDY, 1991). Um bloqueio total da permeação de oxigênio levaria a uma respiração anaeróbica, o que resultaria em um processo de fermentação interna com alterações significativas de aroma e sabor em curto espaço de tempo.

É importante salientar que quando uma fruta é colhida há uma interrupção no equilíbrio fisiológico original. Nesta nova condição, as células internas não são mais renovadas e há uma mudança do padrão de atividade respiratória. Para as frutas com características climatéricas, além de um período de acentuado aumento na taxa de respiração, há também a geração autocatalítica de etileno (C₂H₄) o que provoca uma aceleração metabólica levando a fruta a uma gradual senescência.

Os tecidos do epicárpio são semipermeáveis e limitam a difusão gasosa do exterior para o interior da fruta e vice-versa, fazendo com que as trocas ocorram preferencialmente pelos poros e aberturas como estômatos, lenticelas, regiões de rompimento peduncular e principalmente em ferimentos na epiderme. Como a respiração é um processo resultante da absorção de O_2 (que promove a decomposição oxidativa dos carboidratos internos em CO_2 , H_2O e açúcares), o revestimento tem um papel relevante no processo anaeróbico. O filme formado, além de reduzir a permeação dos tecidos intactos, promove o preenchimento parcial das aberturas ou ferimentos do tecido dermal reduzindo a transferência de umidade (transpiração) e as trocas gasosas (respiração) (Figura 7). A redução da permeação de O_2 para o interior da fruta também acarretará em uma redução na síntese do etileno (WATADA; QI, 1999), minimizando assim a velocidade da maturação.

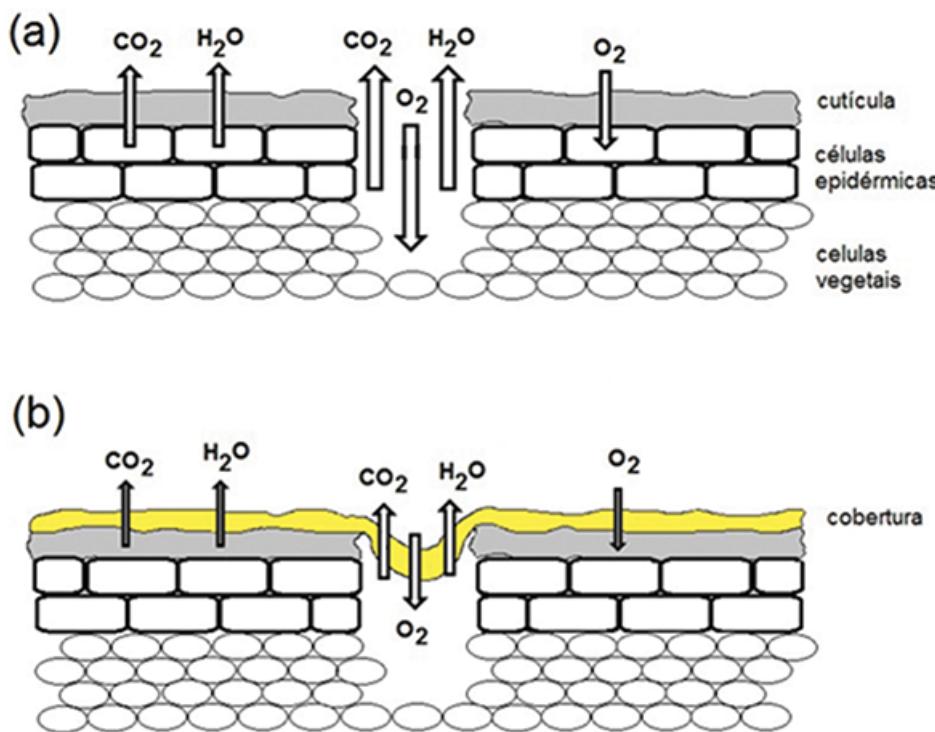


Figura 7. Figura ilustrativa da ação de uma cobertura sobre um poro, ferimento (ou estômato), gerando um preenchimento parcial e consequente redução da permeação de gases. Em (a), na ausente de filme, a passagem de O_2 e de CO_2 , além da perda de H_2O ocorre livremente pelas aberturas. Em (b), o filme formado caracteriza uma película adicional que além de reduzir as trocas gasosas em toda a superfície tem uma atuação mais eficiente nas aberturas. De um modo geral a cobertura acarreta em uma redução da troca gasosa e respiração retardando o metabolismo.

Fonte: Odílio B. G. Assis.

As coberturas que atuam como barreira ao O_2 também contribuem para redução das alterações de coloração ao longo do tempo. Em alguns produtos é a desidratação superficial que leva a alterações de cores, perda de brilho e fuga de solutos. Esse fenômeno é consequência da perda de massa o que geralmente ocorre na forma de vapor de água para o meio circundante.

A proteção proporcionada pelo revestimento é particularmente relevante também na prevenção de infestações por micro-organismos. Como salientado por LUENGO (2009), a maioria dos micro-organismos que colonizam os tecidos de frutas são fungos e bactérias “oportunistas” com características necrófagas, ou seja, não têm a capacidade isolada de penetração e fazem uso de aberturas e injuriias superficiais para colonizarem os tecidos internos. As coberturas além de isolarem essas aberturas, possuem em muitos

casos grupos funcionais ativos que atuam como antimicrobianos naturais contra esses patógenos oportunistas (CAMPOS; GERSCHENSON; FLORES, 2011; GOY; BRITTO; ASSIS, 2009).

Do ponto de vista macroscópico, as coberturas devem ser invisíveis, ter aderência suficiente para não serem removidas no manuseio e lavagem e não introduzir alterações principalmente no sabor e odores originais. Nesse sentido, diversas avaliações sensoriais têm sido realizadas indicando a boa aceitação das coberturas ou mesmo a não percepção de sua presença pelos julgadores (JORGE, 2010).

2.5. Materiais empregados como coberturas

Polímeros naturais como polissacarídeos e as proteínas têm sido as matérias primas mais comumente empregadas na elaboração de formulações filmogênicas apropriadas à formação de coberturas comestíveis sobre frutas, seja com o objetivo de reduzir a respiração ou na formação de uma barreira antimicrobiana. Compostos sintéticos como a parafina, o polietileno e o poli (acetato de vinila), também têm sido testados de forma isolada ou em conjunto na forma de multicamadas ou pela combinação de componentes.

Cada um desses materiais, isolado ou combinados, apresenta vantagens e desvantagens específicas (ASSIS; BRITTO, 2014). E a adição de demais agentes ativos, como antioxidantes e antimicrobianos, tem sido prática comum na busca de formulações que tenham uma maior eficiência (BREDA et al., 2017). Na Tabela 1, estão listados os materiais mais empregados na formação de coberturas para frutas e hortaliças.

Tabela 1. Materiais usualmente empregados como coberturas comestíveis, na forma isolada ou combinada, e suas principais ações.

Material	Principais ações
Alginato	Manutenção da cor, redução da taxa de respiração e perdas de água, baixa atividade antimicrobiana
Caseína /Monoglicérido acetilado Monoglicérido de ácido graxo	Redução da permeação a gases, manutenção da cor e da textura
Amidos e féculas (amilose e amilopectina)	Manutenção da cor e da firmeza, atividade antioxidante e baixa atividade antifúngica
Babosa (<i>Aloe vera</i>)	Manutenção da cor, redução da taxa de respiração, atividade antifúngica
Carboximetilcelulose (CMC)	Manutenção da cor, barreira a gases, redução da perda de massa
Carrageninas	Redução da taxa de respiração e transpiração
Cera de carnaúba	Aumento do brilho superficial, redução da taxa de respiração e da perda de massa, manutenção da firmeza
Cera de abelhas	Barreira a gases, redução da perda de massa e boa atividade antifúngica
Colágeno	Manutenção da cor e redução da taxa de respiração e da perda de massa
Goma gelana	Manutenção da cor e redução da taxa de respiração, manutenção da textura
Goma arábica	Aumento do brilho superficial e manutenção da cor, atividade antifúngica
Goma xantana	Ação antimicrobiana, manutenção da cor e redução do escurecimento
Goma do cajueiro	Manutenção da cor, atividade antifúngica
Hidroxipropilmetylcelulose (HPMC)	Aumento do brilho superficial, redução da taxa de respiração e da perda de massa, atividade antifúngica
Lipídeos	Aumento do brilho superficial, barreira a gases e redução de perdas de água
Própolis	Redução da perda de massa e atividade antimicrobiana
Proteínas do milho (zeínas)	Redução da taxa de respiração e da perda de massa, conservação da firmeza
Proteínas do soro do leite	Manutenção da cor e redução da taxa de respiração e da perda de massa
Proteínas de soja	Aumento do brilho superficial, barreira a gases, redução de perdas de água e manutenção da firmeza
Quitosana	Manutenção da cor, redução da taxa de respiração e da perda de massa, atividade antimicrobiana

Autor: Odílio B. G. Assis.

Embora aparentemente os resultados das aplicações sejam bastante similares, a intensidade dessas ações difere de material para material, assim como o solvente adequado e a concentração ideal para cada formulação. Adicionalmente, por se tratar de materiais de origem natural, um mesmo composto pode apresentar características distintas dependentes da sazonalidade, origem e modo de extração.

Observa-se também pela Tabela 1 que alguns materiais são empregados sem modificação química como o alginato, as carrageninas e as gomas, enquanto outros são submetidos previamente a algum tipo de alteração em sua estrutura, como a carboximetilcelulose e a quitosana. No entanto, mesmos os processos mais simples de isolamento de um composto natural causam alguma modificação em sua estrutura química. Em polímeros naturais, a diminuição da massa molar e o aumento do grau de polidispersividade são as principais mudanças observadas. Um exemplo é o isolamento do ácido algínico ou sal alginato de algas marrons como *Laminaria*, *Macrocystis* e *Ascophyllum*. Estes polissacarídeos são copolímeros de β -D-ácido manurônico e α -L-ácido gulgurônico. Em sua extração são empregados processos alcalinos ou ácidos em temperaturas moderadas, o que leva a uma diminuição do grau de polimerização e consequente influência na viscosidade da solução aquosa. Estas propriedades são importantes ao considerar que o alginato e polissacarídeos derivados, largamente empregados como revestimentos, são polieletrólitos que apresentam propriedades distintas e, por conseguinte, apresentaram diferentes efeitos de barreira (MARCOS et al., 2016).

Outra classe de polissacarídeos polieletrólitos influenciados pelo método de extração é a das carrageninas. Carrageninas são compostos de unidades sulfatadas de α -D-galactose e β -(3,6-anidro-)-D-galactose e são obtidos a partir de algas marinhas vermelhas, geralmente de *Chondrus crispus*. Sua capacidade de gelificação tem-se mostrado dependente do método de extração (DAS et al., 2016).

Gomas gelana, arábica, xantana e do cajueiro são obtidas a partir de exsudados de sementes ou do produto da biossíntese de microorganismos, sendo que as condições de cultivo, origem geográfica (características climáticas e de solo) e isolamento exercem forte influência nas propriedades do polissacarídeo extraído.

Entre os polissacarídeos quimicamente modificados que apresentam certa vantagem sobre os não-modificados estão as quitosanas que, na forma de sais quaternários, além de facilitar a solubilidade e formação de géis, têm elevada sua propriedade antifúngica (MENDES et al., 2016). Por outro lado, polieletrólitos aniônicos como a carboximetilcelulose ou soluções poliméricas neutras (hidroxipropilmetilcelulose, amilose, amilopectina) não apresentam atividade antimicrobiana embora sejam excelentes formadores de filme.

A escolha final de um material de revestimento é assim complexa, e deve ser baseada inicialmente na capacidade do polímero em formar coberturas contínuas com matrizes densas e de baixa porosidade. Como comentado, a permeação é controlada pela porosidade; e espessura e a manutenção da qualidade em frutas, no período pós-colheita, está associado a um ambiente de baixo oxigênio e níveis moderados de CO₂. Assim, em princípio, uma cobertura deve atender os requisitos resumidamente ilustrados na Figura 8 (FORATO; ASSIS; BERNARDES-FILHO, 2011).

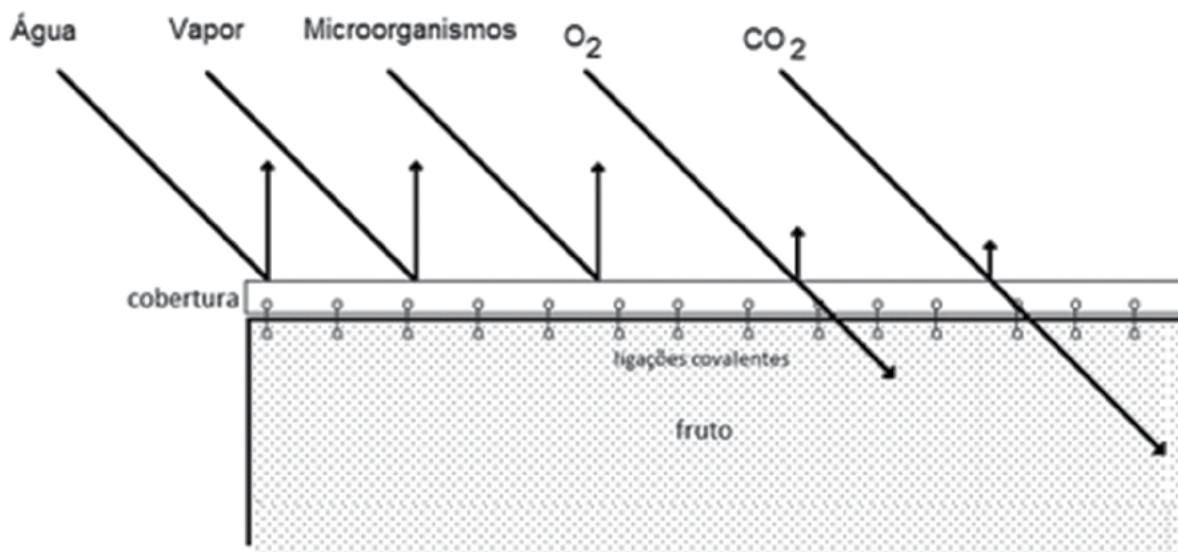


Figura 8. Condições ideais de permeação em coberturas comestíveis protetoras. Os comprimentos das retas indicam a proporcionalidade de permeação ideal.

Fonte: Forato, Assis e Bernardes-Filho (2011).

2.6. Nanotecnologia aplicada ao aprimoramento de revestimentos comestíveis

Com o surgimento da nanotecnologia e a possibilidade de controle da estrutura e da incorporação de princípios ativos encapsulados, a área de revestimento e a de embalagens ativas têm apresentado diversos avanços. Alguns dos materiais citados têm sido avaliados na forma de nanopartículas na formação de revestimentos comestíveis (FEYZIOGLU; TORNUK, 2016; PILON et al., 2015). A adição de nanopartículas metálicas, como prata (SHAH et al., 2016), e de estruturas cerâmicas lamelares (montmorilonita) também têm sido avaliadas (GUIMARAES et al., 2016) com o objetivo de elevar o efeito de barreira e a atividade antimicrobiana.

Embora a legislação ainda não defina normas de aplicação de nanoestruturas para uso em alimentos, a nanotecnologia é uma ciência inovadora e com o aperfeiçoamento das técnicas será uma ciência fundamental em aplicações na conservação de frutas e hortaliças.

3. Considerações finais

O que se pode afirmar com relação ao uso de coberturas protetoras comestíveis é que não há uma formulação universal que satisfaça todas as condições ou que possa ser aplicada de forma indistinta em todas as frutas e hortaliças. Cabe salientar que cada produto apresenta uma fisiologia específica como taxa de respiração e transpiração, diferenças nas alterações das características superficiais e na velocidade de maturação e senescência, caracterizando-se como único do ponto de vista da elaboração de um revestimento adequado. Outro aspecto a ser reforçado é que o uso de cobertura não prescinde do emprego do frio. Principalmente para os produtos minimamente processados, combinações de polímeros com antioxidantes quase sempre se fazem necessárias e a manutenção do frio é imprescindível nestas condições para uma plena conservação em condições apropriadas ao consumo.

Referências

- ANDRADE, R. D.; SKURTYS, O.; OSORIO, F. A. Atomizing Spray Systems for Application of Edible Coatings. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. Chicago, v.11, n.3, p. 323-337, 2012.
- ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). **Perguntas e Respostas sobre Materiais em contato com alimentos**. Brasilia, 2014. v.1.
- ASSIS, O. B. G.; BRITTO, D. Evaluation of the antifungal properties of chitosan coating on cut apples using a non-invasive image analysis technique. *Polymer International*, London, v. 60, n. 6, p. 932-936, 2011.
- _____. Revisão: coberturas comestíveis protetoras em frutas: fundamentos e aplicações. *Brazilian Journal of Food Technology*, v. 17, p. 87-97, 2014.
- BANKER, G. S. Film coating theory and practice. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, Whashington, v.55, n.1 p. 81-89, 1966.
- BREDA, C. A.; MORGADO, D. L.; ASSIS, O. B. G.; DUARTE, M. C. T. Effect of chitosan coating enriched with pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) peel extract on quality and safety of tomatoes (*Lycopersicon esculentum* Mill.) during storage. *J of Food Processing and Preservation*, 2017
- BUTT, H. J.; GRAF, K.; KAPPL, M. Adsorption. Physics and Chemistry of Interfaces. 2a ed. Federal Republic of Germany: Wiley-VCH, 2006. p. 187–217. ISBN 978-3-527-40629-6.
- CAMPOS, A. C.; GERSCHENSON, L. N.; FLORES, S. K. Development of edible films and coatings with antimicrobial activity. *Food Bioprocessing and Tecnology*, v.4, p. 849-875, 2011.
- CHITARRA, M. I. F.; CHITARRA, A. B. **Pós-colheita de frutas e hortaliças: Fisiologia e Manuseio**. 2^a Ed. Lavras: Editora UFLA, 2005.
- CHLEBOWSKA-SMIGIEL, M.; GNIEWOSZ, E.; SWINCZAK. An attempt to apply a pullulan and pullulan-protein coatings to prolong apples shelf-life stability. *Acta Scientiarum Polonorum - Technologia Alimentaria*. Poznan, v. 6, n. 1, p. 49-56, 2007
- COOPER, S. L.; BAMFORD, C. H.; TSURUTA, T. (Editors). Polymer biomaterials in solution, as interfaces and as solids. **VSP BV publishing**, Utrecht, The Nederlands, p. 1134, 1995.
- DAS, A. K.; SHARMA, M.; MONDAL, D.; PRASAD, K. Deep eutectic solvents as efficient solvent system for the extraction of kappa-carrageenan from *Kappaphycus alvarezii*. *Carbohydrate Polymers*, 136, p. 930-935, 2016.
- DELPECH, M. C.; COUTINHO, F. M. B.; MOURA, P. M. Q.; MELLO, S. D. S. **Síntese de Poliuretanos Anionômeros em Dispersão Aquosa**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 3, p. 30-37, 1996.
- FDA – US. **Food and Drug Administration**: Generally Recognized as Safe (GRAS). 2013. Disponível em: <http://www.fda.gov/Food/IngredientsPackagingLabeling/GRAS/>. Acesso em: 05 nov. 2016.
- FEYZIOGLU, G. C.; TORNUK, F. Development of chitosan nanoparticles loaded with summer savory (*Satureja hortensis* L.) essential oil for antimicrobial and antioxidant delivery applications. *LWT - Food Science and Technology*, 70, p. 104–110, 2016.

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

GOY, R. C.; BRITTO, D.; ASSIS, O. B. G. A review of the antimicrobial activity of chitosan. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 19, n.3, p. 241-247, 2009.

GUIMARAES, I. C.; REIS, K. C.; MENEZES, E. G. T.; BORGES, P. R. S.; RODRIGUES, A. C.; LEAL, R.; HERNANDES, T.; CARVALHO, E. H. N.; BOAS, E. V. D. V. Combined effect of starch/montmorillonite coating and passive MAP in antioxidant activity, total phenolics, organic acids and volatile of fresh-cut carrots. **International Journal of Food Sciences and Nutrition**, v. 67, n. 2, p. 141-152, 2016.

HARALAMPU, S. G. **Protein-based edible coatings**. US Patent. Application number: PCT/US90/06441, 1990.

HERZFELD, J.; OLBRIS, D.J. Hydrophobic Effect. In: **Encyclopedia of Life Science**. 2002. Disponível em: <<http://xibalba.lcg.unam.mx/~rgalindo/bioquimica/BQPosgrado2011/I%20FQ%20repaso/HydrophobicEffect.pdf>>. Acesso em: 23: out. 2016.

JORGE, P. C. S. **Avaliação de maçã ‘Royal Gala’ revestida com filme de quitosana durante o período de pós-colheita**. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Estadual Paulista - Unesp, Araraquara, 2010.

KEATS, R. A. B. **Biophysical Methods**: Lecture 2 Protein interactions leading to folding. DelphUniversity, 2000. Disponível em: <<http://www.chembio.uoguelph.ca/educmat/phy456/456lec02.htm>>. Acesso em: 10 set. 2016.

KWAK, J.C. Polymer-surfactant systems. Surfactant science series volume 77. 1st ed. N.York: Marcel Dekker, Inc., 1998. 500 p.

LUENGO, R. F. A. Embalagens utilizadas no Brasil. In: Embalagens para Comercialização de Hortalícias e Frutas no Brasil. (LUENGO, R. F. A; CALBO, A. G. Eds), **Embrapa Hortalícias**, Brasília, p.11-28, 2009.

MANSON, J. A.; SPERLING, L. N. Polymer blends and composites. **Plenum Press**, New York, 1976.

MARCOS, B.; GOU, P.; ARNAU, J.; COMAPOSADA, J. Influence of processing conditions on the properties of alginate solutions and wet edible calcium alginate coatings. **LWT-Food Science and Technology**, 74, p. 271-279, 2016.

MENDES, L. D.; BRESOLIN, J. D.; ASSIS, O. B. G.; BRITTO, D. Avaliação in vitro da ação da quitosana e de seu derivado quaternizado na inibição do crescimento do fungo *Penicilliumexpansum*. **Revista Brasileira de Engenharia de Biossistemas**, v. 10, p. 116, 2016.

MYERS, D. **Surface, Interfaces, and Colloids**: Principles and Applications. New York: VCH Publishers, Inc., 1991.

PAINTER P.C., GRAF, J. F. COLEMAN, M. M.. Effect of Hydrogen Bonding on the Enthalpy of Mixing and the Composition Dependence of the Glass Transition Temperature in Polymer Blends. **Macromolecules**, v. 24, n.20 p. 5630-5638, 1991

PARIA, S.; KHILAR, K. C. A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid–water interface. **Advances in Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v. 110, n. 3, p. 75-95, 2004.

PARK, H. J. Edible coatings for fruits. In: **Fruit and vegetable processing: Improving quality** (JONGEN, W. W. F. ed). Boca Raton: CRC Press, 2005. p.331-345.

PATERNO, L. G.; MATTOSO, L. H. C.; OLIVEIRA JR, O. N. Ultrathin polymeric films produced by self-assembly: preparation, properties and applications. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n.2, p. 228-235, 2001.

PELESKO, J. A. **Self Assembly**: The science of things that put themselves. Boca Raton: Chapman and Hall- CRC Press, 2007.

PILON, L.; SPRICIGO, P. C.; MIRANDA, M.; MOURA, M. R.; ASSIS, O. B. G.; MATTOSO, L. H.; FERREIRA, M. D. Chitosan nanoparticle coatings reduce microbial growth on fresh-cut apples while not affecting quality attributes. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 50, p. 440-448, 2015.

ROJAS-GRAÜ, M. A.; TAPIA, M. S.; RODRÍGUEZ, F. J.; CARMONA, A. J.; MARTIN-BELLOSO, O. Alginate and gellan-based edible coatings as carriers of antibrowning agents applied on fresh-cut Fuji apples. **Food Hydrocolloids**, Amsterdam, v. 21, n. 1, p. 118-127, 2007.

SALUNKHE, D. K.; BOLIN, H. R.; REDDY, N. R. **Storage methods. In Storage, processing and nutritional quality of fruits and vegetables**. Boca Raton: CRC Press, 1991. p. 243-294. vol 1.

SCRAMIN, J. A.; BRITTO, D.; FORATO, L. A.; BERNARDES FILHO, R.; COLNAGO, L. A.; ASSIS, O. B. G. Characterisation of zein oleic acid films and applications in fruit coating. **International Journal of Food Science & Technology, Oxford**, v. 46, n.10, p. 2145-2152, 2011.

SEMENOVA, M.; DICKINSOM, E. **Biopolymers in food colloids**: Thermodynamics and molecular interactions. Boca Raton, Fl. USA: CRC Press., 2010. 355 p.

SHAH, S. W. A.; QAISAR, M.; JAHANGIR, M.; ABBASI, K. S.; KHAN, S. U.; ALI, N.; LIAQUAT, M. Influence of CMC and guar gum-based silver nanoparticle coatings combined with low temperature on major aroma volatile components and the sensory quality of kinnow (*Citrus reticulata*). **International Journal of Food Science and Technology**, v. 51, n. 11; p. 2345-2352, 2016.

STEWARD, P. A.; HEARN, J.; WILKINSON, M. C. An overview of polymer latex film formation and properties. **Advances in Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v. 86, n. 3, p. 195-267, 2000.

TURHAN, K. N. Is edible coating an alternative to MAP for fresh and minimally processed fruits? **Acta Horticulturae**, Leuven, v.876, n.1, p. 299-305, 2010.

WATADA, A. E.; QI, L. Quality of fresh-cut produce. **Postharvest Biology and Technology**, Amsterdam, v. 15, n.3, 201–205, 1999.

Parte 4. Análises não destrutivas

Capítulo 1

Colorimetria - princípios e aplicações na agricultura

Marcos David Ferreira
Poliana Cristina Spricigo

1. Introdução

A cor é um importante atributo na agricultura, em especial para frutas e hortaliças, indicando a qualidade e, muitas vezes, determinando o seu valor. Porém, podem existir muitas dúvidas na transformação de uma análise subjetiva para uma objetiva. Desta forma, este capítulo visa trazer informações que possam auxiliar em um melhor entendimento dessa técnica e sua aplicabilidade, indicando métodos e padrões de cores mais comumente utilizados e usos específicos na agricultura.

2. Definição e importância da cor

A palavra cor é comumente relacionada a três sentidos diferentes. A química a emprega como termo genérico ligado a corantes, pigmentos e materiais similares. A física a utiliza para referir-se a determinados fenômenos no campo da ótica. Fisiologistas e psicólogos interessam-se em entender a natureza do processo visual e a usam para denotar sensações da consciência de um observador humano (BYRNE; HILBERT, 1997).

Cor pode ser definida como a propriedade dos corpos em absorver e refletir luz, e tem como atributos principais o matiz, a luminosidade e a saturação. É o aspecto gerado pelas percepções do órgão visual em radiação eletromagnética visível de comprimento de onda entre ~380-400 a 740-750 nm, determinado basicamente pela fonte de luz e a superfície refletora (Figura 1). A percepção humana sobre as cores as tornam de caráter altamente subjetivo e pessoal, fazendo com que a sensação da cor seja única após complexas operações de recebimento registrado pela retina e processamento de estímulos recebidos pelo cérebro (CAMARGOS; GONÇALEZ, 2001).

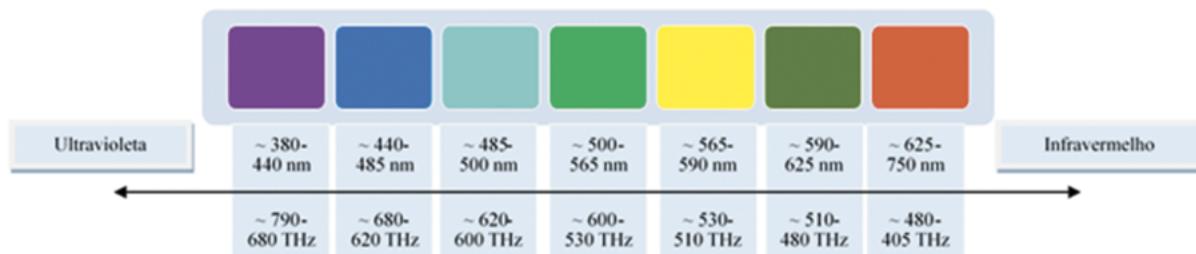


Figura 1. Cores do espectro visível, comprimento de ondas (nm) e frequência (THz).
Fonte: Poliana Cristina Spricigo.

Além da vasta variabilidade de percepções humanas sobre as cores, o acelerado desenvolvimento tecnológico disponibiliza avanços sobre a manufatura de materiais e suas colorações. Se há algumas décadas a gama de cores disponíveis para indústrias não era tão extensa, hoje são necessários meios de diferenciar colorações muito semelhantes de forma prática e eficiente em busca de padronização.

Diversos segmentos industriais como têxtil, plástico, tintas, couro, papel, revestimentos e alimentos se beneficiam do controle de cores em seus processos. No setor têxtil as colorações das fibras exercem papel de extrema relevância para aceitação do consumidor. Os corantes que conferem coloração à fibra devem apresentar alta afinidade, uniformidade na coloração e resistência aos agentes desencadeadores do desbotamento (GUARATINI; ZANONI, 2000).

3. Métodos de mensuração

A colorimetria é a ciência e o conjunto de técnicas que busca descrever, quantificar e simular com o auxílio de modelos matemáticos a percepção da cor pelos seres humanos. Trata-se da tentativa de representar a interação da luz com os materiais percebida pelo olho e interpretada pelo cérebro.

As mensurações da coloração de materiais como metais, polímeros, cerâmicas, compósitos e materiais biológicos devem ocorrer preferencialmente por meio de medidas objetivas. A eliminação do caráter subjetivo possibilita a padronização das medições, pois evita variáveis relacionadas à interpretação humana e àquelas relacionadas com o ambiente. Medições objetivas são preconizadas devido a sua replicabilidade entre pesquisadores, indústria e consumidores (ABBOTT, 1999; FRANCIS, 1995).

Espectrofotômetros e colorímetros são dois tipos comuns de equipamentos apropriados para descrever numericamente elementos da composição de uma cor em superfícies (GONÇALEZ; JANIN; SANTO-RO, 2001). O espectrofotômetro de refletância fornece a curva de distribuição de refletância da amostra, em cada comprimento de onda da faixa de medição do instrumento, enquanto que o colorímetro separa as componentes RGB da luz, funcionando de forma análoga ao sistema visual humano. Espectrofotômetros e colorímetros são capazes de fornecer coordenadas colorimétricas ($L^*a^*b^*$) universais, sob iluminantes e observadores padronizados. Hoje em dia esses dados podem ser enviados pela internet e a cor reproduzida com grande exatidão rapidamente em qualquer lugar do mundo (LOPES, 2009).

4. Espaços de cores

Os espaços de cores comuns utilizados para definição das cores são CIE XYZ; CIE $L^*a^*b^*$; CIE LCH, Hunter L a b e RGB (Red, Green and Blue – Vermelho, Verde e Azul), entre outros (ABBOTT, 1999; PATHARE; OPARA; AL-SAID; 2013). A diferença nestes sistemas está relacionada à simetria da distribuição da cor e no sistema de coordenadas utilizado para definir os pontos dentro desta distribuição. A seguir, uma breve descrição de cada um desses sistemas.

4.1. Espaço de cores CIE - Commission Internationale de l'Éclairage

A CIE (Commission International de l'Eclairage ou Comissão Internacional de Iluminação) é uma entidade internacional independente, sem fins lucrativos, sediada em Viena (Áustria), fundada em 1913 em decorrência do desdobramento das atividades da Comissão Internacional de Fotometria (C.I.F.), fundada em Zurique em 1900. O sistema CIE define a sensação da cor baseado em três elementos: a luminosidade ou claridade, a tonalidade ou matiz e a saturação ou cromaticidade. Por um consenso geral as especificações de padrões de observação para uso em colorimetria e fotometria são todas providas pela CIE em todos os países (CIE, 2017).

O conceito CIE é parte do princípio que o ser humano possui três tipos de cores receptoras – vermelho, verde e azul e que todas as cores são combinações destas. Para o sistema CIE, existem três condições que definem a existência da cor: o objeto, o iluminante e o observador.

A cor de um objeto depende de vários fatores como o iluminante, tamanho da amostra, textura e cores no seu entorno. Por ser um fenômeno subjetivo, a sensação de cor depende também do observador (LOPES, 2009).

O iluminante trata-se de uma incidência de energia luminosa especificada pela sua distribuição espectral, tomando a luz solar como iluminante padrão. Iluminantes padrões são descritos como iluminante “A” para luz emitida por lâmpada de tungstênio e temperatura de cor de 2857K; iluminante “B” para lâmpadas incandescentes, correspondendo a luz solar média do céu ao meio dia, com temperatura de cor de 4870K; iluminante “C” para luz média diurna com céu encoberto com temperatura de cor de 6770K e o mais importante de todos o “D65” que representa a distribuição espectral da luz do dia com temperatura de cor de 6500K (CIE, 2017).

Sobre o observador, a CIE especifica dois tipos de padrão. A primeira foi desenvolvida em 1931 e outra em 1964. A diferença básica entre os dois tipos de observador padrão é a área do campo de visão. No primeiro ângulo utilizado o campo de visão abrangia 2°, enquanto que no segundo o ângulo foi ampliado para 10°, o que possibilitou melhor acuidade visual (CIE, 2017).

CIE XYZ, cujas cores primárias não correspondem a cores visíveis, baseia-se na formação das cores a partir do vermelho, verde e azul e são denominados triestímulos nas coordenadas X, Y e Z, a partir de um observador CIE 1931. Neste espaço de cor todos os estímulos visuais perceptíveis são descritos por valores positivos de X, Y e Z. As coordenadas de cromaticidade das cores primárias são conhecidas, sendo possível a realização de cálculos que permitem a obtenção de valores de grandezas no sistema XYZ a partir de grandezas do sistema RGB, assim como mudanças de coordenadas entre outros sistemas de cor.

CIE L*a*b* desenvolvido em 1976 fornece uma diferenciação de cores mais precisa em relação à percepção humana (ABBOTT, 1999; PATHARE; OPARA; AL-SAID, 2013), definindo em três eixos perpendiculares – L* eixo principal (preto = 0 ao branco = 100); a* (verde (-) ao vermelho (+)) e b* (azul (-) ao amarelo (+)) (Figura 2). Os parâmetros a e b são coordenadas que para melhor entendimento podem ser transformadas (Ferreira, 1994; McGuire, 1992). Altos valores de L representam cores mais claras, e o oposto indica cores mais escuras.

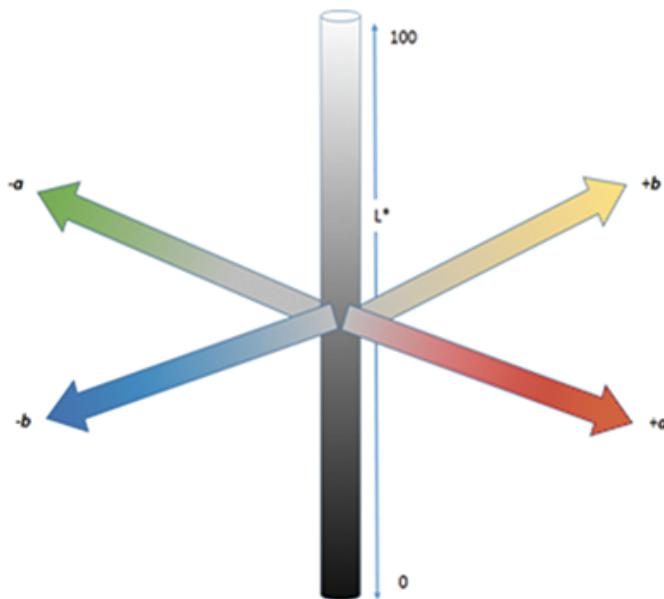


Figura 2. Espaço de cor CIE L* a* b*.

Fonte: Adaptação dos autores.

O espaço L*C*hº é um espaço de coordenadas representado por luminosidade (L*), como no espaço L*a*b*, cromaticidade (C*) e ângulo hue (hº) (Figura 3). A luminosidade é a escala que varia do preto (0) ao branco (100). As coordenadas polares C* definidas como sendo a saturação, e hº, que é o ângulo tomado no espaço L*C*hº. A saturação, C*, é definida como a distância radial do centro do espaço até o ponto da cor. No centro do espaço L*C*hº, estão os valores mínimos de saturação e, à medida que se caminha para as extremidades, aumenta-se este valor (PATHARE; OPARA; AL-SAID, 2013).

A saturação está ligada diretamente à concentração do elemento corante e representa um tributo quantitativo para intensidade. Quanto maior o croma maior a saturação das cores perceptíveis aos humanos. Cores neutras possuem baixa saturação, enquanto cores puras possuem alta saturação e, portanto, mais brilhantes na percepção humana (PATHARE; OPARA; AL-SAID, 2013; SHEWFELT; THAI; DAVIS, 1988). Croma representa a hipotenusa de um triângulo retângulo criado pela união dos pontos (0, 0), (a *, b *), e (a * 0) e é calculado como $(a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$ (MCGUIRE, 1992). Ângulo Hue (hº) é considerado

o atributo qualitativo de cor com as cores que definidas tradicionalmente como avermelhada, esverdeada, etc. (Pathare et al., 2013). Graficamente consideramos o ângulo de 0° como a cor vermelha, o ângulo de 90° , amarelo, o ângulo de 180° , verde, e o ângulo de 270° , azul (SHEWFELT et al. 1988; MCGUIRE, 1992). Por meio do ângulo é possível comparar amostras, calculado como $\tan^{-1} b^*/a^*$.

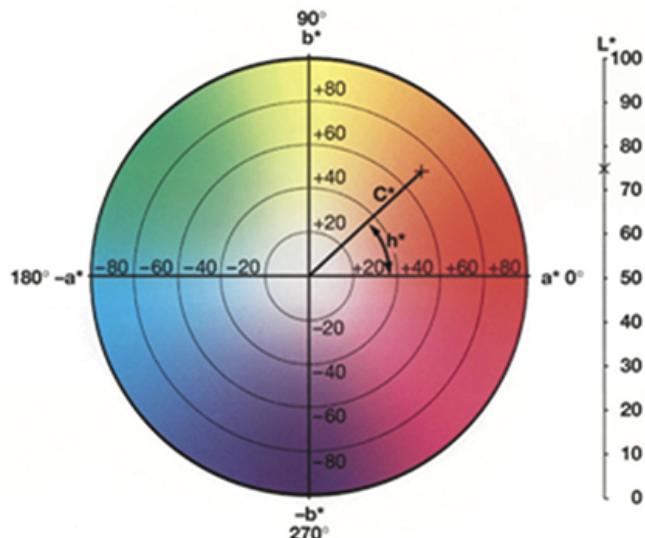


Figura 3. Espaço de cor $L^*C^*h^{\circ}$.

Fonte: Adaptação dos autores.

4.2. Hunter L a b

A Hunter Lab é uma escala de cor mais uniforme que CIE XYZ e de fácil comunicação. Não é tão utilizada atualmente por causa da popularidade da escala CIE $L^* a^* b^*$ (Figura 4). As diferenças de cores são calculadas pelo uso das equações de Hunter nas coordenadas de cores oponentes L, a, b, aplicada para os valores triestímulos da CIE 1931, e iluminante “C” padrão CIE, e pela extensão de aplicação observador padrão da CIE 1964 (PATHARE; OPARA; AL-SAID, 2013).



Figura 4. Espaço Hunter L a b.

Fonte: Adaptação dos autores.

4.3. RGB (Red, Green, Blue – Vermelho, Verde e Azul)

O RGB é um sistema de cores aditivas (JORGE et al., 2011; YAM; PAPADAKIS, 2004) que define uma cor em função de três componentes primárias – vermelho (red), verde (green) e azul (Blue) (DE CODES, 2003) (Figura 5). Este sistema considera que preto é a ausência de cor, e branco representa os valores máximos dessas cores (DE CODES, 2003; JORGE et al., 2011). Desta forma, valores iguais correspondem a uma cor em escala de cinza (JORGE et al., 2011), e as demais cores são variações destas. Sistema de cores mais difundido, utilizado em monitores, câmeras digitais, TVs, etc (DE CODES, 2003; JORGE et al., 2011; YAM; PAPADAKIS, 2004). A visualização é fornecida em pixels, desta forma, é difícil correlacionar com outros sistemas (CONNOLLYE; FLIESS, 1997). Todavia, León et al. (2006) apresentam pelo menos cinco alternativas computacionais para conversão de imagens tiradas por meio de câmeras digitais em pixels, para sistema L* a* b* e com alta eficiência na correlação.

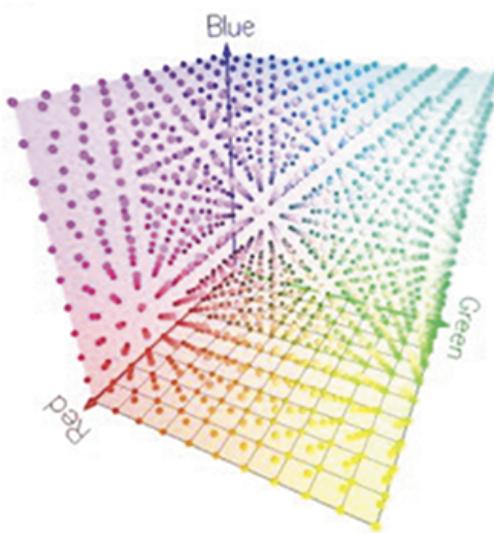


Figura 5. Espaço de cor RGB.
Fonte: Adaptação dos autores.

5. Algumas aplicações de colorimetria na agricultura

A avaliação de cores para análises na agricultura é versátil e, por isso, adotada nos mais diversos segmentos. Os métodos colorimétricos são utilizados em todos os setores da cadeia produtiva da agricultura.

Em solos, a colorimetria é ferramenta auxiliar para classificação. Atributos de solos apresentaram boas correlações com os componentes da cor obtidos por colorimetria, mostrando ser esta uma técnica eficiente e promissora para obter informações do solo de maneira simples e de baixo custo (BOTELHO et al., 2006).

No processo de seleção de novas plantas desenvolvidas por melhoristas a coloração é utilizada no estudo de correlações entre características de interesses agronômicos. Sendo um dos atributos mais valorizados pelo consumidor, a coloração de polpa e casca são parâmetros de inclusão e exclusão de plantas. Em feijões a coloração do tegumento por colorimetria mostrou alta precisão experimental na diferenciação de genótipos, sugerindo sua utilização em programas de melhoramento (RIBEIRO; STORCK; POERSCH, 2008). Em frutas, a seleção baseada na coloração é utilizada, por exemplo, em pêssegos (SILVA et al., 2013).

Uma das formas mais interessantes do uso da colorimetria constitui-se da substituição de técnicas destrutivas por análises de cor. Neste contexto, a simples aferição no colorímetro fornece parâmetros capazes de estimar o que está sendo analisado de forma rápida e econômica, uma vez que diminui a quantidade de repetições necessárias e de produto destruído. O colorímetro foi utilizado de forma eficiente para estimar a quantidade de clorofila presente em folhas de couve e batata, com forte relação entre valores de h°, L e C e teores de clorofilas a, b e totais (AMARANTE et al., 2008). Resultados obtidos em folhas de

macieira também demonstram que o colorímetro é uma alternativa viável na avaliação não-destrutiva do teor de clorofilas para clorofilas, assim como para folhas de videira ‘Cabernet Sauvignon’ (AMARANTE et al., 2008; AMARANTE et al., 2009). O teor de flavonoides em méis também se relaciona com a aparência, mais diretamente com a sua coloração, e, portanto, o uso do colorímetro pode ser útil como um indicador do teor de flavonóides (CIAPPINI et al., 2013). O teor de hematita no solo também pode ser obtido com a determinação de cores no sistema L*a*b*, efetuada tanto por colorimetria quanto por radiometria (CAMPOS; DEMATTE; QUARTAROLI, 2003).

A aferição da qualidade por colorimetria é clássica em estudos pós-colheita. Em tangerinas foi avaliada a coloração em relação a consequências de alterações físicas em armazenamento refrigerado (VALE et al., 2006). Em maracujás foram obtidas as cores para fins de classificação em relação ao estádio de maturação (WINKLER et al., 2002). Em tomates a influência de tratamentos com etileno sobre o desenvolvimento da coloração foi verificada (ANDREUCCETTI et al., 2007). Em cebolas a coloração foi comparada em relação a tratamentos pré-colheita que influenciavam o desenvolvimento de pigmentação (FERREIRA; MINAMI, 2000). Em cafés a intensidade das cores verde e azul dos grãos foi relacionada com o armazenamento, independentemente do tipo de pré-processamento empregado (AFONSO JUNIOR; CORREA, 2003). Para figos, correlacionou-se análises sensoriais com a análise objetiva instrumental (ALMEIDA et al., 1999). Em lichias foi observado o escurecimento em relação ao tratamento térmico para manutenção da coloração (SOUZA et al., 2010). Em caquis foi avaliada a possibilidade de modificação da coloração original quando os frutos foram submetidos a tratamentos com quitosana para controle de podridões (CIA et al., 2010). Em mamões submetidos a injúrias mecânicas por abrasão a coloração ficou escurecida na região da injúria e acelerou o processo de amarelecimento dos frutos (GODOY et al., 2010). Em abacates tratados com radiação UV-C os parâmetros a* e b* diminuíram mais intensamente ao longo do armazenamento (CABIA et al., 2011).

No beneficiamento e classificação de tomates, verificou-se a eficiência de limpeza de equipamentos pela equação: $E = [((L^*amostra) / (L^*padrão)) * 100]$, onde, E - eficiência de limpeza, %; L* amostra - valor do parâmetro L*, obtido para cada amostra, após o beneficiamento, e L* padrão - valor do parâmetro L*, obtido para cada amostra, antes do beneficiamento (MAGALHÃES; FERREIRA; MORETTI, 2009).

A colorimetria também é utilizada no desenvolvimento de coberturas comestíveis e embalagens. A coloração neste caso deve ser capaz de evidenciar a qualidade do produto e não pode alterar a sua visualização. Já foram avaliados filmes comestíveis a base de proteínas (SOBRAL, 2000) e base de carnaúba em caquis (SILVA et al., 2011). Em coberturas comestíveis a base de quitosana para em maçãs minimamente processadas foi utilizada uma equação de índice de escurecimento (browning index, BI): $BI = [100(x - 0,31)] / 0,172$ onde: $x = (a + 1,75 L) / (5,645 L + a - 3,012 b)$, para avaliar a alteração de cor das fatias ao longo do armazenamento (OLIVAS; MATTINSON; BARBOSA-CÁNOVAS, 2007; PILON et al., 2013).

Na área de processamento de alimentos, o controle de processos pode ser otimizado com a utilização da colorimetria. Em pequis a concentração de sacarose foi único fator que influenciou significativamente a diferença total de cor de pós liofilizados em relação à cor da polpa original (ALVES et al., 2008). Em geleias de morango observou-se que produto armazenado às temperaturas de 20 e de 30 °C não apresentou alterações pronunciadas na coloração, enquanto que aqueles armazenados em 40 °C foram afetados negativamente, provocando o escurecimento (MIGUEL; ALBERTINI; SPOTO, 2009). Em beterrabas minimamente processadas e cortadas com espessuras diferentes, a coloração foi calculada através do índice de cor $IC=1000xa^*/Lxb^*$ (MAZZUZ, 1996). Em camu-camu a coloração foi uma das avaliações para determinação e caracterização de formulações de néctar (MAEDA et al., 2006). Em maçã-passa a leitura objetiva de L, a e b foi feita a cada 15 dias durante 6 meses com intuito de estimar a vida-de-prateleira do produto (MOURA et al., 2007). Para casca de mandioca a coloração foi utilizada para comparar diferentes tipos de secagem, além de L*, a* e b* foi calculado a diferença de cor ΔE, descrita por $\Delta E = [((\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2)^{1/2}]$

$(\Delta a)^2 + (\Delta b)^2)^{0.5} \rfloor$ (Vilhalva et al., 2012). Esta é a primeira fórmula descrita para expressar a diferença de cor no espaço CIELAB. A diferença de cor ΔE pode facilitar comparações entre as amostras, pois trata-se de apenas um número que representa os três parâmetros do espaço de cor CIE L*a*b*.

Após aperfeiçoamentos, a fórmula para a diferença de cor foi atualizada para ΔE (CIE2000):

$$\Delta E_{00}^* = \sqrt{\left(\frac{\Delta L'}{k_L S_L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C'}{k_C S_C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta H'}{k_H S_H}\right)^2 + R_T \frac{\Delta C'}{k_C S_C} \frac{\Delta H'}{k_H S_H}}$$

Onde:

L= luminosidade, C= cromaticidade e H= ângulo Hue.

k_L, k_C, k_H = valores positivos, parâmetro de escala de valores reais escolhidos de acordo com a aplicação da fórmula.

S_L, S_C, S_H = Escalas dependentes de funções de luminosidade, cromaticidade e ângulo Hue.

R_T = Função de escala adicional dependente da cromaticidade e ângulo Hue.

Ajustes específicos foram aplicados às diferenças de luminosidade ΔL^* , saturação ΔC^* e tonalidade ΔH^* pela utilização dos coeficientes S_L, S_C, S_H , respectivamente. Esses coeficientes de ajuste incluem os efeitos da Luminosidade L*, Saturação C* e ângulo de tonalidade H*. Logo, o cálculo incorpora as características de percepção de limites do olho humano no espaço de cor CIE Lab (Sistema de cor L*a*b*): 1) Dependência de Saturação, 2) Dependência de Tonalidade, 3) Dependência de Luminosidade (SHARMA; WU; DALAL, 2005).

Na produção animal a qualidade da carne está intimamente ligada com a coloração. A carne proveniente de ovinos adultos é mais escura que a dos animais jovens (PINHEIRO et al., 2009). A carne de marreco é mais escura e com vermelho mais intenso do que carne de frango de corte (FARIA et al., 2008). Na avaliação da carne de bovinos Angus e Nelore terminados em pastagem a luminosidade e o teor de vermelho foram similares, enquanto que a carne de animais Angus apresentou maior teor de amarelo (ROS-SATO et al., 2010). Os parâmetros luminosidade e ângulo hue foram utilizados para avaliar o tratamento de filés de dourado durante o armazenamento e congelados com extrato de mate para evitar a oxidação lipídica (VEECK et al., 2013).

A colorimetria, por meio do sistema CIEL*a*b* apresenta viabilidade na classificação da qualidade da madeira por propriedades mecânicas e físicas similares (NISHINO et al., 2000; MOYA; MARÍN, 2011; STANGERLIN et al., 2013). A influência dos componentes químicos na cor da madeira de diferentes clones de eucaliptos foi aferida e foi constatado que polifenóis são elementos que apresentam correlações mais marcantes com os parâmetros colorimétricos influenciando a cor das madeiras estudadas (MORI et al., 2004).

Abaixo (Quadro 1) o resumo das equações acima citadas e outras que podem ser utilizadas em colorimetria com ênfase em agricultura:

Aspecto avaliado	Equação	Referência bibliográfica
Ângulo Hue	$\tan^{-1} b^*/a^*$.	McGuire (1992)
Cromaticidade	$(a^*2 + b^*2)/2$	McGuire (1992)
Desverdecimento de citros	$(1,000 \times a)/(L \times b)$	Jimenez-Cuesta, Cuquerella e Martinez-Javaga (1981)
Diferença total de cor (ΔE)	$[(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{0.5}$	Pathare, Opara e Al-Said (2013)
Eficiência de limpeza	$[((L^*amostra)/(L^*padrão))^2]^{0.5} \times 100$	Magalhães, Ferreira e Moretti (2009)
Índice de amarelecimento	$142,86b^*/L^*$	Pathare, Opara e Al-Said (2013)
Índice de brancura	$[((100 - L^*2) + (a^*2 + b^*2))^{0.5}]$	Pathare, Opara e Al-Said (2013)
Índice de cor	$IC = 1000 \times a^*/L \times b^*$	Mazzuz. (1996)
Índice de escurecimento	$[100(x - 0,31)] / 0,172$	Buera, Lozano e Petriella (1985)
Intensidade de cor vinho tinto	$A420+A520+A620$	Almela et al. (1995)

Quadro 1. Equações que podem ser utilizadas em colorimetria com ênfase em agricultura.

Fonte: Poliana Cristina Spricigo.

6. Conclusão

A utilização da cor para análises e desenvolvimento de materiais para a agricultura é uma ferramenta importante que possibilita a padronização de processos. Os parâmetros bem definidos e internacionalmente reconhecidos permitem a repetitividade das avaliações e reprodução exata do produto final desejado.

Referências

- ABBOTT, J. A. Quality measurement of fruits and vegetables. **Postharvest Biology and Technology**, v. 15, p. 207–225, 1999.
- AFONSO JUNIOR, P. C.; CORREA, P. C. Influência do tempo de armazenagem na cor dos grãos de café pré-processados por “via seca” e “via úmida”. **Ciênc. agrotec.** [online], vol.27, n.6 [cited 2014-04-11], p. 1268-1276, 2003.
- ALMEIDA, T. C. A.; FOLEGATTI, M. I. S.; FREIRE, M. T. A.; MADEIRA, M. S.; SILVA, F. T.; SILVA, M. A. A. P. da. Determinação do perfil sensorial e parâmetros de qualidade defigos em calda produzidos pela indústria brasileira. **Ciência Tecnologia de Alimentos**, v.19, n.2, p.234-240, 1999.
- ALMELA, V. et al. La incisión anular como técnica de estímulo del desarrollo de los frutos de hueso. **Fruticultura Profesional**, Barcelona, n. 69, p.16-26, 1995
- ALVES, C. C. O.; RESENDE, J. V.; CRUVINEL, R. S. R.; PRADO, M. E. T. Estabilidade da microestrutura e do teor de carotenóides de pós obtidos da polpa de pequi (*Caryocar brasiliense Camb.*) liofilizada. **Food Science and Technology**, Campinas, v. 28, n. 4, p. 830-839, 2008.
- AMARANTE, C. V. T.; STEFFENS, C.A.; ZANARDI, O.Z.; ALVES, E. O. Quantificação de clorofitas em folhas de macieiras ‘Royal Gala’ e ‘Fuji’ com métodos ópticos não-destrutivos. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 30, n. 3, p. 590-595, 2008.
- AMARANTE, C. V. T.; ZANARDI, O. Z.; MIQUELOTO, A.; STEFFENS, C. A.; ERHART, J.; ALMEIDA, J. A. Quantificação da área e do teor de clorofitas em folhas de plantas jovens de videira ‘Cabernet Sauvignon’ mediante métodos não destrutivos. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 31, n. 3, p. 680-686, 2009.
- ANDREUCCETTI, C.; FERREIRA, M. D.; MORETTI, C. L.; HONÓRIO, S. L. Qualidade pós-colheita de frutos de tomate cv. Andréa tratados com etileno. **Horticultura Brasileira**, 25, p.122-126, 2007.
- BOTELHO, M. R.; DALMOLIN, R. S. D.; PEDRON, F. A.; AZEVEDO, A. C.; RODRIGUES, R. B.; MIGUEL, P. Medida da cor em solos do Rio Grande do Sul com a carta de Munsell e por colorimetria. **Ciência Rural**, v. 36, n. 4, p. 1179-1185, 2006.
- BUERA, M. P.; Lozano, R. D.; PETRIELLA, C. Definition of color in the non-enzymatic browning process. **Die Farbe**, 32/33, p. 316–326, 1985.
- BYRNE, A.; D. R. HILBERT. Colors and reflectances. In: **Readings on color. Volume 1: The philosophy of color.** MIT Press, 1997.
- CABIA, N. C.; DAIUTO, E. R.; VIEITES, R. L.; FUMES, J. G. F.; CARVALHO, L. R. Fenólicos totais, polifenoloxidase e coloração em abacate ‘Hass’ submetido à radiação UV-C. **Revista Brasileira de Fruticultura**, 33(spe1), p. 314-320, 2011.
- CAMARGOS, J. A. A.; GONÇALEZ, J. C. A colorimetria aplicada como instrumento na elaboração de uma tabela de cores de madeira. **Brasil Florestal**, Brasília, ano 20, n. 71, p. 30-41, 2001.
- CAMPOS, R. C.; DEMATTE, J. A.; QUARTAROLI, C. F. Determinação indireta do teor de hematita no solo a partir de dados de colorimetria e radiometria. **Pesq. agropec. bras.**, Brasília , v. 38, n. 4, apr. 2003.

CIA, P.; BENATO, E. A.; PASCHOLATI, S. F.; GARCIA, E. O. Quitosana no controle pós-colheita da podridão mole em caqui ‘rama forte’. **Bragantia**, v. 69, n. 3, p. 745-752, 2010.

CIAPPINI, M.C.; GATTI, M.B.; DI VITO, M. V.. El Color como indicador del contenido de flavonoides en miel. **Rev. cienc. tecnol.** [online] n. 19, 2013. ISSN 1851-7587.

CIE - COMMISSION INTERNATIONAL DE L'ECLAIRAGE. Disponível em: <<http://www.cie.co.at/>>. Acesso em: 10 jul. 2017.

CONNOLLY, C.; FLIESS, T. A. Study of Efficiency and Accuracy in the Transformation from RGB to CIELAB Color Space. **IEEE Transactions on Image Processing**, v. 6, n. 7, p. 1046-1048, 1997.

DE CODES, V. M. **Metodologia para correção de cores de imagens digitais de íris humanas**. 90 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, SC, 2003.

FARIA, P. B.; VICENTE NETO, J.; BRESSAN, M. C.; MESQUITA, F. R.; TAVARES, S. A.; GAMA, L. T. Qualidade da carne de marreco pequim branco (*Anas Platyrhynchos platyrhynchos* L. 1758) comparado a frango de corte. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 32, n. 1, p. 213-218, 2008.

FERREIRA, M. D. 1994. 124 p. **Physiological responses of strawberry to handling impacts and pre-cooling methods**. Tese (Mestrado) - University of Florida - IFAS, Gainesville.

FERREIRA, M. D.; MINAMI, K.. Qualidade de bulbos de cebola em consequência de tratamentos pré-colheita. **Sci. agric.**, Piracicaba, v. 57, n. 4, dez. 2000.

FRANCIS, F. J. Quality as influenced by color. **Food Quality and Preference**, p.149-155, 1995.

GODOY, A. E.; JACOMINO, A. P.; CERQUEIRA-PEREIRA, E. C.; GUTIERREZ, A. S. D., VIEIRA, C. E. M.; Forato, L. A. (2010). Injúrias mecânicas e seus efeitos na qualidade de mamões ‘Golden’. **Rivista Brasileira de Fruticultura**, v. 32, n. 3, p. 682-691, Epub September 08, 2010.

GONÇALEZ, J. C.; JANIN, G.; SANTORO, A. C. S.; Colorimetria quantitativa: uma técnica objetiva de determinar a cor da madeira. **Brasil Florestal**, Brasília, ano 20, v. 72, p. 47-58, 2001.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. **Quim. Nova**, v. 23, n. 1, p. 71-78, jan./fev. 2000.

JIMENEZ-CUESTA, M.; CUQUERELLA, J.; MARTINEZ-JAVAGA, J. M. Determination of a color index for citrus fruits degreening. **Proceedings of International Society of Citriculture**. 2, p. 750–753, 1981.

JORGE, L. A. C.; GONÇALVES, D. S.; OYAMA, P. I. C.; FERREIRA, M. D. Uso de Sistemas de Imagem para Classificação de Frutas e Hortaliças. In: **Tecnologias Pós-Colheita em Frutas e Hortaliças**. São Carlos, SP: Embrapa Instrumentação, 2011. p. 127 – 153.

León, K.; MERY, D.; PEDRESCHI, F.; LEÓN, J. Color measurement in L*a*b* units from RGB digital images. **Food Research International**, v. 39, p.1084–1091, 2006.

LOPES, L. C. **Controle metrológico da cor aplicado à estamparia digital de materiais têxteis**. Dissertação (Mestrado) – Metrologia PUC-RIO, Rio de Janeiro, 2009.

MAEDA, R. N.; PANTOJA, L.; YUYAMA, L. K. O.; CHAAR, J. M. Determinação da formulação e caracterização do néctar de camu-camu (*Myrciaria dubia* McVaugh). **Food Science and Technology**, Campinas, v. 26, n. 1, p. 70-74, 2006.

MAGALHÃES, A. M.; FERREIRA, M. D.; MORETTI, C. L. Eficácia de limpeza durante o beneficiamento do tomate de mesa. **Cienc. Rural** [online], vol. 39, n.9 [cited 2014-04-11], p. 2431-2438, 2009.

MAZZUZ, C. F. **Calidad de Frutos Citricos. Manual para su Gestión desde la Recolección hasta la Expedición**. Reus. Ed. Horticultura, 1996.

MCGUIRE, R. G.; Reporting of Objective Color Measurements. **HortScience**, v. 27, n. 12), p. 1254-1255, 1992.

MIGUEL, A. C. A.; ALBERTINI, S.; SPOTO, M. H. F. Cinética da degradação de geleia de morango. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas , v. 29, n. 1, mar. 2009.

MORI, C. L. S. O.; LIMA, J. T.; MORI, F. A.; TRUGILHO, P. F.; GONÇALEZ, J. C.; OLIVEIRA, A.C. Colorimetria aplicada a determinação da cor da madeira de *Eucalyptus* spp. In: Encontro Brasileiro em Madeiras e em Estruturas de Madeira, 9, Cuiabá, 2004. **Anais...** Mato Grosso: SECOM, 2004. CD-ROOM

MOURA, S. C. S. R.; BERBARI, S.A.; GERMER, S. P. M.; ALMEIDA, M. E. M.; FEFIM, D. A. Determinação da vida-de-prateleira de maçã-passa por testes acelerados. **Food Science and Technology**, Campinas, v. 27, n. 1, p. 141-148, 2007.

MOYA, R.; MARÍN, J. D. Grouping of *Tectona grandis* (L.f.) clones using wood color and stiffness. **New Forests**, 42, p. 329-345, 2011.

NISHINO Y.; JANIN G.; YAMUDA Y.; KITANO D. Relations between colorimetric values and densities of sapwood. **Journal of Wood Science**, v. 46, p. 267-272, 2000.

OLIVAS, G. I.; MATTINSON, D. S.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. Alginate coatings for preservation of minimally processed 'Gala' apples. **Postharvest Biology and Technology**, Amsterdam, v. 45, n. 1, p. 8996, 2007.

PATHARE, P. B.; OPARA, U. L.; AL-SAID, F. A. Colour Measurement and Analysis in Fresh and Processed Foods: A Review. **Food Bioprocess Technol.** v. 6, p. 36–60, 2013.

PILON, L. ; SPRICIGO, P. C. ; BRITTO, D. ; ASSIS, O. B. G. ; CALBO, A. G. ; FERRAUDO, A. S. ; FERREIRA, M. D. Effects of antibrowning solution and chitosan-based edible coating on the quality of fresh-cut apple. **International Journal of Postharvest Technology and Innovation**, v. 3, p. 151, 2013.

PINHEIRO, R. S. B.; SILVA SOBRINHO, A. G.; SOUZA, H. B. A.; YAMAMOTO, S. M. Qualidade de carnes provenientes de cortes da carcaça de cordeiros e de ovinos adultos. **R. Bras. Zootec.**[online], 2009.

RIBEIRO, N. D.; STORCK, L.; POERSCH, N. L. Classificação de lotes comerciais de feijão por meio da claridade do tegumento dos grãos. **Cienc. Rural**, Santa Maria , v. 38, n. 7, oct. 2008.

ROSSATO, L. V.; BRESSAN, M. C.; RODRIGUES, E. C.; GAMA, L. T.; BESSA, R. J. B.; ALVES, S. P. A. Parâmetros físico-químicos e perfil de ácidos graxos da carne de bovinos Angus e Nelore terminados em pastagem. **Revista Brasileira de Zootecnia**, Viçosa, v. 39, n.5, 2010.

SHARMA, G., WU, W., DALAL, E. The CIEDE2000 color-difference formula: Implementation notes, supplementary test data, and mathematical observations. **Color Res. Appl.** 30, p. 21–30, 2005.

SHEWFELT, R. L., THAI, C. M.; DAVIS, J. W. Prediction of changes in color of tomatoes during ripening at different constant temperatures. **J. Food Sci.** 53, p. 1433-1437, 1988.

SILVA, M. C.; ATARASSI, M. E.; FERREIRA, M. D.; MOSCA, M. A. Qualidade pós-colheita de caqui ‘fuyu’ com utilização de diferentes concentrações de cobertura comestível. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 35, n. 1, p. 144-151, 2011.

SILVA, D. F. P.; SILVA, J. O. C.; MATIAS, R. G. P.; RIBEIRO, M. R.; BRUCKNER, C.H. Correlação entre características quantitativas e qualitativas de frutos de pessegueiros na geração F2 cultivados em região subtropical. **Revista Ceres**, v. 60, n. 1, p. 53-58, 2013.

SOBRAL, P. J. A. Influência da espessura de biofilmes feitos à base de proteínas miofibrilares sobre suas propriedades funcionais. **Pesq. agropec. bras.**, Brasília , v. 35, n. 6, 2000.

SOUZA, A. V; VIEITES, R. L.; KOHATSU, D. S.; LIMA, G. P. P. Tratamento térmico na manutenção da coloração de lichias. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 32, n. 1, p. 067-073. Epub March 26, 2010.

STANGERLIN, D. M.; COSTA, A. F.; GONÇALEZ, J. C.; PASTORE, T. C. M.; Garlet, A. Monitoramento da biodeterioração da madeira de três espécies amazônicas pela técnica da colorimetria. **Acta Amazonica**, v. 43, n. 4, p. 429-438, 2013.

VALE, A. A. S.; SANTOS, C. D.; ABREU, C. M. P.; CORRÊA, A. D.; SANTOS, J. A. Alterações químicas, físicas e físico-químicas da tangerina ‘ponkan’ (*Citrusreticulata* Blanco) durante o armazenamento refrigerado. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 30, n. 4, p. 778-786, 2006.

VEECK, A. P. L.; BOLIGON, A. A.; ATHAYDE, M. L.; EMANUELLI, T. (2013). Mate extract on lipid and color changes of dourado fillets during frozen storage. **Ciência Rural**, v. 43, n. 7, p. 1317-1322, Epub June 11, 2013.

VILHALVA, D. A. A.; SOARES JÚNIOR, M. S.; CALIARI, M.; SILVA, F. A. Secagem convencional de casca de mandioca proveniente de resíduos de indústria de amido. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 42, p. 331-339, 2012.

WINKLER, L. M.; QUOIRIN, M.; AYUB, R.; ROMBALDI, C.; SILVA, J. Produção de etileno e atividade da enzima ACCoxidase em frutos de maracujá-amarelo (*Passiflora edulis* f. *flavicarpa* Deg.). **Revisão Brasileira de Fruticultura**, v. 24, n. 3, p. 634-636, 2002.

YAM, K. L.; PAPADAKIS, S. E. A simple digital imaging method for measuring and analyzing color of food surfaces. **Journal of Food Engineering**. v. 61, p. 137–142, 2004.

Capítulo 2

Espectroscopia de infravermelho para análise de qualidade em frutas e hortaliças

Karla R. Borba
Poliana Macedo dos Santos

1. Introdução

A espectroscopia de infravermelho na região do próximo (NIR, do inglês near infrared) e médio (MIR, do inglês *mid infrared*) tem sido amplamente utilizada em diversas áreas, como análise de fármacos (PIANTAVINI et al., 2014 e 2015), materiais (PASIKATAN et al., 2001), alimentos (CARAMÊS et al., 2017; COSTA; LIMA, 2013; MARIANI et al., 2014; ŚCIBISZ et al., 2011; SINELLI et al., 2010; SNYDER et al., 2014), entre outras (ALVES; POPPI, 2016; GODINHO et al., 2014; SOUZA; FERRÃO, 2006). A potencialidade destas técnicas analíticas foi significativamente favorecida pelo uso de ferramentas de análise multivariada, permitindo o rápido desenvolvimento de modelos qualitativos e quantitativos. Além disso, o desenvolvimento de novos acessórios (reflectância difusa e reflectância total atenuada) e equipamentos portáteis permitiu uma maior versatilidade das técnicas, minimizando a necessidade do preparo das amostras e possibilitando a realização das análises *in-situ*. Atualmente, os procedimentos analíticos obtidos com as técnicas MIR e NIR são simples, rápidos e de menor impacto ambiental.

Na agricultura, por exemplo, a espectroscopia na região infravermelho tem sido aplicada para análises não destrutivas de frutas e hortaliças, desde o período de cultivo até a pós-colheita (AYVAZ et al., 2015; NICOLAI et al., 2007; SÁNCHEZ et al., 2012). Por exemplo, determinação do teor de docura (sólidos solúveis) em laranjas (CAYUELA; WEILAND, 2010; LOUW; THERON, 2010; SÁNCHEZ et al., 2012), pêssegos (BUREAU et al., 2013; NASCIMENTO et al., 2016;) e mangas (DELWICHE; MEKWATANAKARN; WANG, 2008; SARANWONG; SORNSRIVICHAI; KAWANO, 2004).

Este capítulo tem como objetivo apresentar uma visão geral sobre a teoria e aplicações das técnicas de NIR e MIR, com ênfase na agricultura.

2. Fundamentos da técnica de Infravermelho

A região do espectro eletromagnético correspondente ao infravermelho abrangendo a radiação com números de onda no intervalo de aproximadamente 12800 a 10 cm⁻¹. Esta região é basicamente dividida em três faixas: a radiação no infravermelho próximo (NIR), que compreende de 12.800 a 4.000 cm⁻¹; a radiação no infravermelho médio (MIR), de 4.000 a 200 cm⁻¹; e a radiação no infravermelho distante, de 200 a 10 cm⁻¹. Para fins analíticos, as regiões do NIR e MIR são as mais utilizadas (PASQUINI, 2003).

A condição para que uma molécula absorva radiação infravermelha é que haja uma variação no momento de dipolo como consequência de seu movimento vibracional ou rotacional. As vibrações moleculares podem ser classificadas em deformação axial (ou estiramento) e deformação angular. As vibrações de deformação axial envolvem uma variação contínua na distância interatômica ao longo do eixo da ligação entre dois átomos. As vibrações de deformação angular são caracterizadas pela variação do ângulo entre duas ligações e pode ser de quatro tipos: tesoura (scissoring); balanço (rocking); sacudida (wagging); e torção (twisting) (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

Os sinais observados na região do NIR são correspondentes às transições vibracionais com $\Delta v = \pm 2$, ± 3 . Estas transições são chamadas de sobretons. Além dos sobretons, bandas de combinações de diferentes transições vibracionais (soma e diferença de vibrações fundamentais) também podem ser observadas. Desta forma, os sinais obtidos nessa região em geral apresentam intensidades fracas e sobrepostos, limitando sua aplicação em análises qualitativas e quantitativas univariadas (PASQUINI, 2003). Em contraste, os sinais observados na região MIR correspondem às transições fundamentais, ou seja, transições vibracionais com variação entre os níveis vibracionais, Δv , iguais a ± 1 (DUFOUR, 2009). Desta forma, os sinais obtidos nessa região podem ser utilizados em análises qualitativas, principalmente de compostos orgânicos (atribuição de bandas a ligações específicas).

Existem várias formas de aquisição dos espectros na espectroscopia NIR (transmitância, interac-tância, transreflectância e reflectância difusa) e MIR (transmissão, reflexão total atenuada, reflexão difusa)

(DUFOUR, 2009). Entre estes, o desenvolvimento dos acessórios de reflexão total atenuada (MIR) e reflectância difusa (NIR) permitem uma maior versatilidade das técnicas, minimizando a necessidade do preparo das amostras e aumentando a rapidez das análises. Atualmente, os procedimentos analíticos obtidos com as técnicas MIR e NIR, com o uso destes acessórios, são simples, rápidos e de menor impacto ambiental (LIN et al., 2009; NICOLAI et al., 2007; SUBRAMANIAN; RODRIGUEZ-SAONA, 2009).

Uma série de espectrofotômetros, instrumentos que obtêm o espectro de absorção na região do infravermelho, encontra-se disponível comercialmente (PAVIA et al., 2010). Com o advento dos microcomputadores, os espectrofotômetros com Transformada de Fourier (FT, do inglês Fourier Transform) passaram a ser os mais utilizados. Com essa técnica é obtido o interferograma da amostra, que é um gráfico de intensidade versus tempo. Com a operação de FT pode-se separar as frequências das absorções individuais contidas no interferograma, resultando um espectro virtualmente igual ao obtido pela espectroscopia dispersiva (PAVIA et al., 2010). Espectrofotômetros de FT apresentam como vantagem a detecção de todos os sinais simultaneamente, permitindo uma rápida varredura do espectro. Além da obtenção de espectros com melhores razão sinal/ruído (PAVIA et al., 2010; SUBRAMANIAN; RODRIGUEZ-SAONA, 2009), resultando em um aumento na sensibilidade.

Recentemente, espectrofotômetros portáteis de NIR e MIR tornaram-se disponíveis comercialmente. Estes instrumentos são robustos e apresentam desempenho analítico similar aos de bancada. Além disso, estes equipamentos são apropriados para medidas no próprio local de amostras, ou seja, *in-situ* (WALSH; GOLIC; GREENSILL, 2004).

Os espectros de infravermelho apresentam um número grande de variáveis, portanto, é necessária a utilização de algumas ferramentas quimiométricas, tais como de análise exploratória, reconhecimento de padrão supervisionado e calibração multivariada, para extrair as informações relevantes do conjunto de dados espetrais e/ou relacioná-las com a(s) variável(is) de interesse (NICOLAI et al., 2007, 2014).

3. Aplicações das técnicas NIR e MIR para análise de frutas e hortaliças

3.1. Espectroscopia NIR

Na agricultura, as principais aplicações da espectroscopia NIR se encontram, principalmente, na avaliação e predição de qualidade interna e externa de frutas (NASCIMENTO et al., 2016; OLIVEIRA et al., 2013; PURWANTO et al., 2015; SUBEDI; WALSH, 2011; SUN et al., 2010; WEDDING et al., 2010).

Os modelos desenvolvidos, por meio de análise multivariada, são avaliados por alguns parâmetros, tais como: coeficientes de correlação (r^2), podendo variar de 0 a 1, quando aqueles mais próximos a 1 apresentam maior correlação dos dados; raiz quadrada do erro médio quadrático de calibração (RMSEC) e validação externa (RMSEP), que estão associados à precisão dos modelos. Modelos de calibração multivariada, desenvolvidos a partir do método de regressão de mínimos quadrados parciais (PLS) e regressão por componentes principais (PCR), evidenciaram o potencial da técnica para prever a firmeza, acidez e sólidos solúveis em pêssegos (BETEMPS et al., 2014), maçãs (PEIRS et al., 2002), citros (CAYUELA; WEILAND, 2008; GÓMEZ; PEREIRA, 2006; GUTHRIE; WALSH; LIEBENBERG, 2005) entre outros. Os modelos obtidos apresentaram elevados valores de coeficiente de correlação (r^2) e baixos valores da raiz quadrada do erro médio quadrático de calibração (RMSEC) e validação externa (RMSEP). Por exemplo, Jamshidi et al. (2014) determinaram o teor de sólidos solúveis em laranjas com modelos PLS que apresentaram r^2 e RMSEP de 0,94 e 0,30 °BRIX, respectivamente. Estudos similares já foram desenvolvidos para determinação de matéria seca em abacates (WEDDING et al., 2010), kiwi (CLARK et al., 2004), mangas (SARAWONG et al., 2004) e melão (GUTHRIE; WALSH; LIEBENBERG, 2005). Outros estudos foram realizados para verificar o potencial da técnica para prever a coloração de laranjas (CAYUELA; WEILAND, 2010) e kiwi (CLARK et al., 2004; SCHAARE; FRASER, 2000).

Em procedimentos qualitativos, a técnica de NIR vem sendo utilizada para classificação de frutas e hortaliças (COSTA et al., 2016; CUNHA JÚNIOR et al., 2015; VERMEIR et al., 2009; XIE et al., 2007). Por exemplo, Xie, Yibin e Tiejin (2009) verificaram o potencial da técnica para classificar tomates de diferentes genótipos. Modelos de classificação foram obtidos através do uso dos métodos quimiométricos de reconhecimento de padrão supervisionado, como: *Análise Discriminante por Mínimos Quadrados Parciais* (PLS-DA) e *Soft Independent Modelling of Class Analogies* (SIMCA). Os resultados obtidos foram bastante promissores, com taxas de acertos próximas de 100%. Em estudo similar, Costa et al. (2016) utilizaram a técnica para classificar frutos de jabuticaba em três estádios de maturação.

Nos últimos anos, o desenvolvimento de espetrômetros portáteis de NIR permitiu a realização das análises *in-situ*, ou seja, no próprio local de amostragem. Estes equipamentos são de fácil transporte e equipados, na maioria dos casos, com bateria recarregável. Na área de análises de frutas e hortaliças, a empresa norte americana Felix Instruments, que fabrica e comercializa instrumentos, desenvolveu o espectrofômetro F-750 (Camas, Washington, EUA). Com este equipamento, é possível determinar de forma simples e rápida, matéria seca, cor e índice de maturação em diferentes frutas. Para uso doméstico, a empresa Consumer Physics Inc. desenvolveu um sensor denominado Scio. O Scio é um espetrômetro NIR portátil que pode ser utilizado na análise de diferentes matrizes, como alimentos e plantas. Entre as aplicações, destaca-se a quantificação de proteínas, gorduras e carboidratos presentes em frutas. Os resultados da análise são enviados via Bluetooth para um smartphone.

A Tabela 1 apresenta, de forma resumida, as principais aplicações de NIR desenvolvidas ao longo dos últimos anos e seus resultados para frutas e hortaliças.

Amostra	Método	Resultados	Referência
Abacate	PLS	Matéria seca (%); RMSEP= 1.53; $r^2 = 0.76$	Wedding et al. (2010)
Açai	PLS	Teor antocianina ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$); RMSEC = 2,39; RMSEP = 5,09; $r^2 = 0.88$ Sólidos solúveis (%); RMSEC = 1,79; RMSEP = 3,22; $r^2 = 0.90$	Cunha Júnior et al. (2015)
Ameixa	PLS	Sólidos solúveis ($^{\circ}\text{Brix}$); RMSEP = 0,45; $r^2 = 0.95$ Acidez total (% ácido málico); RMSEP = 0,14; $r^2 = 0.84$ Firmeza (N); RMSEP = 16,73; $r^2 = 0.89$ Ratíio (SST/AT); RMSEC = 0,80; RMSEP = 0,71; $r^2 = 0,78$	Costa e Lima (2013) Louw e Theron (2010)
Damasco	PLS	Sólidos solúveis ($^{\circ}\text{Brix}$); RMSEC = 0,25 ; RMSECV = 1,0; $r^2 = 0.96$ Acidez total (meq100 ml $^{-1}$); RMSEC = 0,3; RMSECV = 1,8; $r^2 = 0.97$ Firmeza (D $_{10}$); RMSEC = 3,9; RMSECV = 8,9; $r^2 = 0,92$	Camps e Christen (2009)
Goiaba (polpa)	PLS	Sólidos solúveis ($^{\circ}\text{Brix}$); RMSEP = 0,37; RMSECV = 0,68; $r^2 = 0.66$ Ácido ascórbico ($\text{mg} \cdot 100\text{g}^{-1}$); RMSEC = 3,19; RMSECV = 6,13; $r^2 = 0.85$ Acidez (pH); RMSEC = 0,04; RMSEP = 0,06; $r^2 = 0,79$	Alamar et al. (2016)
Jabolicaba	PLS	Sólidos solúveis ($^{\circ}\text{Brix}$); RMSEC = 1,93; RMSEP = 1,55; $r^2 = 0.62$	
Laranja	PLS	Sólidos solúveis (%); RMSECV = 0,60; RMSECV = 0,74; $r^2 = 0.91$ Acidez (pH); RMSECV = 0,12; RMSEP = 0,15; $r^2 = 0.88$ Acidez total ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ácido cítrico); RMSECV = 0,16; RMSEP = 0,17; $r^2 = 0.83$ Índice Maturação: RMSECV = 1,81; RMSEP = 1,92; $r^2 = 0,81$ Firmeza (N); RMSECV = 1,18; RMSEP = 1,05; $r^2 = 0,72$ Volume suco (mL); RMSECV = 7,39; RMSEP = 7,05; $r^2 = 0.91$	Mariani et al. (2014) Cayuela e Weland (2010)
Maçã	PLS	Sólidos solúveis ($^{\circ}\text{Brix}$); RMSEC = 0,25; $r^2_{\text{cal}} = 0,92$; RMSECV = 0,35 Polifenol ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \text{FW}$); RMSEC = 43,47; $r^2_{\text{cal}} = 0,66$; RMSECV = 197,25	Pissard et al. (2012)
Mamão	PLS	Amido (mg/g matéria seca); RMSEC = 0,17; RMSEP = 0,16; $r^2 = 0.90$ SST ($^{\circ}\text{Brix}$); RMSEC = 0,12; RMSEP = 0,12; $r^2 = 0.90$	Purwanto et al. (2015)
Manga	PLS	Sólidos solúveis ($^{\circ}\text{Brix}$); RMSEC = 0,90; RMSECV = 1,10; $r^2_{\text{val}} = 0,77$	Delwiche, Mekwatanakarn e Wang (2008)
Maracujá		Sólidos solúveis (%); RMSECV = 0,41; RMSEP = 0,64; $r^2 = 0,92$ Acidez total (%); RMSECV = 0,29; RMSEP = 0,22; $r^2 = 0,73$ Ácido ascórbico ($\text{mg} \cdot 100 \text{ gFW}^{-1}$); RMSECV = 1,71; RMSEP = 2,57; $r^2 = 0,63$	Maniara et al. (2014)
	PLS	Sólidos solúveis (%); RMSEC = 0,24; RMSEP = 0,21; $r^2 = 0,80$ Firmeza (N); RMSEC = 0,51; RMSEP = 0,59; $r^2 = 0,86$ Licopeno ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); RMSECV = 3,15; $r^2 = 0,97$ Acidez (pH); RMSECV = 0,19; $r^2 = 0,35$	Sirisomboon et al. (2012) Clément, Dorais e Vernon (2008)
Tomate	PCR	Sólidos solúveis ($^{\circ}\text{Brix}$); RMSEC = 0,11; RMSEP = 0,01; $r^2 = 0,91$ Acidez (pH); RMSEC = 0,07; RMSEP = 0,08; $r^2 = 0,85$ Força de compressão (N); RMSEC = 1,17; RMSEP = 1,50; $r^2 = 0,81$ Força de punção (N); RMSEC = 0,78; RMSEP = 0,98; $r^2 = 0,87$	Shao et al. (2007)
	SIMCA	Acertos próximos a 100% na classificação de diferentes genótipos	Xie et al. (2009)

Tabela 1. Aplicações da técnica NIR para análise de frutas e hortaliças.

PLS: Regressão por mínimos quadrados parciais, do inglês *Partial least squares*; SIMCA: Classificação de Modelagem Independente para Analogia de Classes, do inglês *Classification of Independent Modeling of Class Analogy*; PCR: regressão por componentes principais, do inglês *Principal Components Regression*; r^2 : coeficiente de determinação; r^2_{cal} – Coeficiente de correlação de Pearson para calibração; r^2_{val} – Coeficiente de correlação de Pearson para validação; RMSEC: raiz quadrada do erro médio quadrático de calibração; RMSEP: raiz quadrada do erro médio quadrático de predição.

3.2. Espectroscopia MIR

A espectroscopia MIR tem sido utilizada com sucesso para estimar a composição e parâmetros de qualidade de diversas frutas (ARMENTA et al., 2005; BIZZANI et al., 2017; BUREAU et al., 2009; CARAMÊS et al., 2017; COZZOLINO et al., 2012; FRAGOSO et al., 2011; MACHADO et al., 2015; OLIVEIRA et al., 2014; SCIBISZ et al., 2011) e sucos (AYVAZ et al., 2016; DUARTE et al., 2002; SNYDER et al., 2014). Por exemplo, o teor de sólidos solúveis totais, glicose e frutos, foi estimado por um procedimento de análise simples e rápido em tomates (SCIBISZ et al., 2011) e em suco de tomates (AYVAZ et al., 2016). Os resultados obtidos com PLS apresentaram uma boa concordância com os protocolos oficiais de análise, como elevado valor de r^2 e baixos valores de RMSEC e RMSEP. Estudos similares foram desenvolvidos com abacaxi (ARMENTA et al., 2005), damasco (BUREAU et al., 2009), maracujá (OLIVEIRA et al., 2014) e laranja (BIZZANI et al., 2017). A técnica também se mostrou bastante promissora para determinação da concentração de compostos fenólicos, antocianinas e carotenoides em maracujá (OLIVEIRA et al., 2014) e sucos de uva (CARAMÊS et al., 2017).

Outros estudos têm investigado o potencial desta técnica no desenvolvimento de procedimentos analíticos rápidos, simples e não-destrutivos que possam ser utilizados na detecção de possíveis fraudes e/ou adulterações em sucos de frutas. Estes estudos são normalmente desenvolvidos através da aplicação de ferramentas quimiométricas de reconhecimento de padrão supervisionada, como análise de discriminantes lineares (LDA), SIMCA e k-vizinho mais próximo (KNN). Na literatura, alguns exemplos podem ser encontrados. Cozzolino et al. (2012) utilizaram a técnica para classificar sucos de uva de acordo com a variedade da uva. Modelos de classificação desenvolvidos com LDA apresentaram um elevado poder de discriminação, com acertos superiores a 80 %. Snyder et al. (2014) aplicaram a técnica para verificar a porcentagem de uva em sucos de uva.

Pesquisas também vêm sendo realizadas para verificar o potencial da técnica para detecção de pragas e/ou doenças em frutas. Em um estudo realizado por Sankaran, Ehsani e Etxeberria (2010), modelos de classificação obtidos com o método KNN foram desenvolvidos para classificar folhas cítricas sadias das infectadas com Huanglongbing (greening). Resultados evidenciaram o potencial da técnica, com uma porcentagem de acerto superior a 95%.

Na Tabela 2, tem-se um resumo das principais aplicações desenvolvidas nos últimos anos para análise de frutos e sucos.

Amostra	Método	Resultados	Referência
Abacaxi	PLS	Glicose (% m/m): RMSEC = 0.040 % m/m; r^2 = 0.99 Frutose (% m/m): RMSEC = 0.021 % m/m; r^2 = 0.99 Sacarose (% m/m): RMSEC = 0.063 % m/m; r^2 = 0.99 Etanol (% m/m): RMSEC = 0.074 % m/m; r^2 = 0.99	Amenta et al. (2005)
Azeitona	PLS	Fenóis totais RMSEC = 3.44; RMSEC = 3.95 %; r^2 = 0.93 Orto-difenóis RMSEC = 4.95; RMSEC = 5.54 %; r^2 = 0.95 Flavonóides RMSEC = 3.51; RMSEC = 3.72 %; r^2 = 0.98 Atividade antioxidante RMSEC = 8.28; RMSEC = 7.99 %; r^2 = 0.98	Machado et al. (2015)
Damasco	PLS	Glicose (% m/m): RMSEC = 0.26; RMSEP = 0.26; r^2 = 0.87 Frutose (% m/m): RMSEC = 0.16; RMSEP = 0.15; r^2 = 0.74 Sacarose (% m/m): RMSEC = 0.85; RMSEP = 0.80; r^2 = 0.85 Ácido cítrico (meq 100/g): RMSEC = 1.96; RMSEP = 1.99; r^2 = 0.96 Ácido maleico (meq 100/g): RMSEC = 1.20; RMSEP = 1.28; r^2 = 0.97	Bureau et al. (2009)
Tomate	PLS	Matéria seca (% m/m): RMSEC = 0.196; RMSEP = 0.252; r^2 = 0.96 Solido solúveis (oBrix): RMSEC = 0.173; RMSEP = 0.184; r^2 = 0.97 Acidez total (meq 100/g): RMSEC = 0.380; RMSEP = 0.416; r^2 = 0.94 Glicose (% m/m): RMSEC = 0.072; RMSEP = 0.087; r^2 = 0.95 Frutose (% m/m): RMSEC = 0.097; RMSEP = 0.104; r^2 = 0.91 Ácido cítrico (% m/m): RMSEC = 0.033; RMSEP = 0.039; r^2 = 0.92 Ácido maleico (% m/m): RMSEC = 0.022; RMSEP = 0.026; r^2 = 0.77	Scibisz et al. (2011)
Laranja	PLS	Firmeza (N): RMSEC = 7.79; RMSEP = 9.13; r^2 = 0.74 Espessura da casca (mm): RMSEC = 0.52; RMSEP = 0.72; r^2 = 0.33 Teor total de pectina (% m/m): RMSEC = 5,50; RMSEP = 6,11; r^2 = 0,57	Bizzani et al. (2017)
Suco de uva	PLS	Fenóis totais (mg GAE/mL): RMSEC = 0.26; RMSEP = 0.21; r^2 = 0.90 Antocianinas (mg/100mL): RMSEC = 4.31; RMSEP = 4.22; r^2 = 0,81	Caramês et al. (2017)
Suco de uva	LDA	Acertos superior a 80% quanto a variedade da uva.	Cozzolino et al.(2012)
Huanglongbing (greening) em folhas de laranja	KNN	Acertos superiores a 95% quanto as folhas cítricas infectadas e não infectadas por Huanglongbing.	Sankaran, Ehsanl e Etxeberria (2010)

Tabela 2 Aplicações da técnica MIR para análise de frutos.

PLS: Regressão por mínimos quadrados parciais, do inglês *Partial least squares*; LDA: *Análise de Discriminantes Lineares*, do inglês *Linear Discrimination Analysis*; KNN: k-vizinho mais próximo, do inglês *K-nearest neighbors*; r^2 : coeficiente de determinação; RMSEC: raiz quadrada do erro médio quadrático de calibração; RMSEP: raiz quadrada do erro médio quadrático de predição.

4. Conclusão

Neste capítulo, foram apresentadas algumas aplicações encontradas na literatura envolvendo uso das técnicas NIR e MIR para análise de qualidade de frutas e hortaliças. A partir dos resultados publicados na literatura, verificou-se que ambas as técnicas analíticas apresentam grande potencial para utilização em análise e controle de qualidade em diversas etapas na cadeia de produção. Elas apresentaram, como principais vantagens, a possibilidade de análise direta, sem etapa de preparo da amostra ou com mínimo de preparação e maior rapidez.

Referências

- ALAMAR, P. D.; CARAMÊS, E. T. S.; POPPI, R. J.; PALLONE, J. A. L. Quality evaluation of frozen guava and yellow passion fruit pilps by NIR spectroscopy and chemometrics. **Food Research International**, 85, p. 209-214, 2016.
- ALVES, J. C. L.; POPPI, R. J. Quantification of conventional and advanced biofuels contents in diesel fuel blends using near-infrared spectroscopy and multivariate calibration. **Fuel**, 165, p. 379–388, 2016.
- ARMENTA, S.; GARRIGUES, S.; DE LA GUARDIA, M.; RONDEAU, P. Attenuated Total Reflection-Fourier transform infrared analysis of the fermentation process of pineapple. **Analytica Chimica Acta**, 545, p. 99–106, 2005.
- AYVAZ, H.; PLANS, M.; TOWERS, B. N.; AUER, A.; RODRIGUEZ-SAONA, L. E. The Use of Infrared Spectrometers to Predict Quality Parameters of Cornmeal (Corn Grits) and Differentiate between organic and conventional practices. **Journal of Cereal Science**, 62, p. 22-30, 2015.
- AYVAZ, H.; SIERRA-CADAVID, A.; AYKAS, D. P.; MULQUEENEY, B.; SULLIVAN, S.; RODRIGUEZ-SAONA, L. E. Monitoring multicomponent quality traits in tomato juice using portable mid-infrared (MIR) spectroscopy and multivariate analysis. **Food Control**, 66, p. 79-86, 2016.
- BETEMPS, D. L.; FACHINELLO, J. C.; GALARÇA, S. P.; MACHADO, N. P.; REMORINI, D.; MAS-SAI, R. Espectroscopia do Visível e Infra-Vermelho Próximo para Estimar Sólidos Solúveis e Firmeza de Polpa em Função da Época de Colheita em Pêssegos. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 35, n. 3, p. 1257. 2014.
- BIZZANI, M.; FLORES, D. W. M.; COLNAGO, L. A.; FERREIRA, M. D. Non-invasive spectroscopic methods to estimate orange firmness, peel thickness, and total pectin content. **Microchemical Journal**, 133, p. 168–174, 2017.
- BUREAU, S.; RUIZ, D.; REICH, M.; GOUBLE, B.; BERTRAND, D.; AUDERGON, J. M.; RENARD, C. M. G. C. Application of ATR-FTIR for a rapid and simultaneous determination of sugars and organic acids in apricot fruit. **Food Chemistry**, 115, p. 1133–1140, 2009.
- BUREAU, S.; QUILLOT-TURION, B.; SIGNORET, V.; RENAUD, C.; MAUCOURT, M.; BANCEL, D.; RENARD, C. M. G. C. Determination of the Composition in Sugars and Organic Acids in Peach Using Mid Infrared Spectroscopy: Comparison of Prediction Results According to Data Sets and Different Reference. **Analytical Chemistry**, 85, p. 11312-11318, 2013.
- CAMPS, C.; CHRISTEN, D. Non-destructive assessment of apricot fruit quality by portable visible-near infrared spectroscopy. **LWT - Food Science and Technology**, 42, p. 1125-1131, 2009.
- CARAMÊS, E. T. S. et al. Journal of Food Composition and Analysis Quality control of cashew apple and guava nectar by near infrared spectroscopy. **Journal of Food Composition and Analysis**, 56, p.41–46, 2017.
- CAYUELA, J. A.; WEILAND, C. Intact orange quality prediction with two portable NIR spectrometers. **Postharvest Biology and Technology**, v. 58, n. 2, p. 113–120, 2010.
- CLARK, C. J.; MCGLONE, V. A.; DE SILVA, H. N.; MANNING, M. A.; BURDON, J.; MOWAT, A.D. Prediction of storage disorders of kiwifruit (*Actinidia chinensis*) based on visible-NIR spectral characteristics at harvest. **Postharvest Biology and Technology**, 32, p. 147-158, 2004.

CLÉMENT, A.; DORAIS, M.; VERNON, M. Nondestructive Measurement of Fresh Tomato Lycopene Content and Other Physicochemical Characteristics Using Visible - NIR Spectroscopy. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 56, p. 9813-9818, 2008.

COSTA, R. C.; CUNHA-JÚNIOR, L. C.; MORGENSTERN, T. B.; TEIXEIRA, G. H. A.; LIMA, K. M. G. Methods Classification of jaboticaba fruits at three maturity stages using NIRS and LDA. **Analytical Methods**, 8, p. 2533-2538, 2016.

COSTA, R. C.; LIMA, K. M. G. Prediction of Parameters (Soluble Solid and pH) in Intact Plum using NIR Spectroscopy and Wavelength Selection. **J. Braz. Chem. Soc.**, 24, p. 1351-1356, 2013.

COZZOLINO, D.; CYNKAR, W.; SHAH, N.; SMITH, P. Varietal differentiation of grape juice based on the analysis of Near- and Mid-Infrared spectral data. **Food Analytical Methods**, 5, p. 381-387, 2012.

CUNHA JÚNIOR, L. C.; TEIXEIRA, G. H. A.; NARDINI, V.; WALSH, K. B. Quality evaluation of intact açaí and juçara fruit by means of near infrared spectroscopy. **Postharvest Biology and Technology**, 112, p. 64-74, 2015.

DELWICHE, S. R.; MEKWATANAKARN, W.; WANG, C. Y. Soluble Solids and Simple Sugars Measurement in Intact Mango Using Near Infrared Spectroscopy. **HortTechnology**, 18, p. 410-416, 2008.

DUARTE, I. F.; BARROS, A.; DELGADILLO, I.; ALMEIDA, C.; GIL, A. M. Application of FTIR spectroscopy for the quantification of sugars in mango juice as a function of ripening. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 50, p. 3104-3111, 2002.

DUFOUR, É. Principles of Infrared Spectroscopy. **Infrared Spectroscopy for Food Quality Analysis and Control**, 2009.

FRAGOSO, S.; ACENA, L.; GUASCH, J.; BUSTO, O.; MESTRES, M. Application of FT-MIR spectroscopy for fast control of red grape phenolic ripening. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 59, p. 2175-2183, 2011.

GODINHO, M. S.; BLANCO, M. R.; GAMBARRA NETO, F. F.; LIÃO, L. M.; SENA, M. M.; OLIVEIRA, A. E. Evaluation of transformer insulating oil quality using NIR, fluorescence, and NMR spectroscopic data fusion. **Talanta**, 129, p. 143-149, 2014.

GÓMEZ, A. H.; HE, Y.; PEREIRA, A. G. Non-Destructive Measurement of Acidity, Soluble Solids and Firmness of Satsuma Mandarin Using Vis/NIR-Spectroscopy Techniques. **Journal of Food Engineering**, v. 77, n. 2, p. 313-19, 2006.

GUTHRIE, J. A.; WALSH, K. B.; LIEBENBERG, C. J. Assessment of internal quality attributes of mandarin fruit, NIR calibration model development. **Australian Journal of Agricultural Research**, 56, p. 405, 2005.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6a ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2009.

JAMSHIDI, B.; MINAEI, S.; MOHAJERANI, E.; GHASSEMINAN, H. Prediction of Soluble Solids in Oranges Using Visible/Near-Infrared Spectroscopy: Effect of Peel. **International Journal of Food Properties**, 17, p. 1460-1468, 2014.

LIN, M.; RASCO, B. A.; CAVINATO, A. G.; AL-HOLY, M. Infrared (IR) Spectroscopy - Near - Infrared Spectroscopy and Mid-Infrared Spectroscopy. Infrared Spectroscopy for Food Quality Analysis and Control. **Science Direct**, p. 145-178, 2009.

LOUW, E.D.; THERON, K. I. Robust prediction models for quality parameters in Japanese plums (*Prunus salicina* L.) using NIR spectroscopy. **Postharvest Biology and Technology**, 58, p. 176-184, 2010.

MACHADO, M.; MACHADO, N.; GOUVINHAS, I.; CUNHA, M.; ALMEIDA, J. M. M. M.; BARROS, A. I. R. N. A. Quantification of chemical characteristics of olive fruit and oil of cv cobrançosa in two ripening stages using MIR spectroscopy and chemometrics. **Food Analytical Methods**, 8, p. 1490–1498, 2015.

MANIWARA, P.; NAKANO, K.; BOONYAKIAT, D.; OHASHI, S.; HIROI, M.; TOHYAMA, T. The use of visible and near infrared spectroscopy for evaluating passion fruit postharvest quality. **Journal of Food Engineering**, 143, p. 33-43, 2014.

MARIANI, N. C. T.; COSTA, R. C.; LIMA, K. M. G.; NARDINI, V.; CUNHA-JÚNIOR, L. C.; TEIXEIRA, G. H. A. Predicting soluble solid content in intact jaboticaba [*Myrciaria jaboticaba* (Vell.) O. Berg] fruit using near-infrared spectroscopy and chemometrics. **Food Chemistry**, 159, p. 458-462, 2014.

NASCIMENTO, P. A. M.; CARVALHO, L. C.; CUNHA-JÚNIOR, L. C.; PEREIRA, F. M. V.; TEIXEIRA, G. H. A. Robust PLS models for soluble solids content and firmness determination in low chilling peach using near-infrared spectroscopy (NIR). **Postharvest Biology and Technology**, 111, p. 345–351, 2016.

NICOLAI, B. M.; BEULLENS, K; BOBELYN, E.; PEIRS, A.; SAEYS, W.; THERON, K. I.; LAMMERTYN, J. Nondestructive measurement of fruit and vegetable quality by means of NIR spectroscopy: A review. **Postharvest Biology and Technology**, 46, p. 99-118, 2007.

NICOLAI, B. M.; DEFRAEYE, T.; DE KETELAERE, B.; HERREMANS, E.; HERTOG, M. L. A. T. M.; SAEYS, W. Nondestructive measurement of fruit and vegetable quality. **Annual review of food science and technology**, p. 285-312, 2014.

OLIVEIRA, G. A.; BUREAU, S.; RENARD, C. M. G. C.; PEREIRA-NETTO, A. B.; CASTILHOS, F. Comparison of NIRS approach for Prediction of Internal Quality Traits in Three Fruit Species. **Food Chemistry**, 143, p. 223-230, 2013.

OLIVEIRA, G. A.; CASTILHOS, F.; RENARD, M. G. C. C.; BUREAU, S. Comparison of NIR and MIR spectroscopic methods for determination of individual sugars, organic acids and carotenoids in passion fruit. **Food Research International**, 60, p. 154–162, 2014.

PASIKATAN, M. C.; STEELE, J. L.; SPILLMAN, C. K.; HAQUE, E. Near infrared reflectance spectroscopy for online particle size analysis of powders and ground materials. **Near Infrared Spectroscopy**, v. 164, n.1, p.153–164, 2001.

PASQUINI, C. Review Near Infrared Spectroscopy : Fundamentals, Practical Aspects and Analytical Applications. **J. Braz. Chem. Soc.**, 14, p. 198-219, 2003.

PAVIA, D.L. et al., **Introdução à espectroscopia**. Cengage Learning, 2010.

PEIRS, A.; TIRRY, J.; VERLINDEN, B.; DARIUS, P.; NICOLAI, B. M. Effect of biological variability on the robustness of NIR models for soluble solids content of apples. **Postharvest Biology and Technology**, 28, p. 269-280, 2002.

PIANTAVINI, M. S.; PONTES, F. L.; WEISS, L. X.; SENA, M. M.; PANTAROLO, R. Comparison between Ultraviolet and Infrared Spectroscopies for the Simultaneous Multivariate Determination of Pyrantel and Praziquantel. **J. Braz. Chem. Soc.** 26, p. 1387-1395, 2015.

PIANTAVINI, M. S; STREMEL, D. P.; SENA, M. M.; PONTAROLO, R. Chemometric quality inspection control of pyrantel pamoate, febantel and praziquantel in veterinary tablets by mid infrared spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 125, p. 396–403, 2014.

PISSARD, A; PIERNA, J. A. F.; BAETEN, V.; SINNAEVE, G.; LOGNAY, G.; MOUTEAU, A.; DUPONT, P.; RONDIA, A.; LATEUR, M. Non-destructive measurement of vitamin C, total polyphenol and sugar content in apples using near-infrared spectroscopy. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 93, p. 238-244, 2012.

PURWANTO, Y. A.; BUDIASTRA, I. W.; DARMAWATI, E.; NUR, A. Measurement of starch and soluble solid content in papaya using near infrared spectroscopy. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research**, v. 7, n. 6, p. 112-116, 2015.

SÁNCHEZ, M. T.; DE LA HABA, M. J.; SERRANO, I.; PÉRZ-MARÍN, D. Application of NIRS for Nondestructive Measurement of Quality Parameters in Intact Oranges During On-Tree Ripening and at Harvest. **Food Analytical Methods**, v. 6, n. 3, p.826–837, 2012.

SANKARAN, S.; EHSANI, R.; ETXEBERRIA, E. Mid-infrared spectroscopy for detection of Huan-glongbing (greening) in citrus leaves. **Talanta**, 83, p. 574–581, 2010.

SARANWONG, S.; SORNSRIVICHAI, J.; KAWANO, S. Prediction of ripe-stage eating quality of mango fruit from its harvest quality measured nondestructively by near infrared spectroscopy. **Postharvest Biology and Technology**, 31, p.137–145, 2004.

SCHAARE, P. N.; FRASER, D. G. Comparison of reflectance , interactance and transmission modes of visible-near infrared spectroscopy for measuring internal properties of kiwifruit (*Actinidia chinensis*). **Postharvest Biology and Technology**, 20, p. 175-184, 2000.

ŚCIBISZ, I.; REICH, M.; BUREAU, S.; GOUBLE, B.; CAUSSE, M.; BERTRAND, D.; RENARD, C. M. G. C. Mid-infrared spectroscopy as a tool for rapid determination of internal quality parameters in tomato. **Food Chemistry**, 125, p. 1390-1397, 2011.

SHAO, Y.; HE, Y.; GÓMEZ, A. H.; PEREIR, A. G.; QIU, Z.; ZHANG, Y. Visible / near infrared spectrometric technique for nondestructive assessment of tomato ‘ Heatwave ’ (*Lycopersicum esculentum*) quality characteristics. **Journal of Food Engineering**, 81, p. 672-678, 2007.

SINELLI, N. et al. Application of near (NIR) infrared and mid (MIR) infrared spectroscopy as a rapid tool to classify extra virgin olive oil on the basis of fruity attribute intensity. **Food Research International**, 43, p.369–375, 2010.

SIRISOMBOON, P.; TANAKA, M.; KOJIMA, T.; WILLIAMS, P. Nondestructive estimation of maturity and textural properties on tomato ‘Momotaro’ by near infrared spectroscopy. **Journal of Food Engineering**, 112, p. 218-226, 2012.

SNYDER, A. B.; SWEENEY, C. F.; RODRIGUEZ-SAONA, L. E.; GIUSTI, M. M. Rapid authentication of concord juice concentration in a grape juice blend using Fourier-Transform infrared spectroscopy and chemometric analysis. **Food Chemistry**, 147, p. 295–301, 2014.

SOUZA, J. S.; FERRÃO, M. F. Aplicações da espectroscopia no infravermelho no controle de qualidade de medicamentos contendo diclofenaco de potássio . Parte I : Dosagem por regressão multivariada. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, 42, 2006.

SUBEDI, P.P.; WALSH, K. B. Assessment of sugar and starch in intact banana and mango fruit by SWNIR spectroscopy. **Postharvest Biology and Technology**, 2011.

SUBRAMANIAN, A.; RODRIGUEZ-SAONA, L Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy. Infrared Spectroscopy for Food Quality Analysis and Control. **ScienceDirect**, p. 145-178, 2009.

SUN, T.; HUANG, K.; XU, H.; YING, Y. Research advances in nondestructive determination of internal quality in watermelon/melon: A review. **Journal of Food Engineering**, 100, p. 569–577, 2010.

VERMEIR, S.; BEULLENS, K.; MÉSZÁROS, P.; POLSHIN, E.; NICOLAI, B. M.; LAMMERTYN, J. Sensors and Actuators B : Chemical Sequential injection ATR-FTIR spectroscopy for taste analysis in tomato. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 137, p. 715–721, 2009.

WALSH, K. B.; GOLIC, M.; GREENSILL, C. V. Sorting of fruit using near infrared spectroscopy: application to a range of fruit and vegetables for soluble solids and dry matter content. **J. Near Infrared Spectroscopy**, 12, p. 141-148, 2004.

WEDDING, B. B; WHITE, R. D.; GRAUF, S.; WRIGHT, C.; TILSE, B.; HOFMAN, P.; GADEK, P. A. Non-destructive prediction of ‘Hass’ avocado dry matter via FT-NIR spectroscopy. **J Sci Food Agric**, 91, p. 233–238, 2010.

XIE, L.; TIEJIN, Y; YU, H.; FU, X. Discrimination of transgenic tomatoes based on visible / near-infrared spectra. **Analytica Chimica Acta**, 584, p. 379–384, 2007.

XIE, L.; YIBIN, Y.; TIEJIN, Y. Classification of tomatoes with different genotypes by visible and short-wave near-infrared spectroscopy with least-squares support vector machines and other chemometrics. **Journal of Food Engineering**, 94, p. 34-39, 2009.

Capítulo 3

Fundamentos e aplicações da ressonância magnética nuclear (RMN) em baixo campo em pós-colheita de frutas e hortaliças

Douglas William Menezes Flores

Marilia Bizzani

Luiz Alberto Colnago

1. Introdução

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é uma técnica analítica que vem se destacando com inúmeras aplicações em diversos ramos da ciência, tais como: Química, Física, Medicina e Engenharias. Sua aplicação abrange a determinação estrutural de compostos orgânicos e inorgânicos, a quantificação de metabólitos em extratos e nos tecidos intactos, água e gordura em alimentos e outros sistemas biológicos de maneira não destrutiva (VAN DUYNHoven et al., 2010).

As aplicações da RMN podem ser divididas em tomográficas e espectroscópicas. Nas aplicações tomográficas obtêm-se informações da distribuição espacial (imagens) da água e gordura em tecidos biológicos, desde alimentos até seres humanos. Nas aplicações espectroscópicas obtêm-se informações espetrais que podem ser usadas na determinação de estrutura molecular, concentração dos componentes em amostras como extratos, sucos, alimentos intactos, entre muitas outras aplicações. As aplicações espectroscópicas podem ser subdivididas em aplicações em baixa e alta resolução. A RMN em alta resolução em alto campo é usada principalmente na determinação de estrutura e dinâmica molecular, concentração dos componentes de amostras em solução entre muitas outras aplicações. A RMN em baixa resolução em baixo campo é largamente usada no controle de qualidade de indústria de alimentos há mais de 40 anos. Nas últimas duas décadas passou também a ser usada em horticultura como método não invasivo para avaliação de injúrias mecânicas, estudos fisiológicos e atributos sensoriais (FLORES et al., 2016; PEREIRA et al., 2013; RIBEIRO et al., 2010).

2. Fundamentos da RMN

A RMN é observada quando certos núcleos atômicos como, por exemplo, os isótopos de hidrogênio (^1H), carbono (^{13}C) e flúor (^{19}F), que possuem momento angular ou spin (L) diferente de zero, são submetidos a um campo magnético estático, denominado B_0 e a um campo magnético oscilante, denominado de B_1 .

Quando os momentos magnéticos desses núcleos não estão na presença de um campo magnéticos, eles não têm orientação preferencial e suas direções são aleatórias (Figura 1A). Quando submetidos a um campo B_0 esses isótopos orientam-se em relação ao campo magnético e passam a precessar (fenômeno que consiste na mudança do eixo de rotação) com uma frequência angular denominada frequência de Larmor (Figura 1B). A frequência de precessão é proporcional ao campo magnético, B_0 , e à razão magnetogírica, tal que:

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad \text{Equação (1)}$$

γ = razão magnetogírica e ω_0 = velocidade angular de precessão (rad/s).

Na Figura 1B tem-se um modelo vetorial dos momentos magnéticos individuais (μ) de núcleos com spin $1/2$, como o ^1H , precessionando em torno do eixo z que é a direção do campo magnético B_0 . Devido à distribuição aleatória de um número grande de μ a resultante no plano xy é nula (RIBEIRO et al., 2010). Entretanto, devido à diferença de energia entre os níveis, há sempre um excesso de população alinhada a favor de B_0 (α), o que torna a componente no eixo +z não nula. Neste caso, ilustrado na Figura 1C, o vetor resultante do somatório dos vetores individuais μ em relação ao eixo +z é chamado de magnetização resultante ou M_0 .

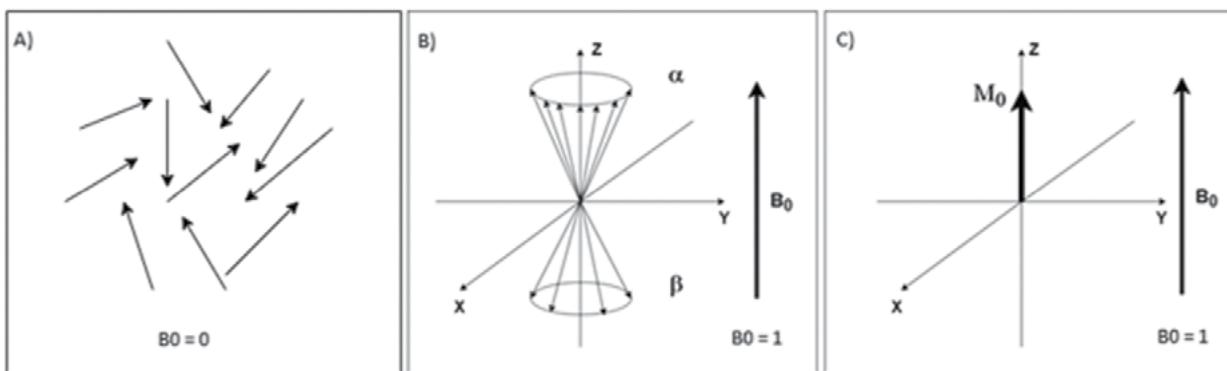


Figura 1A, 1B, 1C. Representação dos spins fora do campo magnético B_0 (A), cone de precessão (B) e do vetor magnetização resultante (M_0) no estado de equilíbrio térmico (C).

Fonte: Adaptado de Forato, Bernardes Filho e Colnago (2011).

Para a obtenção do sinal de RMN, é necessário deslocar a magnetização resultante para o plano xy . Para isso usa-se um campo magnético oscilante, B_1 , na frequência de Larmor (Equação 1) e perpendicular a B_0 (Figura 2). Nos espetrômetros modernos o B_1 é aplicado na forma de um pulso (espetrômetro pulsado). O pulso faz com que a magnetização M_0 , que estava originalmente na direção do campo B_0 (eixo z), gire em um ângulo θ , proporcional à duração do pulso (t_p), à intensidade do campo B_1 e a γ (Equação 2).

$$\theta = \gamma B_1 t_p \text{ Equação (2)}$$

O pulso leva a uma magnetização no plano xy , originando as componentes M_x e M_y conforme a Figura 2.

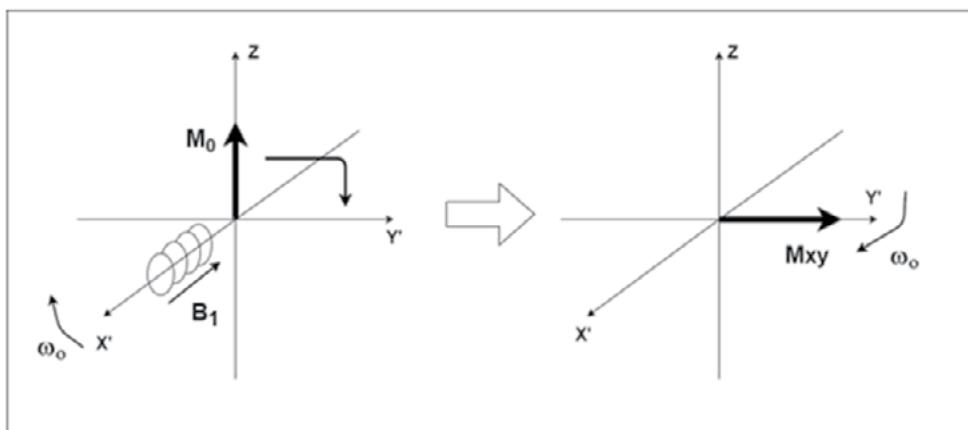
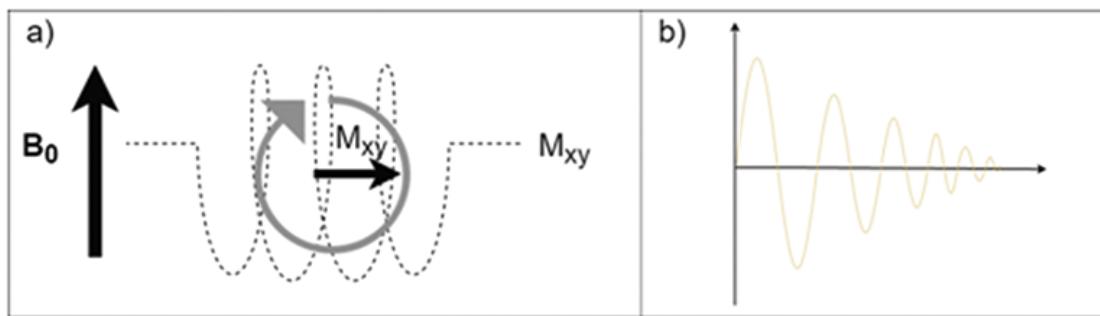


Figura 2. Efeito da aplicação de B_1 em M_0 no referencial rotativo.
Fonte: Adaptado de Forato, Bernardes Filho e Colnago (2011).

Após o pulso, B_1 é desligado e o processo de restabelecimento do equilíbrio térmico é iniciado. Esse fenômeno é conhecido como relaxação. Durante a relaxação, quando a magnetização volta a precessar em torno de B_0 , também é feita a aquisição do sinal de RMN. Esta aquisição, é feita pelo processo de rotação da magnetização no plano xy (Figura 3A) a qual induz uma voltagem oscilante na bobina de recepção, conforme a Figura 3B. A voltagem induzida gera um sinal analógico, denominado FID (*Free Induction Decay*).



Figuras 3 A, B. Rotação de M_{xy} na bobina de recepção (a) sinal induzido (FID) (b).
Fonte: Adaptado de Forato, Bernardes Filho e Colnago (2011).

O FID passa por dois processos de relaxação distintos: a relaxação longitudinal (T_1), que está envolvida no retorno da magnetização ao equilíbrio térmico; e a relaxação transversal (T_2), que está relacionada com o desaparecimento do sinal no plano x^1y^1 . Esses tempos de relaxação interferem diretamente na quantificação da técnica, largura da linha, decaimento do FID entre outras variáveis.

2.1. Medida do tempo de relaxação longitudinal (T_1)

O processo de relaxação longitudinal ou spin-rede encontra-se relacionado ao retorno da magnetização ao estado de equilíbrio térmico, M_0 . Este processo é resultado da existência de momentos magnéticos transitórios produzidos pelos movimentos rotacionais e translacionais de moléculas da vizinhança. O T_1 é responsável pela recuperação exponencial do módulo da magnetização, ao longo do eixo z (M_z) de acordo com a Equação 3:

$$M_z(t) = M_0 [1 - \exp(-t/T_1)] \text{ Equação (3)}$$

Assim, para análises quantitativas, o T_1 deve ser conhecido ou estimado para evitar a saturação de um ou mais sinais da amostra. Normalmente é necessário um tempo de espera, T_r , de pelo menos $5T_1$ entre cada varredura do espectro de RMN para que a magnetização M_z retorne aproximadamente 99% de M_0 .

A técnica de Inversão-Recuperação (IR) é a mais utilizada na determinação de T_1 , que consiste na aplicação de um pulso de inversão de 180° e um pulso de leitura de 90° , a partir do qual o sinal FID é detectado, separados por um tempo t_n durante o qual se desenvolve o processo de relaxação longitudinal, demonstrado na Figura 4.

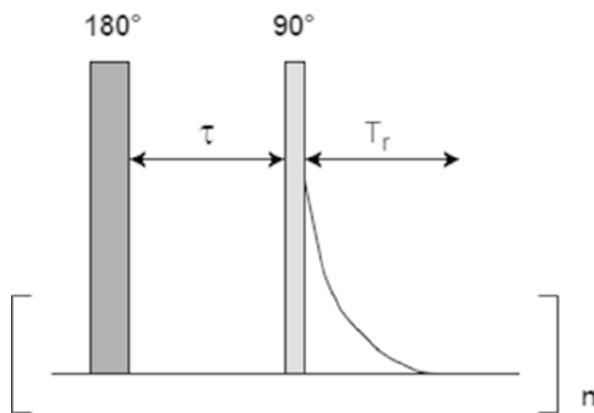


Figura 4. Representação da técnica de Inversão-Recuperação, para determinação do tempo de relaxação longitudinal T_1 .
Fonte: Adaptado de Colnago e Andrade (2017).

O pulso de 180° inverte a magnetização no equilíbrio térmico M_0 , deslocando-a do eixo $+z$ para o eixo- z . Durante o tempo de espera t_n , os momentos magnéticos relaxam, fazendo com que a magnetização retome sua orientação inicial. Em seguida, o pulso de leitura de 90° deflete a magnetização longitudinal M_z na direção do plano $x'y'$ e o sinal FID $I^{IR}(t)$ é detectado. Assim, para se obter o valor de T_1 realizam-se várias medições incrementando os valores de t_n até que o sinal detectado alcance um valor máximo.

Um modelo vetorial, em termos da dinâmica da magnetização longitudinal, é mostrado na Figura 5. Para valores de t_n muito curtos em relação ao tempo de relaxação T_1 , a magnetização permanece quase toda invertida, produzindo um sinal negativo após o pulso de 90° , tempo $t_n = 0$ na Figura 5. Para um valor de t_n igual a $T_1 \ln(2)$, a magnetização se anula, $M_z = 0$, e não se observa nenhum sinal após o pulso de 90° , tempo $t_n = T_1$ na Figura 5. A partir deste ponto, o sinal de RMN após o pulso de 90° é positivo, atingindo um máximo ($M_z = M_0$) para $t > 5T_1$.

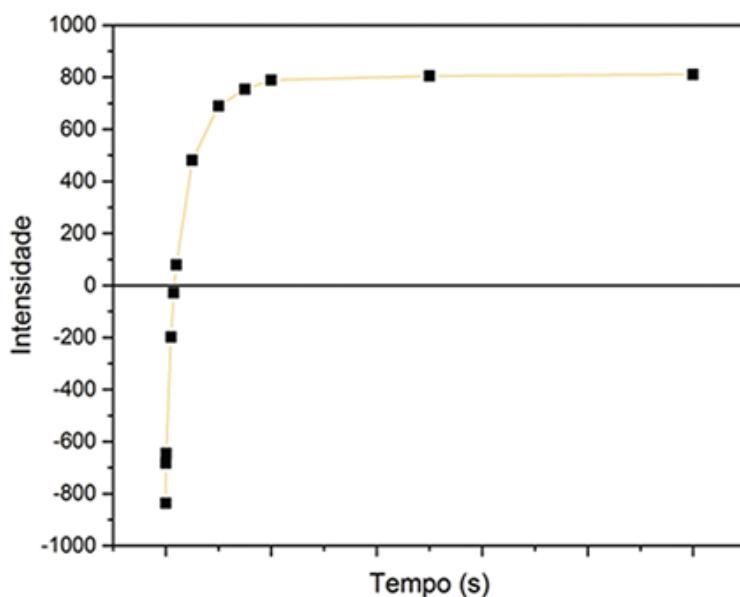


Figura 5. Representação da dinâmica da magnetização submetida à sequência de pulsos do experimento Inversão-Recuperação. Cada ponto da curva representa a magnitude da magnetização longitudinal M_z .
Fonte: Adaptado de Colnago e Andrade (2017).

2.2. Medida do tempo de relaxação transversal (T_2)

O processo de relaxação transversal spin-spin está relacionado à perda de coerência da magnetização no plano x¹y¹. Essa perda de coerência é atribuída às interações diretas entre os momentos magnéticos individuais dos spins em uma amostra. A relaxação transversal provoca um decaimento exponencial da magnetização transversal, de acordo com a Equação 4:

$$M_{xy}(t) = M_{xy} \cos\omega_0 t \exp^{(-t/T_2)} \text{ Equação (4)}$$

O método mais utilizado para a medida de T_2 é conhecido como CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill) (ANDRADE; NETTO; COLNAGO, 2011) (Figura 6). A sequência CPMG recupera o sinal de RMN na forma de eco de spin e consiste em um pulso de rádio freqüência de 90°, aplicado no eixo x¹, seguido de um intervalo τ e de um trem de pulso de 180°, aplicado no eixo y¹. Este método possibilita as medidas das intensidades de n ecos para diversos tempos $t=2n\tau$, até que o eco não seja mais observado.

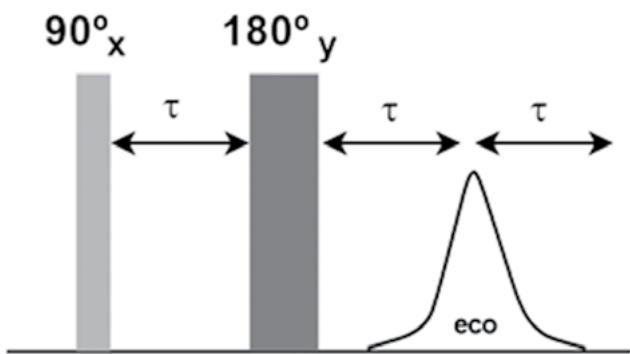


Figura 6. Técnica de eco de spin, mostrando a formação do eco após a aplicação do pulso de 180°, com máximo em 2τ .
Fonte: Adaptado de Colnago e Andrade (2017).

O CPMG é hoje o método padrão para medida de T_2 dos componentes com alta mobilidade e largamente usado para análises qualitativas e quantitativas em RMN-DT. Essas análises são baseadas, principalmente, nas diferenças entre os tempos de relaxação transversal, T_2 , dos vários componentes da amostra (ANDRADE; NETTO; COLNAGO, 2011).

3. Aplicações prontas para uso e tendências de desenvolvimento

A RMN no domínio do tempo (RMN-DT) também é conhecida como RMN em baixa resolução ou baixo campo. Por mais de 40 anos a RMN-DT vem sendo utilizada para controle de qualidade de matéria prima em indústrias de alimentos. Reconhecida pela International Standard (ISO), a RMN-DT é aplicada para mensurar a razão do teor de gordura sólida (*Solid Fat Content – SFC*) e líquida em óleos, gorduras e composições de margarinas e chocolates. Este tipo de aplicação da RMN-DT é primordial para o desenvolvimento de novos produtos e controle dos processos industriais e é padronizada pela ISO8292-1 e pela *American Oil Chemists' Society* (AOCS) método Cd16b-93.

No ramo do agronegócio a RMN-DT está posicionada entre umas das poucas técnicas analíticas com potencial de medir a qualidade de grãos, frutas e hortaliças em seu estado original, sem a necessidade de algum processo que antecede a leitura. A RMN-DT possui metodologias padronizadas pela ISO que permite quantificar simultaneamente o teor de óleo e umidade em sementes de colza, sementes de soja, sementes de linhaça e sementes de girassol com um teor de água inferior a 10%. Nesta aplicação, a RMN-DT utiliza uma sequência de pulsos chamada *Free Induction Decay* (FID) associada à *Echo-Spin* (FID-Echo), em que a FID é originada após um pulso de radio freqüência de 90° e o echo é resultante da aplicação de

um pulso de radiofrequência de 180° seguido de mais um pulso de 90°. A razão entre a intensidade da FID e do *echo* dividida pela massa da amostra pode ser calibrada para o teor de umidade e somente a intensidade do *echo* é utilizada para calibrar o teor de óleo (VAN DUYNHoven et al., 2010).

As aplicações da RMN-DT para teor de gordura sólida (SFC), teor de óleo e umidade em grãos já são métodos comercialmente disponíveis por empresas especializadas que entregam softwares junto dos equipamentos que permitem através de um botão realizar a medida em apenas alguns segundos sem a necessidade de um especialista em RMN para configurar ou calibrar o equipamento. Entre elas, uma empresa Brasileira (*Fine Instrument Technology*, São Carlos-SP), uma Argentina (*Spin Lock*, Cordoba-AR) entre outras na Europa e Estados Unidos (MEYER et al., 2016).

A RMN-DT também está presente no setor citrícola com aplicações que visam controlar os processos de extração-filtração de suco de laranja via análises dos tempos de relaxação transversal (T_2) utilizando a sequência de pulsos CPMG em amostras retiradas diretamente do processo e inseridas no equipamento. A RMN é capaz de ser calibrada utilizando os valores de T_2 com os valores da análise da polpa chamada pela indústria de *QuickFiber* (QF teste de fibra rápida) que quantifica em mililitros o teor de suco disponível no bagaço/polpa de laranja retida no equipamento de filtração. Se o valor de QF está muito alto ou muito baixo indica que a etapa de filtração deve ser regulada para garantir o alto rendimento industrial (MILLA et al., 2014).

Na cadeia de produção e extração de óleo de palma a RMN-DT começou a ser utilizada para mensurar o teor de óleo residual em pasta de frutos de palma prensados durante o processo de extração. A medida do teor de óleo via RMN-DT substitui a extração/quantificação via *Soxhlet* que leva em torno de 24 horas para ser concluída, aumentando assim, o tempo de resposta para ajuste do processo de prensagem dos frutos para obtenção do óleo de palma.

Recentemente, a RMN-DT vem sendo explorada juntamente de análises de componentes principais (*Principal Components Analysis - PCA*), modelos de regressão lineares multivariados (*Partial Least Squares- PLS*) e modelos de classificação (*Partial Least Squares Discriminant analysis- PLS-DA*). Estas técnicas matemáticas possibilitam extrair um número maior de informação nos sinais de RMN-DT que resultam em novas aplicações, muitas delas, não invasivas e não destrutivas, indicando assim, uma tendência de desenvolvimento de novas aplicações da RMN-DT para frutas e outros alimentos empregando tais metodologias.

O uso do sinal de RMN-DT obtido via sequência de CPMG explorado com as análises multivariadas possibilitou a avaliação não invasiva do teor de sólidos solúveis (Figura 7), pectina total, firmeza e espessura da casca em laranjas (BIZZANI et al., 2017; FLORES et al., 2016) e teor de sólidos solúveis em ameixas inteiras (PEREIRA et al., 2013).

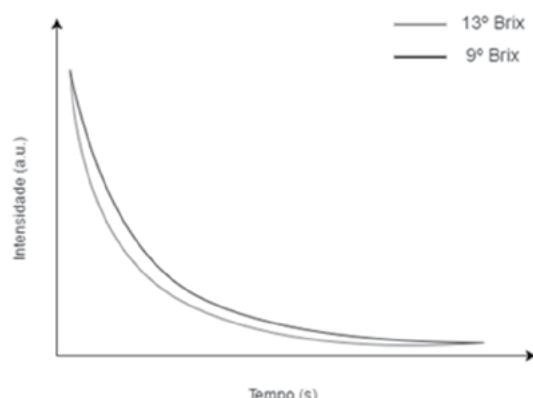


Figura 7. Sinais de RMN-DT obtidos via CPMG de duas laranjas com diferentes teores de sólidos solúveis totais (°Brix).
Fonte: Flores et al. (2016), autorizado pelo autor Elsevier (2016).

A abordagem não invasiva da RMN-DT juntamente com uso de técnicas quimiométricas via método de PLS-DA possibilitou classificar laranjas colhidas aleatoriamente em duas classes distintas, uma de elevado teor de sólidos solúveis e uma de baixo teor de sólidos solúveis (FLORES et al., 2016) (Figura 8).

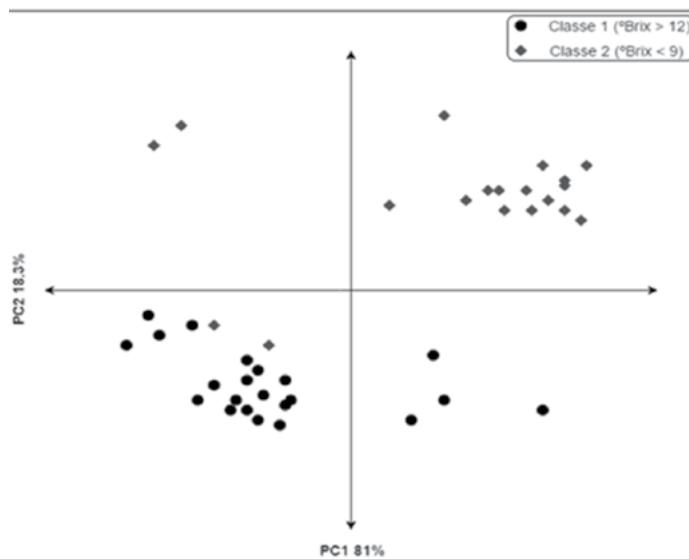


Figura 8. Análise de componentes principais realizada utilizando sinais de RMN-DT obtidos via CPMG de laranjas com diferentes teores de sólidos solúveis.

Fonte: Flores et al. (2016), autorizado pelo autor Elsevier (2016).

Com esta classificação não invasiva, é possível direcionar os frutos de alto teor de sólidos para a extração de suco (Classe 1) e realizar a comparação e avaliação sensorial quanto ao atributo “doce” percebido por provadores em uma análise de comparação pareada dessas amostras (Figura 9).

Análise de comparação pareada

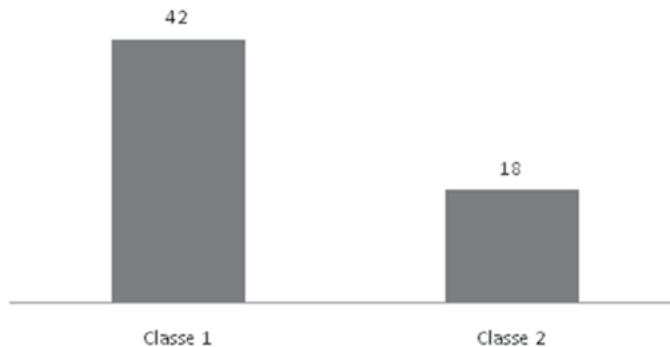


Figura 9. Análise de comparação pareada realizada utilizando sucos das laranjas de Classe 1 ($> 12^\circ$ Brix) e Classe 2 ($< 9^\circ$ Brix) com 60 provadores não treinados.

Fonte: Flores et al. (2016), autorizado pelo autor Elsevier (2016).

Os resultados indicaram que o RMN-DT foi capaz de classificar laranjas para sucos de duas classes distintas (Classe 1 e Classe 2), de forma não invasiva, pelo teor de sólidos solúveis de forma significativa, algo percebido pelos provadores dos sucos dentro de um intervalo de confiança de 95% (FLORES et al., 2016).

Desta forma, neste capítulo, foram apresentados os fundamentos da técnica de RMN no domínio do tempo e suas aplicações prontas para uso e tendências de desenvolvimento. Os trabalhos mencionados têm por objetivo oferecer um método de avaliação da qualidade interna de alimentos, de forma rápida e não destrutiva, que pode ser utilizado em unidades de beneficiamento de frutas e hortaliças.

Referências

- ANDRADE, F. D.; NETTO, A. M.; COLNAGO, L. A. Qualitative analysis by online nuclear magnetic resonance using Carr-Purcell-Meiboom-Gill sequence with low refocusing flip angles. **Talanta**, v. 84, n. 1, p. 84–88, 2011.
- BIZZANI, M.; FLORES, D. W. M.; COLNAGO, L. A.; FERREIRA, M. D. Non-invasive spectroscopic methods to estimate orange firmness, peel thickness, and total pectin content. **Microchemical Journal**, v. 133, p. 168–174, 2017.
- COLNAGO, L. A.; ANDRADE, F. D. de. RMN no domínio do tempo: fundamentos e aplicações offline e inline. In: **Biotecnologia Aplicada à Agro & Indústria**. São Paulo: Blucher, 2017. v. 4, p. 439-470.
- FORATO, L. A. ; BERNADES FILHO, R. ; COLNAGO, Luiz Alberto. Análise da qualidade de frutas por ressonância magnética nuclear. In: Marcos Davi Ferreira. (Org.). **Tecnologias pós colheita em frutas e hortaliças**. 1a ed. São Carlos: Embrapa Instrumentação, 2011. v. 1, p. 173-182.
- FLORES, D. W. M.; COLNAGO, L. A.; FERREIRA, M. D.; SPOTO, M. H. F. Prediction of Orange juice sensorial attributes from intact fruits by TD-NMR. **Microchemical Journal**, v. 128, p. 113–117, 2016.
- MEYER, K., KERN, S., ZIENTEK, N., GUTHAUSEN, G., MAIWALD, M. Process control with compact NMR. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, 83, p. 39-52, 2016.
- MILLA, J. D.; SCHRADER, G. W.; SUTER, M. L.; DANNER, D. S. **U.S. Patent n. 8,820,226**. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office, 2014.
- PEREIRA, F. M. V.; DE SOUZA CARVALHO, A.; CABEÇA, L. F.; COLNAGO, L. A. Classification of intact fresh plums according to sweetness using time-domain nuclear magnetic resonance and chemometrics. **Microchemical Journal**, 108, p. 14-17, 2013.
- RIBEIRO, F. Z.; MARCONCINI, L. V.; DE TOLEDO, I. B.; DE VASCONCELLOS AZEREDO, R. B.; BARBOSA, L. L.; COLNAGO, L. A. Nuclear magnetic resonance water relaxation time changes in bananas during ripening: A new mechanism. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 90, n. 12, p. 2052–2057, 2010.
- VAN DUYNHoven, J.; VODA, A.; WITEK, M.; VAN AS, H. Time-domain NMR applied to food products. **Annual reports on NMR spectroscopy**, 69, p. 145-197, 2010.

Parte 5. Embalagens para frutas e hortaliças

Capítulo 1

Embalagens plásticas de alimentos

José Manoel Marconcini

1. Introdução

Os plásticos são definidos como materiais processáveis constituídos de polímeros. Estes materiais podem ser transformados em produtos acabados, tais como potes, garrafas, filmes, sacolas, recipientes, películas, mangueiras, revestimentos, etc. A matriz polimérica e os aditivos plásticos incorporados a essa matriz podem ser formulados para apresentar uma gama de possibilidades em relação à sua composição química e estrutura, de modo que um produto final possa ser fabricado sob medida para cada aplicação (BRODY et al., 2008; MANRICH, 2005; PIRINGER; BANER, 2000).

A embalagem é um dos principais campos de aplicação para os materiais plásticos. Características como boa resistência mecânica, baixa densidade, baixa permeabilidade à água, baixa reatividade química fazem dos plásticos materiais que cumprem a função de proteção e leveza, essencial para embalagens (BRODY et al., 2008; MANRICH, 2005; PIRINGER; BANER, 2000). A função mais importante de um material de embalagem é a preservação da qualidade dos produtos embalados. Entre estes produtos, os alimentos ocupam um lugar de alta importância devido a suas características de instabilidade química. Esta instabilidade também é observada em outros produtos, como por exemplo, nos fármacos, que contêm substâncias ativas e têm prazo de validade específico (BRODY et al., 2008; KADER; ROLLE, 2004; PIRINGER; BANER, 2000).

A fim de cumprir a tarefa de garantir a qualidade dos alimentos embalados com um impacto mínimo, tanto no produto como no ambiente, as embalagens devem ser otimizadas tendo em conta vários critérios.

Qualidade e vida de prateleira (*shelf life*)

Os alimentos ofertados à população podem vir de todas as regiões do País ou do mundo, graças aos métodos de fabricação, preservação e à cadeia de transporte. Isto se aplica a todos os tipos de produtos vegetais e animais, processados ou não, e resulta em uma ampla variedade de produtos disponíveis para o consumidor (BRODY et al., 2008; KADER; ROLLE, 2004; PIRINGER; BANER, 2000).

Após a colheita ou produção do alimento processado, podem se passar desde algumas horas, até vários meses ou anos até o momento em que o alimento será consumido. No entanto, na maioria dos casos, isso ocorre geralmente em apenas uma questão de dias ou semanas. Em geral, os alimentos consistem de vários ingredientes, a maioria dos quais tem uma estabilidade química relativamente baixa, caso contrário eles não poderiam ser digeridos. Estes alimentos são expostos a inúmeros tipos de processos de deterioração e um dos fatores mais importantes que aumentam sua vida de prateleira é a sua embalagem (BRODY et al., 2008; KADER; ROLLE, 2004; PIRINGER; BANER, 2000).

Para descrever o que é a vida útil do produto ou o que ela significa em termos de retenção e medição de qualidade, deve-se definir o significado da palavra qualidade. Independentemente do país em que se esteja, do ponto de vista jurídico, a definição de qualidade de um alimento está baseada nas propriedades da qualidade (Q) determinantes de um produto em função dos componentes e características deste produto (PIRINGER; BANER, 2000). Assim, Q pode ser descrita como uma função da composição química do produto e de propriedades físicas do produto (textura, cor, etc.):

$$Q = f(c_1, Cor_1, Text_1, \dots, c_i, Cor_i, Text_i, \dots, c_n, Cor_n, Text_n, \dots) \quad (1-1)$$

Usando-se como exemplo a composição química, a concentração C_i de um componente específico i no alimento e n o número de componentes diferentes, a qualidade Q_i é definida como uma função da concentração do componente i. Logo, a variação da qualidade ΔQ_i ao longo do intervalo de tempo Δt torna-se uma função da variação de concentração ΔC_i neste intervalo de tempo, partindo-se de uma concentração inicial C_0 do componente i. Neste caso, não é necessário conhecer a variação na concentração de todos os ingredientes e sua mudança com o tempo. Se, por exemplo, a variação da concentração de C_i com o tempo

do ingrediente alimentar i puder ser medida, então talvez esta variação ΔC_i possa ser correlacionada com uma alteração de qualidade ΔQ_i (Figura 1) (PIRINGER; BANER, 2000).

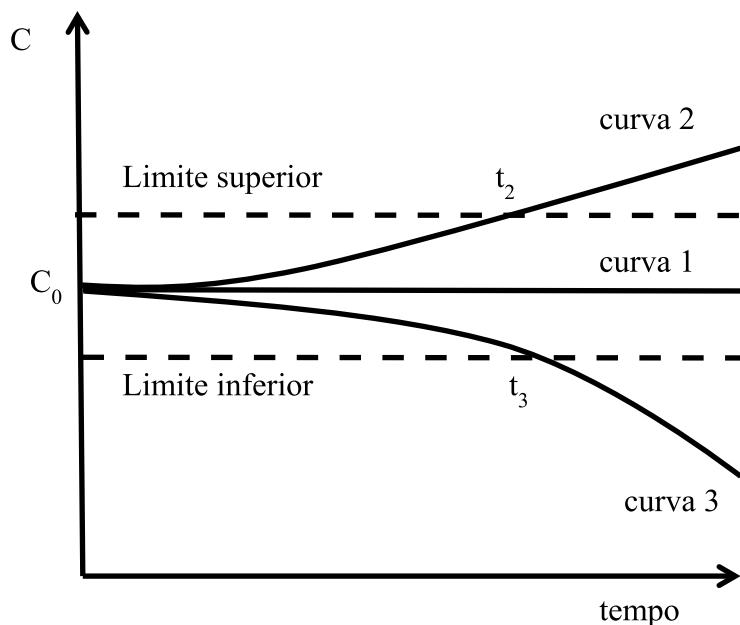


Figura 1. Concentração C_i de um componente específico i no alimento em função do tempo.
Fonte: Elaboração do próprio autor.

Mesmo que em concentrações constantes (curva 1) não haja mudança de qualidade em relação a i , um aumento na concentração (curva 2), por exemplo, resultante do transporte de massa de um componente plástico para o alimento, pode originar uma perda de qualidade do alimento. Há, naturalmente, casos em que um aumento da concentração de ingredientes durante o armazenamento pode levar a uma melhoria da qualidade, por exemplo, durante os processos de amadurecimento de queijos ou bebidas alcoólicas. Uma redução na qualidade também ocorre através da perda de um ingrediente (curva 3), por exemplo, difusão de compostos aromáticos através da embalagem para a atmosfera (PIRINGER; BANER, 2000).

Para vários ingredientes alimentares ou substâncias estranhas indesejáveis, podem ser atribuídos limites (superior e inferior na Figura 1) fora dos quais podem ocorrer uma redução de qualidade significativa em comparação com a qualidade inicial. O tempo em que a curva alcança o limite superior (t_2) ou inferior (t_3) pode ser estabelecido como a vida de prateleira do alimento. A importância dos ingredientes individuais para a qualidade do produto pode variar consideravelmente e, portanto, também o valor da concentração permitida. A importância de um componente e sua faixa de concentração permitida é determinada pela estrutura química do componente. Pode-se utilizar o mesmo conceito para as propriedades físicas de um produto alimentício, como a textura e a cor, em que uma variação de textura ΔText_i (variação da crocância, por exemplo), ou variação de cor ΔCor_i levam às variações da qualidade ΔQ_i que tornam o produto impróprio para a comercialização ou consumo (BRODY et al., 2008; PIRINGER; BANER, 2000).

A preservação da qualidade através da embalagem significa, por conseguinte, manter tanto tempo quanto possível uma concentração particular C_i , uma textura Text_i , uma Cor_i , etc., dentro de certa faixa de valores. O intervalo de tempo dentro do qual a qualidade do produto permanece completamente inalterada pode ser muito curto. Por conseguinte, é mais importante na prática definir a vida de prateleira como o intervalo de tempo limite em que as características de qualidade mais importantes do produto ainda permanecem dentro de uma faixa de valores. Isto significa, entre outras coisas, que durante este tempo, não são permitidos compostos indesejáveis no alimento que possam levar a problemas de saúde para quem o coma, nem odor e nem sabor devido a estes compostos, nem mudanças de cor, mudanças de textura que

tornem o produto inadequado ao consumo (ANVISA, 2001; KADER; ROLLE, 2004; PIRINGER; BANNER, 2000). Estes requisitos têm duas consequências importantes: em primeiro lugar, a necessidade de uma avaliação objetiva da qualidade para as alterações de qualidade e, em segundo lugar, a adaptação das embalagens para esta exigência, resultante da vida útil dos alimentos. A solução de ambos os problemas tem de satisfazer as exigências da legislação de alimentos de um determinado país (ANVISA, 2001; KADER; ROLLE, 2004; PIRINGER; BANNER, 2000).

Os requisitos e padrões de qualidade, bem como os requisitos derivados deles estão sujeitos a mudanças ao longo do tempo. Além de critérios objetivos que resultam de avanços técnicos, há também critérios emocionais subjetivos, políticos e midiáticos que também desempenham papéis importantes (PIRINGER; BANNER, 2000).

Um dos objetivos do atual desenvolvimento tecnológico é a produção de alimentos que ainda possuem as matérias-primas com os maiores atributos possíveis de qualidade. Isto conduz a produtos que podem ainda conter muitos componentes naturais, quimicamente instáveis, que são preservados por métodos de processamento brandos (KADER; ROLLE, 2004; PIRINGER; BANNER, 2000). Estes tipos de produtos requerem uma qualidade inicial muito mais elevada em comparação a outros alimentos fabricados ou tratados sob condições de processamento mais severas. Uma consequência é que é possível ter um decréscimo de qualidade mais rápido para o produto com alto valor inicial de qualidade (Q_1) do que para o produto com qualidade inicial mais baixa (Q_2), ambos com embalagem ideal (Figura 2). Q_{\min} é a qualidade mínima aceitável quando as características específicas do produto são suficientes e apropriadas ao consumo (PIRINGER; BANNER, 2000).

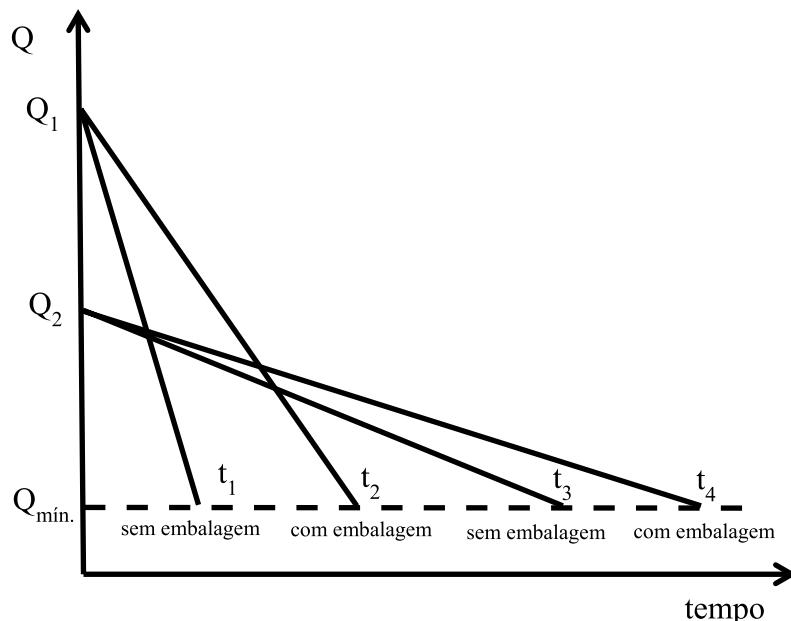


Figura 2. Redução da qualidade de dois alimentos (1 e 2) em função do tempo, cada um com diferentes qualidades iniciais, sem e com embalagem ideal.

Fonte: Elaboração do próprio autor.

A influência da embalagem na vida de prateleira de um produto pode ser evidenciada no comportamento da redução da qualidade com o tempo, como observado na Figura 2. Os produtos não embalados mostram uma diminuição mais rápida da qualidade em função do tempo (tempos t_1 e t_3) do que os produtos idealmente embalados (tempos t_2 e t_4). A representação em linha reta da redução da qualidade é uma simplificação porque as perdas de qualidade não precisam necessariamente ser lineares. Pode-se concluir que: em alguns casos, alimentos com alta qualidade inicial, mas com menor tempo de validade, podem

usar embalagens de menor qualidade do que produtos com qualidade inicial inferior e vida de prateleira maior (PIRINGER; BANER, 2000). A vida de prateleira do leite é dada aqui como um exemplo. Para a estabilidade de 6 a 7 dias de leite pasteurizado fresco de alta qualidade, um saco plástico ou garrafa plástica de polietileno, ou mesmo uma embalagem cartonada, revestida de polietileno relativamente simples, são satisfatórias. No entanto, a estabilidade muito mais longa de um leite asséptico de qualidade inferior requer um pacote sofisticado que inclua, por exemplo, uma camada de barreira adicional de alumínio (PIRINGER; BANER, 2000).

Existem, naturalmente, áreas em que é preferida uma vida de prateleira muito longa em relação a um produto de elevada qualidade inicial. Exemplo disso são o estabelecimento e a manutenção de reservas de emergência e o fornecimento de alimentos em regiões remotas, algumas das quais com altas temperaturas. Os requisitos de embalagem para estes casos são particularmente elevados. Em geral, no entanto, a tendência hoje decorrente da maior consciência da qualidade do produto está longe da “mumificação” do produto e vão à direção de produtos “atraentes” e frescos (KADER; ROLLE, 2004; PIRINGER; BANER, 2000).

Interações físicas e químicas entre os plásticos e os alimentos

Quando um alimento apresenta requisitos de preservação ou alguma sensibilidade específica (fragilidade mecânica, alta taxa de respiração de frutos ou hortaliças), as embalagens devem apresentar propriedades adequadas para as especificidades do alimento (KADER; ROLLE, 2004; PIRINGER; BANER, 2000).

O requisito atual mais essencial das embalagens comparando-se com requisitos de gerações anteriores é a otimização simultânea de vários critérios. Por exemplo, estes critérios de otimização podem incluir uma função protetora, os custos de material e de energia durante a fabricação, bem como o descarte e outras considerações ambientais. Tal otimização é sempre um compromisso entre diferentes soluções que podem levar ao surgimento de novos problemas (PIRINGER; BANER, 2000). Com referência a vários critérios, a otimização geralmente significa a redução das margens de segurança em relação a um determinado critério. Um exemplo importante, seguindo o critério de minimização das embalagens, é que a permeabilidade da embalagem seja aumentada para o máximo admissível, o que pode significar que a ultrapassagem ou a redução de um valor de especificação da embalagem, mesmo numa pequena quantidade, pode levar a uma alteração significativa na qualidade de um produto embalado (PIRINGER; BANER, 2000).

No futuro desenvolvimento de pacotes, a otimização de um ponto de vista ecológico desempenhará um papel especialmente importante e a minimização de embalagens ajudará a tornar isso possível. Não se deve esquecer, no entanto, que a garantia de qualidade dos alimentos embalados e, por conseguinte, a garantia da segurança dos consumidores terão sempre prioridade e devem continuar a ser o critério mais importante para a otimização (PIRINGER; BANER, 2000). O cumprimento destes requisitos pressupõe um conhecimento completo das possíveis interações entre a embalagem e os alimentos durante o seu tempo de contato. A este respeito, as propriedades de ambas as partes da embalagem, do material de embalagem e do alimento, devem ser coordenadas entre si. Aqui possíveis interações entre as duas partes desempenham um papel importante na garantia de qualidade dos alimentos (KADER; ROLLE, 2004; PIRINGER; BANER, 2000).

O termo interação engloba a soma de todos os transportes de massa da embalagem para o alimento, bem como o transporte de massa na direção oposta (Figura 3).

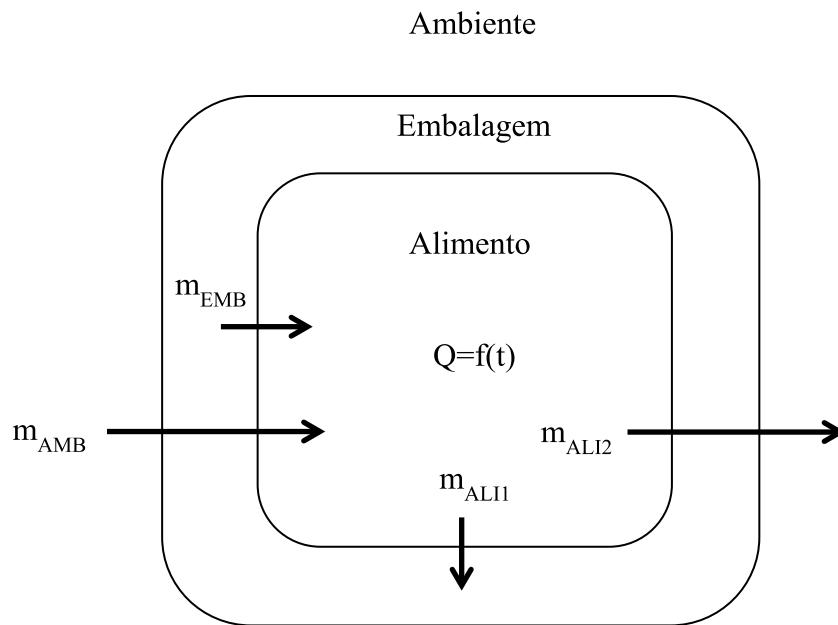


Figura 3. Representação esquemática do transporte de massa entre ambiente, embalagem e alimento. m_{AMB} representa o transporte de massa entre o ambiente e o alimento; m_{EMB} representa o transporte de massa entre a embalagem e o alimento; m_{ALI1} e m_{ALI2} representam o transporte de massa do alimento respectivamente para a embalagem e para o ambiente. A qualidade Q do alimento em função do tempo ($f(t)$) depende do transporte de massa.

Fonte: Elaboração do próprio autor.

As transferências de massa muitas vezes estão associadas a reações químicas que alteram a qualidade do alimento, Q , e às mudanças nos alimentos e no material de embalagem.

Entende-se por transporte de massa a difusão molecular dentro, para fora e através de materiais plásticos como o ilustrado esquematicamente na Figura 3. Esta figura representa a maioria das aplicações onde existe uma camada de material plástico que separa um meio ambiente externo de um meio interno do produto (BRODY et al., 2008; MANRICH, 2005; PIRINGER; BANER, 2000). O produto pode ser um meio sensível com uma composição química complexa, com alimentos que devem ser protegidos de influências externas, tais como oxigênio e contaminantes. Também pode ser um produto químico agressivo que não deve escapar para o ambiente circundante. Uma vez que esta camada de barreira de material plástico inclui normalmente substâncias de baixa massa molar incorporadas na matriz de polímero, existem muitas aplicações nas quais o transporte destas substâncias para o alimento e o ambiente deve ser minimizado. Permeação significa o transporte de massa de componentes pela embalagem em ambas as direções (BRODY et al., 2008; PIRINGER; BANER, 2000; SPERLING, 2006).

2. Plásticos

2.1. Estrutura e estados de agregação em polímeros

2.1.1. Estrutura

A natureza geral e as propriedades de um plástico são determinadas pela sua estrutura química, massa de macromolécula, e os aditivos compostos nele. As cadeias moleculares de polímero formam o esqueleto da estrutura do polímero termoplástico. A natureza e a orientação das unidades monoméricas na cadeia determinam a estrutura primária do polímero. Esta estrutura primária da cadeia principal pode ser diferenciada em três grupos (PIRINGER; BANER, 2000; SPERLING, 2006):

1. Cadeia principal de carbono. As cadeias contêm somente carbono (por exemplo, polietileno - PE) ou podem conter substituições laterais únicas ou múltiplas (compostos polivinílicos, como o policloreto de vinila - PVC).
2. Cadeias principais que, além do carbono, contêm heteroátomos como O, N, P ou S. Aqui a natureza do segmento com átomos de carbono, R, pode variar, bem como a natureza dos hetero-grupos ligados, X, no segmento: -RX_nRX_m-.
3. Cadeias que são exclusivamente constituídas por heteroátomos. Os representantes mais importantes deste grupo são os silicones.

A natureza dos elementos encontrados na cadeia polimérica e as ligações covalentes que existem entre eles permitem prever as propriedades do termoplástico correspondente. Os tipos de átomos e as ligações primárias determinam as ligações secundárias tais como as forças de van der Waals, ligações polares e ligações de hidrogênio que ocorrem entre as cadeias dos polímeros (PIRINGER; BANER, 2000; SPERLING, 2006). As forças intermoleculares existentes em termoplásticos compostos de carbono e hidrogênio são devidas a atrações fracas de van der Waals. Essas forças diminuem rapidamente com o aumento da temperatura. Os termoplásticos que contêm heteroátomos têm atrações polares comparativamente mais fortes (PIRINGER; BANER, 2000; SPERLING, 2006). Átomos como Cl, F e os grupos atômicos OH, CN e COOR criam dipolos que aumentam as forças de atração entre as moléculas da cadeia e fazem com que o termoplástico seja muito mais resistente. Um tipo de atração de dipolo que é particularmente forte é a ligação de hidrogênio tal como ocorre entre grupos OH e NH e O com átomos em outras cadeias. A ligação de hidrogênio é responsável pela resistência e rigidez dos polímeros, tais como as poliamidas, bem como a sua afinidade pela água, o que é normalmente indesejável pela sua alta absorção de água (PIRINGER; BANER, 2000; SPERLING, 2006). As cadeias de polímero não substituídas não podem formar diferentes estereoisômeros, enquanto que os polímeros substituídos, como polipropileno (PP) podem ter um grande número de diferentes formas isoméricas possíveis. Como resultado, é possível ter várias configurações para polímeros substituídos, como configurações atáticas, isotáticas e sindiotáticas (PIRINGER; BANER, 2000; SPERLING, 2006). Além disso, os polímeros podem ter ramificações das cadeias principais, curtas, médias ou longas, que modificam as propriedades dos polímeros. A regularidade das localizações dos grupos estruturais da cadeia polimérica é uma representação ideal. Na prática, as cadeias podem ter mais ou menos ramificações dependendo do processo de fabricação (PIRINGER; BANER, 2000; SPERLING, 2006).

Os grupos laterais em estruturas atáticas e a ramificação de cadeias dificultam a cristalização dos polímeros termoplásticos em contraste com as configurações não ramificadas e isotáticas que conduzem a uma maior cristalinidade. Em um polímero, de modo geral, quando se aumenta a cristalinidade, a densidade, resistência e rigidez são aumentadas, porém a transparência e a processabilidade do plástico se reduzem (PIRINGER; BANER, 2000; SPERLING, 2006).

A extrema rigidez e as dificuldades de processamento dos polímeros termofixos é devido ao número extremamente grande de ligações primárias entre os átomos das cadeias poliméricas, com alto número de

ligações cruzadas ou reticulações, que são as ligações primárias entre as cadeias poliméricas. Num caso extremo de reticulação com ligações covalentes, praticamente não existem ligações secundárias que possam ser soltas pelo aumento da temperatura. Isto significa que não é possível o processamento do polímero (FINK, 2005; PIRINGER; BANER, 2000; SPERLING, 2006). Um polímero termofixo pode ser descrito como sendo uma enorme molécula única. A remoção destas ligações intramoleculares por aumento da temperatura leva à degradação do polímero. Na prática existe uma gama de plásticos com diferentes graus de reticulação, desde os dos termoplásticos reticulados aos termorrígidos completamente reticulados. Com o aumento do grau de reticulação aumenta a resistência, a rigidez e a resistência térmica dos plásticos (DE PAOLI, 2008; FINK, 2005; PIRINGER; BANER, 2000; SPERLING, 2006;). Variando o grau de reticulação o comportamento elástico dos elastômeros ou borrachas pode ser estabelecido numa vasta gama. A elasticidade de um elastômero é, portanto determinada tanto pelas ligações primárias como pelas ligações secundárias entre as cadeias das moléculas (FINK, 2005; PIRINGER; BANER, 2000; SPERLING, 2006).

As propriedades dos plásticos também são determinadas pelo tamanho da cadeia e pela distribuição de diferentes tamanhos de cadeia. A massa molar numérica média de um polímero, M_n , tem uma grande influência sobre as propriedades de fluxo do polímero, sua temperatura de transição vítreo, T_g , e suas propriedades mecânicas. Todos os termoplásticos produzidos sinteticamente exibem uma distribuição característica do comprimento e da massa da macromolécula. Com o aumento do grau de polimerização a resistência à ruptura, à viscosidade e a resistência ao impacto tendem a aumentar. Ao mesmo tempo, a tendência para cristalizar, a fluidez, o inchamento por solventes, e a tendência de fissuramento sob tensão (*stress cracking*) diminuem (FINK, 2005; PIRINGER; BANER, 2000; SPERLING, 2006).

A gama de massas molares interessantes para aplicações técnicas situa-se entre um valor M_n de 200 000 a 400 000 g/mol para os termoplásticos vinílicos e entre 15 000 e 25 000 g/mol para as poliamidas. Para poliésteres insaturados que são utilizados como precursores para termofixos, a massa molecular ótima situa-se entre 2000 e 4000g/mol (FINK, 2005; PIRINGER; BANER, 2000; SPERLING, 2006).

2.1.2. Estados de agregação

Uma substância de baixa massa molar pode existir em um de três estados agregados: sólido, líquido ou gás dependente da temperatura ou pressão. A transição de um estado para outro é nítida; e as correspondentes temperaturas de fusão e de ebulição são propriedades características da substância. Essas pequenas moléculas são geralmente dispostas em cristais ordenados no estado sólido (FINK, 2005; PIRINGER; BANER, 2000; SPERLING, 2006). As macromoléculas são, em sua maior parte, estruturas amorfas irregulares. Existe uma grande diferença entre as substâncias de baixa massa molar e a maioria dos polímeros, uma vez que os polímeros podem mostrar uma coexistência de regiões cristalinas e amorfas. Em polímeros amorfos, as mudanças de estado são menos bem definidas e podem ocorrer em uma faixa de temperatura finita (FINK, 2005; PIRINGER; BANER, 2000; SPERLING, 2006). A mobilidade da cadeia polimérica resultante principalmente da estrutura polimérica primária é responsável por esta característica. Aqui se entende que a mobilidade da cadeia polimérica significa a sua liberdade de movimento, isto é, a rotação de certos segmentos de cadeia; E não translacionais e rotacionais de todo o polímero. Uma medida da mobilidade da cadeia é a temperatura de transição vítreo T_g . Acima desta temperatura as cadeias de polímero podem mover-se livremente e o polímero é elástico ou plástico. Abaixo da temperatura de transição vítreo a mobilidade da cadeia para e o polímero torna-se vítreo e duro (estado vítreo) (FINK, 2005; PIRINGER; BANER, 2000; SPERLING, 2006).

Quando se aquece um polímero amorfó, alcança finalmente uma temperatura designada como a sua temperatura de escoamento viscoso, estando o material no estado líquido e sendo possível moldá-lo. Se uma amostra de um polímero amorfó é aquecida a uma temperatura acima do seu ponto de transição vítreo e depois submetida a uma tensão de tração, as moléculas tenderão a alinhar-se na direção geral da

tensão. Se a massa for então arrefecida abaixo da sua temperatura de transição enquanto a molécula ainda está sob tensão, as moléculas ficarão congeladas num estado orientado. Tal orientação pode ter efeitos significativos nas propriedades da massa polimérica. O polímero torna-se assim anisotrópico (FINK, 2005; PIRINGER; BANER, 2000; SPERLING, 2006).

Para além da orientação deliberada monoaxial ou biaxial levada a cabo para produzir um filamento ou folha orientada, a orientação ocorre frequentemente durante o processamento do polímero, quer desejado quer não. Assim, na moldagem por injeção, extrusão ou calandragem, o corte da massa fundida durante o fluxo irá provocar a orientação molecular (HAN, 2007; SPERLING, 2006).

Se uma molécula de polímero tem uma estrutura suficientemente regular pode ser capaz de algum grau de cristalização. A cristalização é limitada a certos polímeros lineares ou ligeiramente ramificados com uma elevada regularidade estrutural. Exemplos bem conhecidos de polímeros cristalinos são polietileno, resinas de acetal e politetrafluoroetileno (HAN, 2007; PIRINGER; BANER, 2000; SPERLING, 2006).

Existem diferenças substanciais entre a cristalização de moléculas simples tais como água e sulfato de cobre e de polímeros como polietileno. Por exemplo, a falta de rigidez do polietileno indica um grau muito mais baixo de cristalinidade do que nas moléculas simples. Apesar disso, a presença de regiões cristalinas num polímero tem um grande efeito sobre propriedades como densidade, rigidez e transparência (HAN, 2007; PIRINGER; BANER, 2000; SPERLING, 2006;).

A diferença essencial entre o conceito tradicional de uma estrutura cristalina e polímeros cristalinos é que o primeiro é um único cristal, enquanto o polímero é policristalino. Um único cristal significa uma partícula cristalina crescida sem interrupção a partir de um único núcleo e relativamente livre de defeitos. O termo policristalinidade refere-se a um estado em que grupos de monocristais estão envolvidos, desenvolvidos a partir do crescimento mais ou menos simultâneo de muitos núcleos (HAN, 2007; PIRINGER; BANER, 2000; SPERLING, 2006).

Existem duas teorias principais de cristalização em polímeros. A teoria das micelas franjadas considera que a cristalinidade presente se baseou em pequenos cristalitos da ordem de algumas centenas de unidades ângstrons de comprimento. Isto é muito menor do que o comprimento de uma molécula de polímero elevado e acreditava-se que uma única molécula de polímero realmente passou através de vários cristalitos. Os cristalitos consistiam, assim, num feixe de segmentos de moléculas separadas que se tinham empacotado numa ordem muito regular. Entre os cristalitos, o polímero passava por regiões amorfas nas quais a disposição molecular era aleatória. Assim, há o quadro geral das cristalinas incorporadas em uma matriz amorfa (HAN, 2007; PIRINGER; BANER, 2000; SPERLING, 2006).

Esta teoria ajuda a explicar muitas propriedades dos polímeros cristalinos, mas é mais difícil explicar a formação de estruturas maiores, tais como os esferulitos. A teoria da formação de lamelas é baseada em estudos de cristais únicos de polímero. Verificou-se que em muitas circunstâncias as moléculas de polímero dobraram-se sobre si mesmas a intervalos de cerca de 10 nm para formar lamelas que parecem ser as unidades fundamentais numa massa de polímero cristalino (HAN, 2007; PIRINGER; BANER, 2000; SPERLING, 2006). A cristalização espalha-se pelo crescimento de lamelas individuais à medida que as moléculas de polímero se alinham em posição e começam a dobrar. Por uma variedade de razões, como um ponto de ramificação ou alguma outra irregularidade na estrutura da molécula, o crescimento tenderia então a avançar em muitas direções (HAN, 2007; PIRINGER; BANER, 2000; SPERLING, 2006). Com efeito, isto significaria um crescimento para fora do núcleo e o desenvolvimento de esferulitos. Neste conceito verifica-se que uma esferulito é simplesmente causada pelo crescimento da estrutura cristalina inicial, enquanto que na teoria das micelas com franjas é geralmente postulado que a formação de uma esferulito requer uma reorganização considerável da disposição dos cristalitos (HAN, 2007; PIRINGER; BANER, 2000; SPERLING, 2006).

Ambas as teorias são consistentes com muitos efeitos observados em polímeros cristalinos. O empacotamento mais próximo das moléculas causa uma densidade aumentada. As distâncias intermoleculares diminuídas aumentarão as forças secundárias que mantêm as correntes unidas e aumentam o valor de propriedades tais como resistência à tração, rigidez e ponto de amolecimento (HAN, 2007; PIRINGER; BANER, 2000; SPERLING, 2006).

As propriedades de um dado polímero dependem muito da maneira como a cristalização ocorreu. Uma massa de polímero com relativamente poucas estruturas esferulíticas grandes será muito diferente em suas propriedades a um polímero com muito mais, mas menores, esferulitos. Um polímero cristalizado sob condições de altas proporções de nucleação e crescimento, com estruturas menores, é geralmente mais transparente (HAN, 2007; PIRINGER; BANER, 2000; SPERLING, 2006).

A nucleação homogênea ocorre quando, como resultado de um movimento segmentar estatisticamente aleatório, alguns segmentos adotam a mesma conformação que fariam em um cristalito. Podem obter taxas de nucleação elevadas juntamente com um crescimento elevado se for utilizada nucleação heterogênea. Neste caso, a nucleação é iniciada por semeadura com alguma partícula estrangeira. Isto pode ser de muitos tipos, mas é frequentemente um polímero de densidade de energia coesiva semelhante ao que está a ser cristalizado, mas de um ponto de fusão mais elevado. Os agentes de nucleação são agora amplamente utilizados em produtos comerciais. Eles proporcionam um alto grau de cristalização e boa transparência aos filmes poliméricos (HAN, 2007; PIRINGER; BANER, 2000; SPERLING, 2006)¹.

A permeação em um material polimérico depende de uma série de condições para que ocorra. Esta dependência provém da variedade de plásticos que existem em relação à sua natureza química, estrutura, distribuição de massa molecular, condições de fabricação e processamento (HAN, 2007; PIRINGER; BANER, 2000; SPERLING, 2006).

2.2. Termoplásticos para embalagens

A principal matéria prima para as embalagens plásticas são as resinas termoplásticas. Segundo a Abiplast (2017), a produção mundial de resinas termoplásticas em 2015 foi de 269 milhões de toneladas para todos os tipos de aplicações. As produções de resinas termoplásticas de cada país estão a seguir: China, 27,8%; Europa (EU+CH+NO)¹, 18,5%; NAFTA (Canadá, Estados Unidos e México), 18,5%; Restante da Ásia, 16,7%; Oriente Médio e África, 7,3%; Japão, 4,3%; CIS¹, 2,5%; Brasil, 2,3%; e América Latina (exceto Brasil), 2,1%.

Após os processos de transformação, tais como injeção, extrusão de filmes (planos ou tubulares), termoforagem a vácuo, sopro, as resinas termoplásticas são transformadas em embalagens plásticas (MANRICH, 2005).

Segundo a Abiplast (2017), a produção de transformados plásticos no Brasil em 2016 foi de 5,82 milhões de toneladas. Os principais setores consumidores no Brasil de transformados plásticos (2013) foram os seguintes: Construção Civil, 23,4%; Alimentos e Bebidas, 22,1%; Automóveis e Autopeças, 11%; Máquinas e Equipamentos, 6,1%; Papel, Celulose e Impressão, 3,2%; Agricultura, 2,5%; outros, 31,7%.

A versatilidade do plástico pode ser evidenciada pela presença em vários setores econômicos da sociedade. Além disso, a importância do setor de Alimentos e Bebidas, além de setores ligados a embalagens e ao agronegócio, como Papel, Celulose e Impressão, e Agricultura, é notada pelo alto consumo de transformados plásticos, pois estes materiais atendem aos requisitos de preservação dos alimentos, resistência mecânica das embalagens, transparência, baixa permeação, entre tantos critérios fundamentais para embalagens de alimentos (ABIPLAST, 2017; FIPE, 2008).

¹ Nota: Europa (EU+CH+NO) compreende a União Europeia, Suíça e Noruega; a CIS (*Commonwealth of Independent States*) compreende os países Armênia, Belarus, Cazaquistão, Federação Russa, Moldávia, Quirguistão, Tadjiquistão, Turcomenistão, Ucrânia, Uzbequistão, Geórgia e Azerbaijdjão.

Segundo a Abiplast (2017), as principais resinas termoplásticas consumidas no Brasil em 2016, das quais muitas embalagens de alimentos são fabricadas, foram as seguintes: polipropileno (PP), 22,3%; policloreto de vinila (PVC), 15,6%; polietileno de alta densidade (PEAD), 17,4%; polietileno de baixa densidade (PEBD), 10,6%; polietileno de baixa densidade linear (PEBTL), 12,4%; poli (tereftalato de etileno) (PET), 7,1%; poliestireno (PS), 4,6%; poliestireno expandido (EPS - isopor), 2,3%; poli (etileno-co-acetato) (EVA), 1,4% e plásticos de engenharia, 6,1%. A seguir, foram descritos os termoplásticos mais importantes para a área de embalagens.

Poli (tereftalato de etileno) (PET)

Entre os poliésteres, o mais utilizado em embalagens de alimento é o poli (tereftalato de etileno) (PET), utilizado em moldes técnicos, embalagens e particularmente em garrafas. Mesmo que o custo destes plásticos esteja presentemente na faixa de preço médio, pode-se contar com uma redução no seu preço no futuro devido à sua utilização generalizada.

De modo geral, as matérias primas do PET são o ácido tereftálico e o etilenoglicol, formando cadeias lineares, e obtendo-se um material termoplástico rígido, semicristalino, que são resistentes a impactos mesmo a baixas temperaturas e têm boa resistência ao desgaste. A temperatura de transição vítreia fica em torno de 50-70 °C (MANRICH, 2005; PIRINGER; BANER, 2000; SPERLING, 2006).

As propriedades de barreira do PET são boas em relação aos gases, aromas e gorduras e têm propriedades de barreira ligeiramente inferiores contra o vapor de água. Devido à sua cristalinidade parcial, o PET tem uma elevada resistência mecânica em curto prazo, sendo um material adequado para usos entre -60 a 200 °C (MANRICH, 2005; PIRINGER; BANER, 2000; SPERLING, 2006).

A transparência e a resistência mecânica do PET amorfó podem ser melhoradas estirando-se o plástico. Películas de PET estiradas biaxialmente com espessuras de cerca de 12 µm são substratos importantes em laminados de barreira e têm um amplo espectro de usos especialmente para tempos mais longos a temperaturas elevadas acima de 150 °C.

Recipientes para assar de papelão recoberto com PET cristalino podem ser usados em fornos de convecção até temperaturas de 220 °C (MANRICH, 2005; PIRINGER; BANER, 2000; SPERLING, 2006). Pratos de porção única, feita a partir de termoformados por calor, encontram várias aplicações em fornos de microondas. O PET estirado biaxialmente é utilizado em uma área importante de aplicação de garrafas, frascos e latas. Tais recipientes são particularmente adequados para bebidas carbonatadas (água com gás e refrigerantes), óleos comestíveis e bebidas alcoólicas. As propriedades de barreira ao gás podem ser melhoradas por coextrusão com uma camada de barreira como a poliamida. Com propriedades de barreira melhoradas também pode ser usado para cerveja e vinho (MANRICH, 2005; PIRINGER; BANER, 2000; SPERLING, 2006).

Polietileno (PE)

O desenvolvimento do polietileno (PE) iniciou-se em 1936 com a introdução do processo de polimerização à alta pressão de etileno, gerando o polietileno de baixa densidade (PEBD) (densidade entre 0,915-0,94 g/cm³), que produziu um polímero de massa molecular relativamente baixo. A produção do polietileno de alta densidade (PEAD), por meio de um processo de polimerização a baixas pressões, começou pela primeira vez após a descoberta dos catalisadores Ziegler em 1953. O PEAD produzido utilizando este processo tem uma densidade média (0,945 g/cm³). O processo Philips e Standard Oil também foi desenvolvido na década de 1950 e produz PEAD com a densidade mais alta (0,96 g/cm³) (MANRICH, 2005; PIRINGER; BANER, 2000; SPERLING, 2006).

Através da adição de pequenas quantidades de propeno, 1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno ao etileno na reação de polimerização, podem ser adicionadas cadeias laterais curtas à cadeia polimérica principal. A palavra “linear” deve ser interpretada como significando a ausência de longas ramificações da cadeia polimérica principal. Com estas cadeias laterais curtas, o PEBD tem uma gama de densidade desde 0,900 g/cm³ para VPEBD (polietileno de muito baixa densidade) até 0,935 g/cm³ para copolímero de octeno-e-tileno. Neste campo, os catalisadores metalocênicos tornaram-se cada vez mais importantes (MANRICH, 2005; PIRINGER; BANER, 2000; SPERLING, 2006).

Atualmente, existem muitas centenas de graus de polietileno, a maioria dos quais difere em suas propriedades de uma forma ou de outra. Vale também citar que este polímero também pode ser chamado de poli (metileno), que é um nome recomendado pela IUPAC para descrever polietilenos em geral. É um material de referência, reproduzível obtido por síntese com a ajuda de diazometano. Não há cadeias laterais e é usado para caracterizar o PE técnico e outros plásticos. Este PE tem apenas grupos terminais metil e possui a maior densidade obtida para um PE de 0,98 g/cm³ (MANRICH, 2005; PIRINGER; BANER, 2000; SPERLING, 2006).

O PE é um termoplástico alifático, de caráter parafínico, que amolece a temperaturas entre 80-130°C, possui boa estabilidade química, baixa absorção de água, baixa adesão de tintas e baixo coeficiente de atrito. As propriedades mecânicas são dependentes da massa molar e do grau de ramificação das cadeias poliméricas. PE pode ser facilmente selado a quente, é resistente e tem alta elasticidade. Há boas propriedades de resistência ao frio e é uma boa barreira de vapor de água. No entanto, o PEBD tem baixa barreira propriedades para gases, aromas e gorduras. Com o aumento da densidade, todas as propriedades de barreira aumentam, assim como a rigidez, dureza e resistência mecânica, como resultado da maior cristalinidade. Ao mesmo tempo, há uma diminuição na transparência, na resistência ao impacto, tenacidade, resistência a fissuramento sob tensão (*stress cracking*) e na resistência a baixas temperaturas (MANRICH, 2005; PIRINGER; BANER, 2000; SPERLING, 2006).

O polímero tem uma baixa densidade de energia coesiva (o parâmetro de solubilidade é de cerca de 16,1 MPa^{1/2}) e espera-se que seja resistente a solventes com um parâmetro de solubilidade superior a 18,5 MPa^{1/2}. Solventes e líquidos que apresentem parâmetros de solubilidade semelhantes ao PEBD e de baixa massa molar irão causar inchamento do polímero, principalmente em polímeros de baixa densidade. O PEBD tem uma permeabilidade a gás na gama normalmente esperada para borracha. O PEAD tem uma permeabilidade de cerca de um quinto do PEBD, devido à maior cristalinidade do PEAD, que impede o transporte de gases por meio do plástico (PIRINGER; BANER, 2000; MANRICH, 2005; SPERLING, 2006).

O processamento do PE é normalmente realizado a temperaturas entre 150 e 210 °C. No entanto, temperaturas até 300 °C podem ser alcançadas durante o revestimento de papéis. O PE é estável a estas altas temperaturas sob atmosferas inertes e, quando é processado nestas condições, a concentração de oxigênio dentro e em volta do plástico deve ser mantida tão baixa quanto possível, para se evitar reações de termooxidação do polímero.

A estabilidade química do PE é comparável à parafina, não sendo afetado por ácidos minerais e álcalis (MANRICH, 2005; PIRINGER; BANER, 2000; SPERLING, 2006). O ácido nítrico oxida o PE e os halogênios reagem com ele por mecanismos de substituição. Por cloração na presença de dióxido de enxofre, são incorporados grupos cloro e cloreto de sulfonila, onde se pode obter um polímero elastomérico. A oxidação do polietileno (reação com oxigênio), que leva a alterações estruturais, pode ocorrer numa ampla faixa de temperaturas, desde altas temperaturas como 300 °C até mais baixas 50 °C. Sob a influência da luz ultravioleta, a reação pode ocorrer à temperatura ambiente de oxidação, por isso é materiais sensíveis à luz solar, perdendo resistência mecânica por fotodegradação (DE PAOLI, 2008; MANRICH, 2005; PIRINGER; BANER, 2000; SPERLING, 2006).

Para se obter uma adesão suficiente das tintas de impressão nas superfícies de polietileno, deve ocorrer a oxidação da superfície. Isto pode ser realizado com chama ou por tratamento corona. Significativos odores podem ser produzidos como resultado do processo de oxidação. Em particular, cetonas e aldeídos insaturados estão implicados nestes odores desagradáveis (MANRICH, 2005; PIRINGER; BANER, 2000; SPERLING, 2006).

O PEBD é usado principalmente na forma de filmes sobre espessuras variando de 15 a 250 µm. Produtos coextrudados, laminados, películas retráteis, filmes para a indústria da construção e para fins agrícolas, sacos de compras, sacos de lixo e filmes domésticos são todos feitos de PEBD (MANRICH, 2005; PIRINGER; BANER, 2000; SPERLING, 2006). O revestimento de cartões e papel com PEBD utilizando um processo de extrusão torna a embalagem (cartões de leite e sacos de papel) estanque à água e seláveis a quente. Filmes de PET, PP, poliamidas (PA) e outros substratos de plástico são revestidos por extrusão com PE e, assim, são convertidas em embalagens de água, gás, substâncias aromáticas, de envase a quente e asséptica (MANRICH, 2005; PIRINGER; BANER, 2000; SPERLING, 2006).

Os recipientes soprados de PEBD são utilizados como embalagens nas indústrias farmacêuticas e cosméticas, bem como para alimentos, brinquedos e agentes de limpeza. O PEBD moldado por injeção é usado para fazer baldes e vários recipientes domésticos e de cozinha (MANRICH, 2005; PIRINGER; BANER, 2000; SPERLING, 2006).

A área de aplicação mais importante de PEAD é a produção de recipientes e artigos moldados por injeção. Garrafas para detergentes, latas de gasolina e tanques de óleo de aquecimento são alguns exemplos. O uso mais comum de PEAD para artigos moldados por injeção é para a produção de recipientes de armazenamento e distribuição, como baldes e caixas de garrafa. No entanto, o processamento em filmes e tubos tornou-se cada vez mais comum. Filmes feitos de PEAD possuem alta resistência à gordura (como invólucros para carne) e têm melhores propriedades de barreira a aromas em comparação com polietilenos de menores densidades (MANRICH, 2005; PIRINGER; BANER, 2000; SPERLING, 2006).

Copolímeros de PE com acetato de vinila, éster de ácido acrílico e ácido metacrílico aumentam a capacidade de selagem a quente, a adesão a outros materiais e a resistência à vedação; aumentam a resistência a baixas temperaturas e a transparência do polímero. EVA na forma de filmes retráteis é bem adequada para embalagens de carne devido às suas permeabilidades relativamente elevadas de gás (MANRICH, 2005; PIRINGER; BANER, 2000; SPERLING, 2006).

Copolímeros de EVA são utilizados como selantes. Com teores de acetato de vinila variando entre 15 e 40%, estes copolímeros são particularmente aplicáveis para a produção de selados a quente (*hot melt*) devido à sua boa compatibilidade com cargas e outros plásticos. O copolímero de etileno e álcool vinílico (EVOH) é um plástico com excepcionais propriedades de barreira, muito utilizado em produtos multicamadas e coextrudados. É sintetizado por meio de saponificação do EVA (MANRICH, 2005; PIRINGER; BANER, 2000; SPERLING, 2006).

Polipropileno

O polipropileno (PP) é composto por cadeias de hidrocarbonetos lineares e, portanto, suas propriedades se assemelham bastante às do polietileno (PE). As propriedades do PP isotático são particularmente úteis. A estéril regularidade da construção da cadeia da macromolécula e a alta cristalinidade associada conferem ao PP suas características diferenciadas. O PP produzido comercialmente em larga escala tem até 95% de natureza isotática (MANRICH, 2005; PIRINGER; BANER, 2000; SPERLING, 2006).

O polipropileno homopolímero é um dos termoplásticos mais leves, com uma densidade que varia de 0,90 a 0,91 g/cm³. O PP isotático puro tem uma temperatura de fusão de 176 °C. Em geral, a temperatura de fusão dos materiais comerciais é de cerca de 160 e 170 °C com o início da fusão em torno de 140 °C, que é muito maior do que o PE. A compatibilidade química do PP é semelhante à do PEAD. O PP

pode ser inchado por compostos aromáticos e hidrocarbonetos clorados e dissolvidos neles a temperaturas mais elevadas. Os átomos de carbono terciários reduzem a inércia química do PP e o tornam acima de tudo mais sensível à oxidação se comparado ao PE. Esta sensibilidade à oxidação deve ser compensada pela adição de antioxidantes. O PP possui boas propriedades de barreira ao vapor de água e resistência a gorduras. Filmes de PP normais levam a embalagens de alimentos limitadas (por exemplo, embalagem de pão) devido à sua baixa resistência a baixas temperaturas (MANRICH, 2005; PIRINGER; BANER, 2000; SPERLING, 2006).

As misturas de copolímeros com etileno são utilizadas para melhorar a resistência a baixas temperaturas e à capacidade de vedação a quente. A distribuição estatística das unidades de monômero conduz a uma diminuição significativa no grau de cristalização com pequenas quantidades de etileno (4 a 15%). Estes produtos resultam em melhor resistência mecânica e transparência. O intervalo de fusão é também mais largo e começa a uma temperatura mais baixa (MANRICH, 2005; PIRINGER; BANER, 2000; SPERLING, 2006).

A grande disponibilidade de agentes nucleantes à base de sorbitol permite a fabricação de produtos transparentes em PP, com transparências entre 89 (homopolímero) e 96% (copolímeros aleatórios metacênicos). O PP é um excelente material para processos de injeção e extrusão. Os recipientes de embalagem, em particular garrafas, fabricados utilizando estes processos devem ser mencionados. Os frascos de PP mantêm bem a sua forma a altas temperaturas, o que lhes permite ser envasados a quente. As propriedades melhoradas são obtidas utilizando-se copolímeros com etileno como mencionado anteriormente. Os recipientes moldados por injeção são utilizados para alimentos congelados e sorvete. Além disso, recipientes esterilizáveis a vapor e pratos podem ser produzidos para aquecimento em microondas. Novos desenvolvimentos de embalagens de PP são garrafas de multicamadas e latas com camadas de barreira internas que podem ser enchidas a quente ou esterilizadas numa autoclave bem como diretamente esterilizadas a vapor (MANRICH, 2005; PIRINGER; BANER, 2000; SPERLING, 2006).

As embalagens de PP podem ser envasadas com líquidos tensoativos por causa de sua boa resistência ao fissuramento sob tensão (*stress cracking*). Mais de 40% do PP produzido na Europa é usado na fabricação de filmes. Os copolímeros aleatórios com etileno são superiores em termos de tenacidade, transparência, características de encolhimento e selagem. Estes filmes apresentam baixa rigidez, resistência e dureza, com espessura entre as 12 e 125 µm (MANRICH, 2005; PIRINGER; BANER, 2000; SPERLING, 2006).

A partir de estiramento, geralmente biaxialmente, obtém-se filmes de PP orientados. A orientação pode ser usada para melhorar as propriedades como resistência mecânica, resistência a baixas temperaturas (até - 50 ° C) e resistência à distorção ao calor (HDT). O polipropileno biorientado (BOPP) é usado para a embalagem de produtos de confeitoraria, produtos de panificação, produtos de lanche, massas, produtos de batata e frutas secas. Além disso, filmes de BOPP desempenham um papel importante em embalagens de cigarros, bem como para embalagens de cosméticos e fármacos (MANRICH, 2005; PIRINGER; BANER, 2000; SPERLING, 2006).

As características de encolhimento do PP são muito aumentadas por estiramento biaxial. Depois de envolver um produto, a película encolhe de volta ao seu estado não-orientado quando se aquece o material próximo da temperatura de fusão. A desvantagem da orientação é que ela não é particularmente adequada para vedação por calor. Para superar esta desvantagem, o BOPP é revestido com uma camada termo selável com uma temperatura de fusão baixa. Por coextrusão de uma camada central de PP homopolímero, juntamente com duas camadas seláveis a quente e subsequentemente esticá-la, a espessura das camadas de selagem a quente pode ser reduzida para 1 µm (MANRICH, 2005; PIRINGER; BANER, 2000; SPERLING, 2006).

Para a embalagem de alimentos sensíveis, os filmes de PP são revestidos com policloreto de vinilideno, poliacetato de vinila, copolímeros de EVA, poliacrilatos, copolímeros de estireno-butadieno, PEVD,

poli-1-buteno ou copolímeros aleatórios de propileno com etileno e 1-buteno. Com estes vários de revestimentos, o PP recentemente substituiu acentuadamente o uso de celulose regenerada (celofane), o líder de mercado anterior nessa área. Outro material que tem se ampliado o uso são os copolímeros em bloco de polietileno com polipropileno, que são utilizados devido à sua elevada flexibilidade a baixas temperaturas (MANRICH, 2005; PIRINGER; BANER, 2000; SPERLING, 2006).

Poliestireno

O poliestireno (PS) tem sido produzido comercialmente desde 1930. Como um termoplástico pode ser processado entre temperaturas de 150 a 300 °C, sendo que a temperaturas mais elevadas ocorre a despolimerização. Os produtos formados a partir de PS são rígidos e transparentes, com alto brilho e resistência a muitos produtos químicos. Suas desvantagens são a sua fragilidade e sensibilidade ao fissuramento sob tensão (MANRICH, 2005; PIRINGER; BANER, 2000; SPERLING, 2006). Devido à sua elevada permeabilidade a gases e vapores, é utilizado principalmente como material para vida de prateleira curta, geralmente refrigerada e não tendo um teor de gordura muito alto, como leite fermentado, iogurte, sorvete e queijo fresco. O PS também é usado como divisor ou organizador para frutas, ovos, produtos de padaria e doces. Nos últimos anos o PS tem sido cada vez mais substituído em muitas áreas de aplicação pelo PP, que é mais barato (MANRICH, 2005; PIRINGER; BANER, 2000; SPERLING, 2006).

O estireno pode ser copolimerizado com muitos monômeros para se obter materiais de embalagens de alimentos. Um exemplo, através da polimerização de uma solução de borracha butadieno em estireno, obtém-se o polímero SB (estireno-butadieno). SB forma um sistema bifásico em que o estireno é a fase contínua. O polímero SB, por causa de suas propriedades, é também conhecido como PS resistente ao impacto ou de alto impacto (HIPS) (MANRICH, 2005; PIRINGER; BANER, 2000; SPERLING, 2006).

Quando a fase contínua é formada por um copolímero de estireno e acrilonitrila, obtém-se então um material conhecido como acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS). A parte de acrilonitrila melhora a resistência à tração do polímero. Embora a absorção de vapor de água pelo PS seja muito baixa, não pode suportar água de ebulição, pois sua T_g é em torno de 100°C, amolecendo e deformando a partir desta temperatura. O PS é solúvel em hidrocarbonetos aromáticos e compostos halogenados, bem como éteres, ésteres e cetonas. Mesmo que muitas substâncias individuais não ataquem o PS, podem-se observar efeitos sinérgicos óbvios com relação às interações. Óleos essenciais, vários cosméticos e preparações médicas atacam o PS e levam ao fissuramento sob tensão (*stress cracking*) entre outros problemas. O PS é resistente a soluções salinas, bases e soluções ácidas diluídas. Os ácidos oxidantes provocam a degradação do PS. Na presença de oxigênio, a luz UV leva ao amarelecimento e à fragilidade. A estabilidade química de PS é, no seu todo, inferior aos polietilenos (PE) (DE PAOLI, 2008; MANRICH, 2005; PIRINGER; BANER, 2000; SPERLING, 2006).

Embalagens para alimentos e produtos farmacêuticos, bem como eletrodomésticos e recipientes como copos e pratos descartáveis são todos feitos de PS e HIPS. Os filmes de PS orientados são utilizados para embalar produtos lácteos e cigarros. A baixa condutividade térmica e a elevada resistência ao impacto a baixas temperaturas são propriedades vantajosas para a utilização de PS como material de embalagem para congelamento (MANRICH, 2005; PIRINGER; BANER, 2000; SPERLING, 2006).

Os copolímeros de SAN possuem melhores propriedades mecânicas e melhor resistência aos óleos e compostos aromáticos do que o PS. Copolímeros com frações de acrilonitrila de 20 a 35% encontram usos como pratos domésticos e de acampamento. Os copolímeros com maior teor de acrilonitrila (> 60%) ganharam particular importância como plásticos de barreira. Com uma fração de acrilonitrila crescente, a permeabilidade do gás diminui acentuadamente (MANRICH, 2005; PIRINGER; BANER, 2000; SPERLING, 2006).

Os copolímeros com ésteres de ácido metacrílico são também utilizados nas embalagens. A descoberta do plástico a granel foi possível graças ao desenvolvimento de polímeros ABS. Esta mistura de co-

polímeros leva a uma combinação de propriedades tecnologicamente importantes que têm permitido sua utilização para diversas aplicações.

A fase contínua no polímero ABS é responsável pela maioria de suas propriedades químicas. Devido à presença apenas de ligação C-C na cadeia polimérica, não podem ocorrer reações hidrolíticas (MANRICH, 2005; PIRINGER; BANER, 2000; SPERLING, 2006). Os polímeros ABS são em geral resistentes a soluções aquosas salinas, básicas ou ácidas e não são dissolvidos por hidrocarbonetos parafínicos. Dependendo-se do tipo e quantidade da fase de borracha (butadieno), pode ocorrer um ganho de massa devido à absorção de hidrocarbonetos. O copolímero é também resistente à gordura e vários cremes cosméticos. Isto resulta do aumento da polaridade devido à acrilonitrila. Hidrocarbonetos halogenados, aromáticos, ésteres e cetonas, no entanto, dissolvem a fase SAN. As substâncias oxidantes, em particular os ácidos, destroem a cadeia polimérica. A boa resistência a baixas temperaturas deste material ($a - 40^{\circ}\text{C}$) merece uma menção (MANRICH, 2005; PIRINGER; BANER, 2000; SPERLING, 2006).

Finalmente, os homopolímeros de estireno com a adição de aproximadamente 6 % de um hidrocarboneto de baixa massa molar, por exemplo, o pentano, são os materiais de partida mais importantes para a fabricação de espumas rígidas PS (isopor), também conhecidos como poliestirenos expandidos (EPSSs) (MANRICH, 2005; PIRINGER; BANER, 2000; SPERLING, 2006).

Policloreto de vinila (PVC)

A capacidade de polimerizar o cloreto de vinila foi observada pela primeira vez há mais de 150 anos. O policloreto de vinila (PVC) tem sido industrialmente fabricado desde aproximadamente 1930. Mesmo que o PVC puro seja bastante instável, ele é classificado em segundo lugar após o PE para a produção de plásticos a granel. As múltiplas aplicações do PVC são tornadas possíveis pela descoberta de estabilizadores eficazes e outros aditivos para o polímero, sendo um dos polímeros utilizados desde formulações rígidas a até filmes altamente flexíveis e estiráveis (MANRICH, 2005; PIRINGER; BANER, 2000; RODOLFO JR et al., 2006; SPERLING, 2006).

No início da década de 1970, os números de produção anual de PVC e PE eram bastante semelhantes. No entanto, desde 1971, graves problemas de saúde e complicações foram observados em pessoas expostas ao cloreto de vinila no ar. A formação de angiosarcomas de fígado em trabalhadores da indústria de PVC marcou um ponto de mudança na sua produção. A concentração residual do monômero de cloreto de vinila no PVC que era aproximadamente 30 a 400 ppm (mg / kg) na década de 1960, foi reduzida para 2-5 ppm em 1976 e atualmente os níveis estão bem abaixo de 1 ppm (MANRICH, 2005; PIRINGER; BANER, 2000; RODOLFO JR et al., 2006; SPERLING, 2006). O esforço tecnológico adicional necessário para remover o monômero residual restante e a rejeição crescente dos consumidores por este plástico levaram a uma diminuição relativa no uso de PVC em comparação com PE. Esta diminuição tem sido particularmente perceptível para a embalagem de alimentos. Além disso, o PVC pode ser substituído por PP em várias aplicações. No entanto, o PVC ainda hoje mantém uma posição de liderança entre os plásticos a granel por causa de seu preço baixo e numerosas possibilidades de aplicação (MANRICH, 2005; PIRINGER; BANER, 2000; RODOLFO JR et al., 2006; SPERLING, 2006).

O PVC é resistente a substâncias não polares (hidrocarbonetos) e fortemente polares (água, ácido inorgânico). Os compostos de polaridade média tais como ciclo-hexanona, dimetilformamida, acetona, hidrocarbonetos clorados, tetra-hidrofurano e fenol, ou incham o PVC ou dissolvem-no. Este comportamento pode ser facilmente atribuído à estrutura ligeiramente polar da macromolécula de PVC (MANRICH, 2005; PIRINGER; BANER, 2000; RODOLFO JR et al., 2006; SPERLING, 2006).

Quando o PVC é pirolisado, o principal produto de decomposição é o ácido clorídrico, juntamente com pequenas quantidades de produtos secundários de hidrocarbonetos saturados e insaturados. O PVC é facilmente degradado através do efeito do calor, luz e energia mecânica. A fim de melhorar a baixa estabi-

lidade deste plástico, uma série de aditivos é incorporada na massa fundida de PVC. Os aditivos mais importantes para o processamento de PVC são os plastificantes, que podem ser incorporados a temperaturas elevadas para dar as misturas estáveis à temperatura ambiente (MANRICH, 2005; PIRINGER; BANER, 2000; RODOLFO JR et al., 2006; SPERLING, 2006).

Devido às suas boas propriedades, o PVC tem um espectro enorme de aplicações. Os recipientes moldados por sopro para a embalagem de produtos líquidos (bebidas, óleos comestíveis, detergentes, cosméticos e produtos farmacêuticos) recebem uma consideração especial, assim como os pratos para alimentos gordurosos. Também tem sido utilizado filme de PVC para embalagens de carne fresca. As críticas de grupos de consumidores com relação ao uso do PVC têm crescido, principalmente devido ao ácido clorídrico liberado durante a queima e por causa da migração do plastificante de filmes de PVC flexíveis. Os filmes de PVC flexível também podem ser substituídos por outros sistemas à base de poliolefinas (PE e PP) (ARVANITOYANNIS; KOTSANOPoulos, 2014; MANRICH, 2005; PIRINGER; BANER, 2000; RODOLFO JR et al., 2006; SPERLING, 2006).

Poliamidas (PA)

A produção de grande variedade de poliamidas (comumente conhecidas por náilon) ocorre pela policondensação de ácidos amino carboxílicos (ou seus derivados funcionais, por exemplo, as lactamas) e de diaminas e ácidos dicarboxílicos (MANRICH, 2005; PIRINGER; BANER, 2000; SPERLING, 2006).

As poliamidas PA 6, PA 12, PA 6/66, PA 6/12 e PA 11 têm toda uma importância particular na área de embalagens de alimentos. Devido à natureza polar forte do grupo amida CONH, ligações de hidrogênio são formadas entre macromoléculas vizinhas. Como resultado, as PAs são rígidas, resistentes à temperatura e alguns tipos são altamente cristalinas. Quanto mais curto o segmento entre os grupos amida, mais água os grupos polares podem absorver. A absorção de água aumenta a resistência e, ao mesmo tempo, diminui a rigidez das poliamidas. As amostras condicionadas com a umidade do ar não correm o risco de fissuramento sob tensão (*stress cracking*). Com a exceção dos hidrocarbonetos clorados, as poliamidas são resistentes à maioria dos solventes, gorduras, óleos, álcalis e ácidos. Podem ser dissolvidas em ácido sulfúrico concentrado, ácido fórmico, fenol e m-cresol (MANRICH, 2005; PIRINGER; BANER, 2000; SPERLING, 2006).

Embora as PAs tenham boas propriedades de barreira aos gases e aromas, as propriedades de barreira contra a água são muito baixas. Os pontos de fusão variam entre 175 e 255 °C. PA é também aplicável para utilização a temperaturas baixas que variam de -50 °C a -70 °C. A aplicação principal deste plástico relativamente caro na área de embalagem é em laminados coextrudados. As suas boas propriedades de barreira são melhoradas combinando-as com PE, que tem boas propriedades de barreira ao vapor de água e de selagem a quente. Laminados termoformáveis são utilizados para produtos cárneos, peixes e queijos embalados a vácuo ou com gás inerte. O estiramento biaxial de PA (OPA) melhora a sua rigidez e conduz à sua utilização como filme de suporte juntamente com uma camada selável a quente em laminados. As embalagens de vácuo e gás inerte de café, leite em pó e produtos à base de carne, são alguns dos muitos exemplos de tais aplicações. Estes laminados de PA também são usados nos sacos internos para embalagens de líquido tipo “saco-em-caixa” (*bag-in-box*) (MANRICH, 2005; PIRINGER; BANER, 2000; SPERLING, 2006).

2.3. Classificação de embalagens plásticas de acordo com seu processo de fabricação

Os processos de transformação de plásticos possibilitam obter embalagens com diferentes geometrias, com propriedades diferenciadas, garantindo resistência mecânica, propriedades de barreira e embalagens mais leves que outras classes de materiais, devido à baixa densidade dos plásticos comparando-se

com vidros e metais. Isoladamente ou em conjunto com outros materiais, as embalagens plásticas têm ampliado seu uso com o tempo, substituindo outras classes de materiais, proporcionando redução de peso final de produtos, simplificando a logística e aumentando a segurança dos alimentos. Os principais processos de transformação de termoplásticos utilizados na fabricação de embalagem são a injeção, o sopro, a termoformagem a vácuo e a extrusão, muito importante para as embalagens flexíveis (GILES JR et al., 2005; HAN, 2007; MANRICH, 2005). A seguir descrevem-se os principais tipos de embalagens plásticas.

Embalagens plásticas injetadas

São embalagens confeccionadas com materiais termoplásticos, fabricadas pelo processo de injeção de plásticos. A injeção é um processo cíclico, em que o material plástico é alimentado no funil de alimentação, funde na unidade injeção e é injetado líquido em uma cavidade do molde no formato da embalagem, sendo resfriado e solidificado. Após resfriada, a peça é retirada da injetora, iniciando-se um novo ciclo de fabricação. São obtidas diversas geometrias de embalagens por injeção, como potes de sorvete, potes de produtos lácteos (queijos, etc.), copos plásticos para alimentos pastosos, bandejas para alimentos, etc. (MANRICH, 2005).

Embalagens plásticas sopradas

São embalagens confeccionadas em vários tipos de polímeros termoplásticos, como PEAD, PP, PET, etc. O material plástico em formato cilíndrico é amolecido e soprado em um molde com o formato da garrafa, por exemplo. O processo de fabricação pode ser o de extrusão/sopro, principalmente utilizados para polietilenos e polipropileno, ou o processo de injeção/sopro, muito utilizado na fabricação de garrafas PET (MANRICH, 2005). São embalagens aplicadas principalmente no envase de alimentos líquidos, tais como lácteos, bebidas gaseificadas, água mineral, etc. (MANRICH, 2005).

Embalagens plásticas termoformadas a vácuo

A partir de lâminas extrudadas de termoplásticos como PS, ABS, PET, etc., utiliza-se a termoformagem a vácuo para moldar a lâmina no formato final de embalagem, aquecendo-se a lâmina até seu amolecimento e fazendo-se vácuo para esta se adequar ao formato do molde. São utilizadas estas embalagens em caixas de ovos, recipientes para frutas, hortaliças, bandejas de alimentos, potes de margarina, etc. (MANRICH, 2005).

Embalagens plásticas flexíveis

Uma das classes de embalagens é a de flexíveis, confeccionadas com filmes plásticos de espessura em geral na faixa de dezenas de micrômetros até 250 µm. No Brasil, a Associação Brasileira da Indústria de Embalagens Plásticas Flexíveis (ABIEF), fundada em 1977, representa o setor e fomenta o mercado brasileiro de embalagens plásticas flexíveis (mais informações em <http://www.abief.com.br/>).

As embalagens flexíveis podem também apresentar outros materiais para garantir resistência mecânica e propriedades de barreira, como o alumínio. Para se obter este tipo de embalagem o processo de transformação dos plásticos é a extrusão. Na extrusão, o processamento do plástico é contínuo, alimentando-se a matéria-prima sólida no funil de alimentação da extrusora, que é aquecida e fundida em seu barril, sendo conduzida por uma rosca até a matriz de filmes planos ou tubulares para moldagem do produto final (GILES JR et al., 2005; HAN, 2007; MANRICH, 2005). A seguir, foram descritos os principais tipos de embalagens flexíveis encontradas no mercado.

Embalagens monocamada

São embalagens plásticas feitas de somente um material, obtidas por extrusão de filmes tubulares ou de filmes planos. Os plásticos mais utilizados para embalagens monocamada são os polietilenos (PEAD, PEBD e PEBDL) e o polipropileno. São aplicados em alimentos como massas, pães, biscoitos, cereais, *snacks*, frutas, hortaliças, farinhas, leite, azeitonas, etc. (GILES JR et al., 2005; HAN, 2007; MANRICH, 2005).

Embalagens coextrudadas

São embalagens multicamadas em que estão presentes dois ou mais plásticos diferentes para cada camada (em geral até sete camadas). Cada tipo de plástico é processado em uma extrusora diferente e são unidos no processo em uma matriz de coextrusão. São comuns filmes coextrudados com camadas de polietileno de baixa densidade, EVOH e poliamida, em que cada plástico tem uma função diferente: o polietileno tem baixa absorção de água; o EVOH tem alta barreira a gases; e a poliamida fornece maior resistência mecânica à embalagem coextrudada. São aplicadas em alimentos, como biscoitos, frios, embutidos, carnes, congelados no intuito de aumentar a vida de prateleira comparando-se com embalagens monocamadas (GILES JR et al., 2005; HAN, 2007; MANRICH, 2005).

Embalagens laminadas

São embalagens multicamadas, compostas de dois ou mais materiais unidos por um adesivo pelo processo de laminação. Um exemplo são embalagens laminadas com polietileno de baixa densidade e alumínio, unidos por adesivo. São utilizados em alimentos que requerem embalagens com maior desempenho de permeabilidade, aplicação de atmosfera modificada ou de vácuo na embalagem e também proteção à radiação ultravioleta (UV), como massas, frios, cafés, snacks, embutidos, etc. Um caso especial de embalagens laminadas são as embalagens cartonadas, em que podem se encontrar laminados de plásticos com papelão, assim como, as embalagens laminadas de papelão, alumínio e plástico, muito utilizadas em embalagens longa vida de leite, sucos, ervilhas, milho, molhos de tomate, leite condensado, etc. (GILES JR et al., 2005; HAN, 2007; MANRICH, 2005).

Embalagens especiais

São embalagens técnicas em geral feitas em PEBD, PEAD ou PP nas quais as embalagens têm fechos especiais como adesivos ou herméticos, garantindo abertura e fechamento da embalagem. São utilizadas em cereais matinais, cafés, embalagens individualizadas de alimentos que necessitem de fechos (GILES JR et al., 2005; HAN, 2007; MANRICH, 2005; PIRINGER; BANER, 2000).

Filmes estiráveis (*stretch*)

Os filmes plásticos estiráveis (*stretch*) são feitos de PVC ou de polietileno e têm a função de proteger alimentos que são comercializados a granel e são fracionados para venda (com ou sem a presença de bandejas de poliestireno expandido), como frutas, hortaliças, frios, embutidos, carnes, etc. Também são utilizados em aplicações domésticas na proteção de alimentos (GILES JR et al., 2005; HAN, 2007; MANRICH, 2005; PIRINGER; BANER, 2000; RODOLFO JR et al., 2006).

Filmes termoencolhíveis (*shrink*)

São filmes confeccionados em polietileno com a propriedade de encolherem (*shrink*) ao serem aquecidos, sendo utilizados principalmente no agrupamento de embalagens de produtos de alimentos, garra-

fas de bebidas. Auxiliam no processo paletização e de logística de grandes quantidades de embalagens, fornecendo uma proteção adicional aos produtos (GILES JR et al., 2005; HAN, 2007; MANRICH, 2005; PIRINGER; BANER, 2000).

Bolsas plásticas que ficam em pé (*stand-up-pouche*)

Uma solução mercadológica utilizando-se embalagens laminadas são as bolsas plásticas que ficam em pé (*stand-up-pouche*). Neste tipo de embalagem, a espessura do laminado é maior do que em embalagens monocamada e em laminados, utilizando-se polímeros mais rígidos, como PET e poliamidas, ou mesmo poliolefinas de maior rigidez, associadas com alumínio para aumentar as propriedades de barreira. Este tipo de embalagem consome menor quantidade de material do que as embalagens plásticas injetadas, as laminadas cartonadas, as latas de aço e embalagens de vidro propiciando reduções de custos com logística (GILES JR et al., 2005; HAN, 2007; MANRICH, 2005; PIRINGER; BANER, 2000).

Embalagens “saco em caixa” (*bag in box*)

São embalagens multicomponentes, geralmente utilizadas para líquidos. A parte interna que contém o líquido é feita de laminado multicamada ou em plástico, como poliamida, por exemplo. E a parte externa é uma caixa de papelão. A embalagem plástica contém uma torneira para a saída do líquido, com um encaixe na embalagem de papelão. A proposta deste tipo de embalagem é a de aumentar os volumes de líquido envazados, reduzindo custos de embalagem, com uma apresentação de produto que possa ir à geladeira para refrigeração, servindo-se a bebida gelada com a torneira. São utilizados para envase de vinhos, sucos, etc. (GILES JR et al., 2005; HAN, 2007; MANRICH, 2005; PIRINGER; BANER, 2000).

2.4. Legislação de embalagens plásticas para alimentos

No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) é o órgão responsável para autorizar embalagens, formulações, substâncias e equipamentos em contatos com alimentos, com informações disponíveis em <http://portal.anvisa.gov.br/embalagens>. Para que um material, aditivo, equipamento ou acessório possam ser utilizados nos processos de fabricação ou em produtos que entram em contato com alimentos e bebidas, é preciso seguir as resoluções (RDC-Resoluções da Diretoria Colegiada) da ANVISA (como se pode observar no exemplo de RDC em ANVISA (2001), que contém as definições para a área de embalagens). Essas resoluções trazem as Listas Positivas, que são relações de substâncias aprovadas para uso na formulação de materiais para contato com alimentos. A utilização de uma substância é considerada segura para a aplicação prevista, desde que se cumpram especificações e restrições estabelecidas nas normas. As Listas Positivas são feitas a partir de estudos toxicológicos, e as restrições estabelecidas surgem após as análises do potencial de migração e da estimativa do risco de exposição do consumidor à ingestão da substância (ARVANITOYANNIS; KOTSANOPoulos, 2014). Novas concepções de embalagens com nanotecnologia (AZEREDO, 2009; BRODY, et al., 2008) e embalagens antimicrobianas, por exemplo, com nanopartículas de prata (BECARO et al., 2015; SIQUEIRA, et al., 2014), estão surgindo no mercado e precisam de avaliação de desempenho frente as legislações (ARVANITOYANNIS; KOTSA-NOPOULOS, 2014).

Quando uma substância não está incluída em uma Lista Positiva, ela não pode ser usada em materiais para contato com alimentos. As especificações e restrições definem limites de composição, critérios de pureza, restrições de uso e limite de migração específica dos componentes de uma formulação de materiais (ARVANITOYANNIS; KOTSANOPoulos, 2014). Caso as substâncias a serem adicionadas a um plástico de embalagem ainda não se encontrem na Lista Positiva, como plastificantes, antioxidantes, colorantes, nanopartículas, novas cargas minerais, etc., elas devem ser testadas, avaliadas e aprovadas, segundo os requisitos da ANVISA, para demonstrarem seu desempenho e segurança coma relação ao uso em embalagens (ARVANITOYANNIS; KOTSANOPoulos, 2014; AZEREDO, 2009; RODOLFO JR et al., 2006).

Referências

- ABIPLAST. Perfil 2016 - Indústria Brasileira de Transformação e Reciclagem de Material Plástico.** São Paulo: ABIPLAST, 2017. 43p. Disponível em: < http://file.abiplast.org.br/file/download/2017/Perfil_2016_Abiplast_web.pdf>. Acesso em: 21 jun. 2017.
- ANVISA. Resolução de Diretoria Colegiada - RDC nº 91, de 11 de maio de 2001.** Brasília: ANVISA, 2001. 6p. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2718376/%281%29RDC_91_2001_COMP.pdf/fb132262-e0a1-4a05-8ff7-bc9334c18ad3>. Acesso em: 21 jun. 2017.
- ARVANITOYANNIS, I. S.; KOTSANOPoulos, K. V.** Migration Phenomenon in Food Packaging. Food–Package Interactions, Mechanisms, Types of Migrants, Testing and Relative Legislation—A Review, **Food and Bioprocess Technology**, v. 7, n. 1, p. 21-36, 2014.
- AZEREDO, H. M. C.** Nanocomposites for food packaging applications. **Food Research International**. v. 42, n. 9, p. 1240-1253, 2009.
- BECARO, A. A.; PUTI, F. C.; CORREA, D. S.; PARIS, E. C.; MARCONCINI, J. M.; FERREIRA, M. D.** Polyethylene films containing silver nanoparticles for applications in food packaging: characterization of physico-chemical and anti-microbial properties. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 15, n. 3, p. 2148-2156, 2015.
- BRODY, A. L.; BUGUSU, B.; HAN, J. H.; SAND, C. L.; MCHUGH, T. H.** Innovative Food Packaging Solutions. **Journal of Food Science**, v. 73, n. 8, p. R107-R116, 2008.
- DE PAOLI, M. A.** **Degradação e Estabilização de Polímeros.** Chemkeys, 2008. 228 p.
- FINK, J. K.** **Reactive Polymers Fundamentals and Applications – A Concise Guide to Industrial Polymers.** Norwich: William Andrew Publishing, 2005. 809 p.
- FIPE. Setor de Transformados de Plásticos: Caracterização, Relevância, e Sugestões de Medidas de Política Produtiva para Estimular a Competitividade.** São Paulo: FIPE. 2008. 45p. Disponível em: <http://www.abief.com.br/arquivos/transformados_plasticos.zip>. Acesso em: 21 jun. 2017.
- GILES JR., H. H.; WAGNER, Jr., J.R.; MOUNT III, E. M.** **Extrusion: The Definitive Processing Guide and Handbook.** 1st ed. Norwich: William Andrew Inc., 2005. 560 p.
- HAN, C. D.** **Rheology and Processing of Polymeric Materials Volume 2 Polymer Processing.** 1st ed. New York: Oxford University Press, 2007. 598 p.
- KADER, A. A.; ROLLE, R. S.** **The Role of Post-Harvest Management in assuring the quality and safety of horticultural produce.** Rome: FAO Agricultural Services Bulletin 152. 2004. 58p.
- MANRICH, S.** **Processamento de Termoplásticos.** 1^a ed. São Paulo: Artliber, 2005. 429p.
- PIRINGER, O. G.; BANER, A.L.** **Plastic Packaging Materiasl for Food. Barrier, Mass Transport and Legislation.** 1st ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2000. 596p.
- RODOLFO JR., A.; NUNES, L. R. ; ORMANJI, W.; HAGE JR., E.; AGNELLI, J. A. M.; PESSAN, L. A.** **Tecnologia do PVC.** 2^a ed. São Paulo: ProEditores Associado Ltda./Braskem. 2006. 449p.
- SIQUEIRA, M. C.; COELHO, G. F.; DE MOURA, MARCIA R.; BRESOLIN, J. D.; HUBINGER, S. Z.** MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C. Evaluation of Antimicrobial Activity of Silver Nanoparticles for Carboxymethylcellulose Film Applications in Food Packaging, **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 14, n. 7, p. 5512-5517, 2014.
- SPERLING, L.H.** **Introduction to Physical Polymer Science.** 4th ed. N. Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2006. 866p.

Capítulo 2

Embalagens utilizadas para frutas e hortaliças minimamente processadas

Lucimeire Pilon

1. Introdução

A embalagem tem como funções primárias conter, proteger e vender o produto nela acondicionado, preservando ao máximo sua qualidade e criando condições que minimizem alterações químicas, bioquímicas e microbiológicas que causam sua degradação (SARANTÓPOULOS; MORAES, 2009). Outro aspecto importante é a conveniência. A indústria de embalagens teve que reagir às mudanças no estilo de vida das sociedades industrializadas modernas, cedendo à demanda por maior conveniência dos produtos (ROBERTSON, 2012).

As soluções inovadoras na tecnologia de embalagens, bem como as melhorias na cadeia do frio e na tecnologia de processamento, certamente são os fatores que tornam possível a revolução no volume de vendas de frutas e hortaliças minimamente processadas nos últimos tempos (GORNY, 1997; ZHUANG, 2011).

As frutas e hortaliças minimamente processadas são submetidas, frequentemente, a estresses mecânicos, tanto durante o processamento quanto na distribuição, que causam injúrias levando a mais rápida perda de qualidade (BRECHT, 1995). A sua degradação implica nas perdas de umidade, alteração microbiana e fisiológica dos tecidos. Dessa forma, a escolha do material apropriado da embalagem é de extrema importância para assegurar maior vida útil desses produtos.

Os materiais para embalagem de frutas e hortaliças minimamente processadas devem ter alta permeabilidade a gases e etileno ou conter absorvedores de gás para controlar a respiração e produção de etileno. É necessário que o filme selecionado seja de três a seis vezes mais permeável ao CO₂ do que ao O₂. As microperfurações dos filmes podem ser uma alternativa para promover os níveis adequados de CO₂ e O₂ na embalagem e prolongar a vida útil do produto (CANER, 2012; CLIFF et al., 2010; KARTAL; ADAY).

A composição gasosa é um dos parâmetros mais importantes relacionados à embalagem de produtos frescos, podendo afetar o metabolismo pós-colheita e acelerar a deterioração após o processamento; uma vez que cada fruta e hortaliça necessita de uma específica composição gasosa para estender sua vida útil (ARGENTA et al., 2004). Tem sido amplamente relatado na literatura o uso bem sucedido de embalagens com atmosfera modificada (MAP) para frutas e hortaliças minimamente processadas, contendo baixo teor de oxigênio (O₂) e alto CO₂ e outros gases (CORTELLINO et al., 2015; GONZÁLEZ-AGUILAR; WANG; BUTA, 2000; MARTÍNEZ-ROMERO et al., 2003; PILON et al., 2006; WAGHMARE e ANNAPURE, 2013).

As embalagens com atmosfera modificada têm vantagens em estender a vida útil do produto fresco, preservando as suas propriedades e proporcionando conveniência para o seu uso e distribuição. No entanto, é importante ressaltar que quase todos os sistemas MAP atualmente projetados têm também limitações específicas (ZHANG et al., 2015). Assim, a combinação das embalagens MAP, diferentes filmes, e outros métodos de tratamentos pode aumentar a eficácia em proteger o produto a ser comercializado (FARBER et al., 2003).

2. Métodos para modificação da atmosfera nas embalagens

2.1. Embalagens com atmosfera modificada (MAP)

Entre as mais comuns técnicas utilizadas para estender a vida útil e oferecer segurança aos produtos minimamente processados, estão a manipulação da temperatura e o uso de embalagem com atmosfera modificada (WILEY, 1994).

A embalagem com atmosfera modificada pode estender a vida útil do produto por minimizar as desordens fisiológicas, atividade metabólica e reduzir o crescimento microbiano. Fatores como tipo de filme, espessura, área, peso das frutas e hortaliças minimamente processadas na embalagem, umidade relativa e taxa de respiração influenciam a composição atmosférica em equilíbrio dentro da embalagem (DAVIES, 1995; GARCIA; BARRETT, 2005; GHIDELLI; PÉREZ-GAGO, 2016).

Durante o armazenamento sob atmosfera modificada, os níveis de O₂ geralmente são reduzidos e o de CO₂ aumentado (CHURCH; PARSONS, 1995; KADER; ZAGORY; KERBEL, 1989). Entre as respostas das frutas e hortaliças para o baixo nível de O₂, incluem a redução da respiração e síntese de etileno, degradação da clorofila e parede celular, e redução da oxidação de compostos fenólicos. A indução da fermentação, acúmulo de acetaldeído, etanol e lactato, e reduzida biossíntese de compostos aromáticos também podem ocorrer nessas concentrações (BEAUDRY, 2000; KADER; SALTVEIT, 2003). Para prevenir as condições de anaerobiose na embalagem, algumas pesquisas sugerem a utilização de filmes microporfurados (HOBSON; BURTON, 1989; LEE et al., 1996b). Os filmes microporfurados a laser apresentam alta permeabilidade a gases e capacidade de manutenção da umidade.

É importante determinar previamente a tolerância do produto ao baixo nível de O₂ e alto nível de CO₂, a atmosfera ideal para cada fruta e hortaliça (geralmente são utilizados 3 a 8% de O₂ e 3 a 10% de CO₂) e sua taxa de respiração, lembrando que a concentração gasosa da embalagem depende da temperatura e período de armazenamento (ARGENTA et al., 2004; SALTVEIT, 2003).

A modificação da atmosfera ao redor do produto pode ser conseguida por meio da criação de uma atmosfera modificada ativa na embalagem, ou ser gerada ao longo do tempo pela respiração das frutas e hortaliças na embalagem selada (KADER; WATKINS, 2000). A atmosfera modificada passiva é obtida por meio do controle das trocas gasosas através da própria embalagem. O ambiente atmosférico desejado é atingido por meio da respiração do produto e das trocas gasosas (difusão de O₂ e CO₂) através da embalagem com o meio externo. A atmosfera modificada ativa é obtida por meio da reposição da atmosfera do interior da embalagem por misturas gasosas, em concentração preestabelecida. Promove-se o vácuo moderado na embalagem que contém produto e injeta-se a mistura de gases desejada antes da sua selagem (CHITARRA; CHITARRA, 2005; LEE et al., 1996a).

Uma nova técnica para embalagem de produtos vegetais é a atmosfera modificada ativa não convencional, onde há substituição da pressão parcial do gás atmosférico original com gases nobres (He, Ar ou Xe), óxido nitroso (N₂O), N₂ ou O₂ superatmosférico (ARTÉS et al., 2009; MENG; ZHANG; ADHIKARI, 2012; ZHANG et al., 2016). Tomás-Callejas et al. (2011) relataram que o He e o O₂ superatmosférico contribuíram para a preservação da qualidade de acelga minimamente processada.

2.1.1. Tipos de filmes poliméricos e seleção de embalagens

A escolha apropriada do material da embalagem é um importante aspecto a ser determinado para a aplicação da atmosfera modificada. Os materiais devem ter baixa taxa de transmissão de vapor de água, permeabilidade a gases, resistência mecânica, e boa capacidade de vedação para assegurar a retenção de gás.

As embalagens utilizadas para produtos minimamente processados incluem sacos de filmes flexíveis, bandejas rígidas com tampas de encaixe (PET e PS) ou termosseladas (PET/PE, PVC/PE, PS/PE), bandejas cobertas por filmes termoencolhíveis ou esticáveis e embalagens flow-pack. O filme polimérico mais comumente utilizado é o polipropileno biorientado (BOPP); outros exemplos são polietileno (PE) com diferentes densidades, polipropileno (PP) monocamada ou laminado ao polietileno, cloreto de polivinila (PVC), poliestireno (PS), e copolímeros de etileno e vinil acetato (EVA) (GARCIA; BARRETT, 2005; MANGARAJ; GOSWAMI; MAHAJAN, 2009).

Muitos dos filmes usados para embalagens, isoladamente, não oferecem todas as propriedades mecânicas e de barreira requeridas pelas frutas e hortaliças minimamente processadas (AL-ATI; HOTCHKISS, 2002; ZAGORY, 2000). Sendo assim, muitos desses filmes são combinados por meio de processos como a laminação e coextrusão.

Os materiais de embalagens flexíveis encontrados no mercado brasileiro de produtos minimamente processados foram caracterizados pelo Centro de Tecnologia em Embalagem do Instituto de Tecnologia de Alimentos - CETEA-ITAL, e classificados em cinco categorias, como filmes esticáveis de PVC, filmes de PEBD, filmes de PP, filmes laminados de BOPP/PEBD ou apenas de BOPPcoex seláveis e filmes poliolefínicos termoencolhíveis (SARANTÓPOULOS, 2011).

Na Tabela 1, encontram-se valores de taxa de permeabilidade a gases e ao vapor d'água de diferentes filmes poliméricos, que podem ser selecionados para embalagem de frutas e hortaliças minimamente processadas.

Tabela 1. Características de permeabilidade a gases e vapor d'água por filmes plásticos de possível utilização em embalagem de vegetais minimamente processados.

Tipo de filme	Permeabilidade ^a (x 10 ³)		Transmissão ^b Vapor d'água
	O ₂	CO ₂	
Polietileno de baixa densidade (PEBD)	3,9 – 13,0	7,7 – 77,0	6 – 23,2
Polipropileno (PP)	1,3 – 6,4	7,7 – 21,0	4 – 10,8
Polipropileno biorientado (BOPP)	2,0	8,0	6,7
Policloreto de vinila (PVC)	0,6 – 2,3	4,3 – 8,1	> 8
Poliestireno (PS)	2,0 – 7,7	10,0 – 26,0	108,5 – 155
Copolímeros de etileno e acetato de vinila (EVA)	12,5	50,0	40 – 60

^acm³ m⁻² dia⁻¹ atm⁻¹, (filme de 25 µm de espessura a 22 - 25 °C).

^bg m⁻² dia⁻¹ atm⁻¹ (37,8 °C e 90% UR).

Fonte: Wiley (1994) e Chitarra e Chitarra (2005).

Embora a maioria das embalagens seja desenvolvida a partir de quatro polímeros básicos, PVC, PET, PP e LDPE, para frutas e hortaliças, a indústria de embalagens com atmosfera modificada tem mostrado cada vez mais interesse no desenvolvimento e aplicação de novos filmes. Nos últimos anos, alguns filmes que têm atraído atenção incluem os filmes microperfurados, os biodegradáveis e os nanoativos, devendo-se salientar que nem todos eles têm sido amplamente utilizados em MAP na prática, mas acredita-se que as suas aplicações nessa área são promissoras devido às suas propriedades positivas melhoradas e funcionalidades específicas (MANGARAJ; GOSWAMI; MAHAJAN, 2009; ZHANG et al., 2016).

2.2. Embalagens ativas e inteligentes

As embalagens tradicionais, que protegem o produto atuando de maneira inerte, lentamente estão perdendo espaço para as embalagens ativas e inteligentes. Essas embalagens interagem diretamente com o produto, prolongando sua vida útil, assegurando a qualidade e proporcionando informações aos consumidores sobre o estado final do produto (BRAGA; PERES, 2010).

A embalagem ativa pode ser definida como a que interage com o produto e o ambiente, com o intuito de prolongar a vida útil, conservar as propriedades sensoriais, mantendo a qualidade e segurança do alimento (SUPPAKUL et al., 2003). Embalagem inteligente consiste em um sistema que monitora as condições do alimento, indicando seu frescor durante o transporte e período de armazenamento (DAINELLI et al., 2008).

As tecnologias de embalagens ativas e inteligentes, que têm sido especialmente desenvolvidas para frutas e hortaliças, são os absorvedores de oxigênio, etileno, controladores de umidade, emissores de gás carbônico, integradores tempo-temperatura, indicadores de gás e voláteis, e radiofrequência (HAN; FLOROS, 2007).

2.2.1. Embalagens ativas para produtos minimamente processados

O desenvolvimento de tecnologias associadas a embalagens ativas resulta das limitações que as embalagens convencionais têm de controlar o ambiente ao redor do produto (SARANTÓPOULOS; MORAES, 2009). As embalagens ativas exercem funções adicionais na manutenção da qualidade dos produtos comparadas às embalagens tradicionais, pois ingredientes ativos são incluídos no material ou no espaço -livre da embalagem (sachês) (LÓPEZ-RUBIO et al., 2004).

De acordo com Day (2008), o uso de filmes e recipientes contendo ingredientes ativos é mais adequado que o de sachês para produtos minimamente processados, já que, devido à alta umidade e transpiração desses produtos, pode haver dissolução do conteúdo hidrofílico do sachê, comprometendo seu uso.

As embalagens ativas devem ser desenvolvidas para controlar o principal fator de deterioração de cada produto em particular. Assim, devem-se entender as reações relacionadas com a perda de qualidade dos produtos hortícolas, nas condições de armazenamento, para que uma embalagem ativa adequada possa ser aplicada (MEHYAR; HAN, 2011).

Na Tabela 2, estão descritos diversos tipos de embalagens ativas e seus principais componentes.

Tabela 2. Principais componentes utilizados em embalagens ativas.

Embalagens ativas	Principais componentes
Absorvedor de oxigênio	Pó de ferro, ácido ascórbico, compostos organometálicos, glicose-oxidase, etanoloxidase
Absorvedor de etileno	Permanganato de potássio, carvão ativado, sílica gel, zeólito, argila
Absorvedor de umidade	Propilenoglicol, poli (álcool vinílico), sílica gel, terra diatomácea, argila
Antimicrobianos	Sorbitos, benzoatos, propionatos, etanol, ozônio, peróxido, dióxido de enxofre, antibióticos, zeólito de prata, enzimas
Emissores de CO ₂	Ácido ascórbico, carbonato de ferro + haleto metálico

Fonte: Adaptado de Braga e Peres (2010).

2.2.1.1. Absorvedores de oxigênio

A presença de oxigênio na embalagem pode desencadear ou acelerar reações oxidativas que resultam em deterioração dos alimentos, como crescimento de micro-organismos aeróbicos, odores e sabores estranhos, mudança de coloração, e redução da qualidade nutricional.

Absorvedores de oxigênio são aditivos ativos, utilizados no sistema de embalagem para absorver o oxigênio residual, que permanece depois que a embalagem é selada, e o que é originado a partir da respiração do produto e permeabilidade do material. São comercializados em várias formas: sachês, etiquetas ou rótulos, filmes, cartão e vedantes para tampas ou incorporação direta no material da embalagem (BRODY et al., 2008).

Os absorvedores de oxigênio comerciais, em sua maioria, são encontrados na forma de sachês e têm mecanismos de reação baseados na oxidação do ácido ascórbico, ferro em pó, oxidação enzimática dos ácidos graxos insaturados (ácidos oléico e linoléico) e combinação desses processos (MEHYAR; HAN, 2011).

2.2.1.2. Absorvedores de umidade

Os controladores de umidade auxiliam no monitoramento da atividade de água do produto, reduzindo o crescimento microbiano e prevenindo a condensação de vapor d'água na superfície da embalagem pelo produto fresco (VERMEIREN et al., 1999). Alguns tipos de absorvedores de umidade, utilizados

para modificar a umidade relativa da embalagem, são a sílica gel, argila natural (montmorilonita), óxido de cálcio, cloreto de cálcio e amido modificado (DAY, 2008).

A quantidade de umidade em uma embalagem de frutas e hortaliças é o resultado da transpiração do produto e da permeabilidade ao vapor d'água da embalagem. O processamento mínimo de frutas e hortaliças pode aumentar a umidade relativa dentro da embalagem devido à maior liberação de água pelo tecido vegetal cortado (MEHYAR; HAN, 2011). É comum a exsudação de líquido de frutas minimamente processadas; assim, podem-se utilizar os absorvedores de líquido (*pads*) no fundo das embalagens rígidas para a remoção do exsudado e controle da umidade relativa, como se usa para carnes e aves congeladas (SARANTÓPOULOS; MORAES, 2009).

2.2.1.3. Absorvedores de etileno

O etileno é um dos principais fatores endógenos que estimulam a atividade respiratória e, como consequência, antecipam o amadurecimento e a senescência dos tecidos (CHITARRA; CHITARRA, 2005). Dessa forma, a remoção desse gás da embalagem poderá auxiliar no aumento da vida útil das frutas e hortaliças minimamente processadas.

O mais comum absorvedor de etileno utilizado é o permanganato de potássio ($KMnO_4$), que é encontrado somente na forma de sachês, pois não pode entrar em contato com o alimento devido à sua toxicidade. O etileno também pode ser removido por adsorção em superfície ativa, como carvão ativo ou zeólitos, distribuídos como sachês ou incorporado no material de embalagem (BRODY et al., 2008).

2.2.1.4. Emissores de CO_2

O CO_2 pode ser adicionado nas embalagens devido a alguns efeitos benéficos que pode proporcionar, tais como alteração na função das células microbianas (FARBER, 1991) e redução da taxa respiratória do vegetal (O'BEIRNE; BALLANTYNE, 1987).

Em algumas aplicações, a remoção de oxigênio da embalagem pelo uso de absorvedor de O_2 , cria um vácuo parcial que pode resultar no colapso da embalagem flexível. Nesses casos, é desejável a liberação simultânea de CO_2 com o sachê que consome O_2 (BRAGA; PERES, 2010).

A maioria dos processos de emissão de CO_2 é ativada pela umidade gerada pelos alimentos embalados. Sendo assim, esse mecanismo de ativação pode ter aplicações limitadas em alimentos de umidade intermediária, mas pode funcionar bem em alimentos de alta umidade, como frutas e hortaliças minimamente processadas (MEHYAR; HAN, 2011).

2.2.1.5. Filmes antimicrobianos

As embalagens antimicrobianas baseiam-se na incorporação de conservantes na estrutura do polímero que compõe os filmes, rótulos, etiquetas ou sachês para reduzir, inibir ou retardar o crescimento microbiano presente principalmente na superfície do alimento embalado, onde ocorre a maior parte das reações de deterioração (BRAGA; PERES, 2010).

Os agentes antimicrobianos podem ser utilizados em forma de vapor ou incorporados diretamente nos materiais de embalagem (BRODY et al., 2008), com viabilidade de migrar para a superfície dos alimentos ou ligar-se quimicamente à superfície do filme (HAN, 2004).

São exemplos de agentes antimicrobianos: ácidos, anidridos e sais orgânicos, como ácidos benzoico e sódico, sorbatos e propionatos, anidrido sódico; enzimas como lisozima e nisina; bacteriocinas como a nisina; fungicidas como benomil e imazalil; polímeros como quistosana e poliamida irradiada; extratos naturais como alil-isotiocianato e extrato de cravo da índia, de alho; gases como etanol e ClO_2 , e metais como a prata (zeólito de prata e nitrato de prata) (SARANTÓPOULOS; MORAES, 2009). No Japão, os íons de prata e cobre, sais de amônio quaternário e compostos naturais são geralmente considerados

agentes antimicrobianos seguros. O zeólito de prata (Ag-zeólito) é o agente mais comum impregnado nos filmes plásticos (PÉREZ-PÉREZ et al., 2006).

2.2.2. Embalagens inteligentes para produtos minimamente processados

As embalagens inteligentes foram projetadas para detectar alterações bioquímicas ou microbianas do alimento e informar as condições do alimento ou do espaço-livre da embalagem por dispositivos externos ligados a indicadores que mostram a qualidade e a segurança do alimento (RODRIGUES; HAN, 2003). Os sistemas inteligentes incluem indicadores de tempo-temperatura, composição de gases, segurança e qualidade do produto.

Na Tabela 3, estão descritos diversos tipos de embalagens inteligentes e seus principais componentes.

Tabela 3. Principais componentes utilizados em embalagens inteligentes.

Embalagens Inteligentes	Principais componentes
Indicadores de tempo-temperatura	Mecânicos, químicos e enzimáticos
Indicadores de crescimento de micro-organismos	Corantes de pH, todos os tipos de corantes que reagem com metabólitos (voláteis e não voláteis)
Indicadores patogênicos	Métodos químicos e imunoquímicos que reagem com toxina
Indicadores de oxigênio	Tintas redox, enzimáticos, corantes de pH
Indicadores de dióxido de carbono	Químicos

Fonte: Adaptado de Braga e Peres (2010).

2.2.2.1. Integradores tempo-temperatura (TTI)

O controle preciso da temperatura pode retardar o processo de deterioração de frutas e hortaliças. A temperatura é o fator de maior influência na respiração, desenvolvimento de micro-organismos, e reações químicas que afetam a atividade metabólica de frutas e hortaliças minimamente processadas (WILEY, 1994).

Embalagem com controle de temperatura pode ser uma opção para indicar alterações no produto devido à variação de temperatura. Os Integradores tempo-temperatura são utilizados como indicadores da segurança e qualidade do produto, mediante monitoramento visual da vida útil (mudança de cor ou de movimento), ou de que o tempo-temperatura total excedeu o valor predeterminado (LABUZA, 1996). As reações ocorridas nos indicadores são baseadas em irreversíveis alterações, mecânicas, químicas, enzimáticas ou microbianas (TAOUKIS, 2008).

Os integradores tempo-temperatura têm aplicação importante para frutas e hortaliças, e uso potencial em produtos como os minimamente processados, onde o uso da temperatura de refrigeração estável é crucial, para alertar sobre flutuação da temperatura fora da faixa ideal durante o período de armazenamento (PAVELKOVÁ, 2012). O 3M™ Monitor Mark™ é um exemplo de indicador para o monitoramento da exposição térmica de produtos sensíveis à temperatura durante o transporte e o armazenamento.

2.2.2.2. Indicadores de gases e compostos voláteis

O frescor e o amadurecimento de frutas e hortaliças podem ser determinados pela medição de gás e compostos voláteis no espaço livre da embalagem. Os indicadores de frescor detectam, quando ocorrem alterações no produto, os metabólitos microbiológicos gerados, tais como oxigênio, dióxido de carbono, diacetil, aminas, etanol e sulfeto de hidrogênio (BRODY et al., 2001).

De acordo com Mehyar e Han (2011), as medições de aroma também têm sido utilizadas para monitorar o grau de fermentação de frutas. O ripeSense® é um indicador desenvolvido para detectar compostos aromáticos desprendidos pelos frutos. O ToxinGuard™ é um exemplo de indicador de frescor que incorpora anticorpos numa embalagem plástica à base de polietileno capaz de detectar patógenos. Sendo assim, mediante diagnósticos visuais, o consumidor pode adquirir produtos frescos e frutas com grau de maturação preferido.

2.2.2.3. Etiqueta de Identificação por radiofrequência (RFID)

A etiqueta de identificação por radiofrequência pode ser considerada como um sensor avançado para obtenção, transporte e armazenamento de informações, visando à identificação automática de produtos e sua rastreabilidade (BRAGA; PERES, 2010). A rastreabilidade representa a capacidade de capturar, coletar e armazenar informações, relacionadas a todos os processos na cadeia de suprimentos, de uma maneira que garanta ao consumidor e outras partes interessadas a origem, o local e o histórico de vida de um produto (MAINETTI et al., 2013).

Essa tecnologia consiste em etiquetas (suporte de dados), leitores (receptores), e sistemas informáticos (software, hardware, networking e base de dados). A etiqueta RFID é incorporada na embalagem, a partir da qual um sensor apropriado é utilizado para coletar os dados sobre a condição do produto. Os dados armazenados nas etiquetas (identificação do produto e seu histórico) são transmitidos para o leitor para decodificação e, após, processados pelo sistema de computador (BRODY et al., 2008; YAM et al., 2005).

Esses dados podem ser coletados em qualquer ponto durante o processamento e distribuição do produto de maneira rápida, o que torna o uso dessa tecnologia mais flexível do que o sistema de código de barras. De acordo com Moretti e Mattos (2007), o uso de código de barras exige que o produto seja “escaneado” de cada vez, enquanto que o leitor de RFID pode ler centenas de etiquetas ao mesmo tempo, tornando ágil o processo de carregamento e de entrega, o que favorece tanto as empresas quanto os consumidores devido aos ganhos em logística.

A capacidade de rastrear informações completas de forma eficiente e confiável está se tornando cada vez mais imprescindível para as empresas. Adquire ainda maior importância para as empresas envolvidas na cadeia de fornecimento de frutas e hortaliças frescas e processadas para garantir aos consumidores finais produtos de alta qualidade (MAINETTI et al., 2013).

3. Filmes biodegradáveis

Há uma tendência crescente na área de embalagens de frutas e hortaliças quanto à substituição dos filmes derivados de petróleo pelos materiais biodegradáveis. Os bioplásticos (biopolímeros) são embalagens produzidas a partir de matérias-primas biológicas renováveis (GALGANO et al., 2015; LUCERA et al., 2010).

Devido à natureza não renovável e o problema de eliminação de resíduos de petróleo, as pesquisas de bioplásticos passaram a ganhar incentivo, já que o descarte dessas embalagens na natureza causa baixos impactos ao meio ambiente por serem compostáveis ou degradáveis pela ação enzimática dos micro-organismos. Geralmente, esses polímeros biodegradáveis são hidrolisados em CO₂, CH₄, compostos inorgânicos ou biomassa (JABEEN; MAJID; NAYIK, 2015).

Os biopolímeros são amplamente classificados de acordo com o seu método de produção e origem de suas matérias-primas. Os biopolímeros podem ser extraídos diretamente de materiais naturais, como os polissacarídeos (amido e celulose), proteínas (caseína e glúten) e lipídeos. Eles podem ser produzidos por síntese química a partir de monômeros bioderivados, como o polilactato (PLA), um poliéster polimerizado a partir de monômeros de ácido lático, a policaprolactona (PCL) e o polibutileno succinato (PBS). Eles

também podem ser produzidos por fermentação microbiana (incluindo micro-organismos geneticamente modificados), tais como polihidroxialcanoato (PHA), polihidroxibutirato (PHB) (GALGANO et al., 2015; RHIM; PARK; HA, 2013).

Alguns bioplásticos como o polihidroxialcanoatos (PHAs), polihidróxibitiratos (PHB), polilactato (PLA) e poliglicolatos (PGA), além de várias blendas, são encontrados no mercado, comercializados por diferentes empresas (PRADELLA, 2006). Entre os bioplásticos, o PLA é o mais amplamente utilizado. O PLA vem substituindo o polietileno de alta (PEAD) e baixa densidade (PEBD), polietileno tereftalato (PET) e o poliestireno como material de embalagem. Entre suas aplicações, está a embalagem de frutas frescas (PLA tigelas) pela empresa McDonald's, e frutas e hortaliças minimamente processadas (PLA bandejas) pela empresa Asda Stores Ltda. (JABEEN; MAJID; NAYIK, 2015). Esses mesmos autores citam aplicações para os plásticos à base de amido para tomates orgânicos (Iper supermarkets, Italy) e bandejas biodegradáveis embrulhadas com filmes de celulose para kiwis.

Os bioplásticos têm mostrado aplicações promissoras para produtos frescos. Koide e John (2007) compararam o filme biodegradável à base de PLA com filmes de polietileno de baixa densidade (PEBD) e PEBD perfurado na manutenção da qualidade do pimentão inteiro e não encontraram diferenças na cor, textura e conteúdo de ascórbico entre as embalagens avaliadas após sete dias a 10 °C. No entanto, relataram efeito positivo do PLA sobre o PEBD quanto à contagem microbiana nas amostras devido à sua maior permeabilidade ao vapor d'água. Os autores sugerem que filmes de PLA podem ser uma alternativa para substituir o PEBD em embalagens com atmosfera modificada. Botondi et al. (2015), encontraram resultados semelhantes de qualidade e capacidade antioxidante de espinafres minimamente processados embalados em bandejas PLA e PET durante o armazenamento a 4 oC, e sugerem o uso de PLA ao invés de PET na distribuição de varejo de espinafres minimamente processados, devido à sua biodegradabilidade e compostabilidade. Para melões minimamente processados, Zhou et al. (2016) relataram que bandejas de PLA foram mais efetivas em manter a qualidade do produto por 10 dias a 10 oC, quando comparadas com bandejas PET.

3.1. Nanotecnologia em embalagens

A aplicação da nanotecnologia apresenta vantagens consideráveis na melhoria dos materiais de embalagem. Essa tecnologia tem potencial para aprimorar as propriedades (mecânicas e barreiras) das embalagens para alimentos, bem como fornecer a elas novas funcionalidades, como atividade antimicrobiana e antioxidante e monitoramento da qualidade dos alimentos.

A síntese de nanopartículas pode ser realizada de várias formas, entre elas extração por solvente/evaporação, por cristalização, por hidrólise ácida e via enzimática (DUFRESNE, 2006; BHUSHAN, 2004). A escolha do método depende do tipo e origem do material (vegetais, cerâmicos, poliméricos, entre outros) e de como será sua aplicação na embalagem (DURÁN; MATTOSO; MORAIS, 2006; PINNA; NIEDER-BERGER, 2008; WANG et al., 2007). No entanto, não é o intuito desse item descrever a produção de nanopartículas, pois tais estudos encontram-se bem discutidos na literatura.

De um modo geral, a introdução de nanopartículas em uma matriz polimérica promove, principalmente, melhorias nas propriedades mecânicas (resistência à tração e ruptura) e de barreira (permeabilidade a gases e a vapor d'água) e pode atuar, dependendo da composição, como agente antimicrobiano, com benefícios de qualidade e segurança do alimento (BELBEKHOUCHE et al., 2011; WANG et al., 2007).

Além dos benefícios citados, a incorporação de nanoestruturas pode reduzir custos de manufatura atribuídos à sua escala nanométrica. Nesse contexto, a nanotecnologia mostra-se uma ferramenta promissora para o desenvolvimento de novos materiais para a indústria alimentícia, incluindo embalagens adequadas à conservação de frutas e hortaliças minimamente processadas.

4. Conclusão

Os grandes avanços vistos pela indústria de alimentos no setor de embalagens nos últimos tempos, onde várias tecnologias emergentes estão sendo analisadas, entre elas, as embalagens ativas e inteligentes, podem proporcionar, juntamente com outras tecnologias, produtos de melhor qualidade e mais seguros no mercado. No entanto, embora essas embalagens tenham mostrado eficiência no controle das reações de deterioração de produtos vegetais, as investigações para frutas e hortaliças minimamente processadas são ainda imaturas, sendo necessárias maiores informações quanto à sua contribuição para a melhoria da qualidade e segurança desses produtos.

Referências

- AL-ATI, T.; HOTCHKISS, J. H. Application of Packaging and Modified Atmosphere to Fresh-cut Fruits and Vegetables. In: LAMIKANRA, O. **Fresh-cut fruits and vegetables**: science, technology, and market. Boca Raton, FL: CRC Press LLC, 2002. p. 311-344.
- ARGENTA, L. C.; MATTHEIS, J. P.; FAN, X.; FINGER, F. L. Production of volatile compounds by fuji apples following exposure to high CO₂ or low O₂. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 52, p. 5957-5963, 2004.
- ARTÉS, F.; GÓMEZ, P.; AGUAYO, E.; ESCALONA, V.; ARTÉS-HERNÁNDEZ, F. Sustainable sanitation techniques for keeping quality and safety of fresh-cut plant commodities. **Postharvest Biology and Technology**, Amsterdam, v. 51, p. 287-296, 2009.
- BEAUDRY, R. M. Responses of horticultural commodities to low oxygen: limits to the expanded use of modified atmosphere packaging. **HortTechnology**, Alexandria, v. 10, p. 491-500, 2000.
- BELBEKHOUCHE, S.; BRAS, J.; SIQUEIRA, G.; CHAPPEY, C.; LEBRUN, L.; KHELIFI, B.; MARAIS, S.; DUFRESNE, A. Water sorption behavior and gas barrier properties of cellulose whiskers and microfibrils films. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 83, p. 1740-1748, 2011.
- BHUSHAN, B. (Ed.). **Springer handbook of nanotechnology**. Berlin: Springer, 2004. 1222 p.
- BOTONDI, R.; BARTOLONI, S.; BACCELLONI, S.; MENCARELLI, F. Biodegradable PLA (polylactic acid) hinged trays keep quality of fresh-cut and cooked spinach. **Journal of Food Science and Technology**, v. 52, n. 9, p. 5938-5945, 2015.
- BRAGA, L. R.; PERES, L. Novas tendências em embalagens para alimentos: revisão. **Boletim CEPPA**, Curitiba, v. 28, n. 1, p. 69-84, 2010.
- BRECHT, J. K. Physiology of lightly processed fruits and vegetables. **HortScience**, Alexandria, v. 30, n. 1, p. 18-21, 1995.
- BRODY, A. A.; BUGUSU, B.; HAN, J. H; SAND, C. K.; MCHUGH, T. H. Innovative Food Packaging Solutions. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 73, n. 8, p. 107-116, 2008.
- BRODY, A. L.; STRUPINSKY, E. R.; KLINE, L. R. **Active Packaging for Food Applications**. Lancaster, Pa.: Technomic Publishing Col., 2001. 217 p.
- CHITARRA, M. I. F.; CHITARRA, A. B. **Pós-colheita de frutas e hortaliças**: fisiologia e manuseio. 2a ed. Lavras: UFLA, 2005. 785 p.
- CHURCH, I.J.; PARSONS, A.L. Modified atmosphere packaging technology: a review. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 67, p. 143–152, 1995.
- CLIFF, M.A.; TOIVONEN, P.M.A.; FORNEY, C.F.; LIU, P.P.; LU, C. Quality of fresh-cut apple slices stored in solid and micro-perforated film packages having contrasting O₂ headspace atmospheres. **Post-harvest Biology and Technology**, v. 58 254-261, 2010.
- CORTELLINO, G.; GOBBI, S.; BIANCHI, G.; RIZZOLO, A. Modified atmosphere packaging for shelf life extension of fresh-cut apples. **Trends in Food Science and Technology**, v. 46, p. 320-330, 2015.

DAINELLI, D.; GONTARD, N.; SPYROPOULOS, D.; ZONDERVAN-VAN DEN BEUKEN, E.; TOBACK, P. Active and intelligent food packaging: legal aspects and safety concerns. **Trends in Food Science & Technology**, Cambridge, v. 19, p. 103-112, 2008.

DAVIES, A.R. In: GOULD, G.W. (ed) Advances in modified atmosphere packaging, new method of food preservation. Glasgow UK,: Blackie, 1995. p. 304–320.

DAY, B. P. F. Active packaging of food. In: KERRY, J. (ed.). **Smart packaging technologies for fast moving consumer goods**. Hoboken, NJ: John Wiley, 2008. p. 1–18.

DUFRESNE, A. Comparing the mechanical properties of high performances polymer nanocomposites from biological sources. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, Stevenson Ranch, v. 6, p. 322-330, 2006.

DURÁN, N.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C de. **Nanotecnologia**: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação. São Paulo: Artliber, 2006. 208 p.

FARBER, J. M. Microbiological aspects of modified-atmosphere packaging technology: a review. **Journal of Food Protection**, Des Moines, v. 54, n. 1, p. 58-70, 1991.

FARBER, J.N.; HARRIS, L.J.; PARISH, M.E.; BEUCHAT, L.R.; SUSLOW, T.V.; GORNEY, J.R.; GARRETT, E.H.; BUSTA, F.F. Microbiological safety of controlled and modified atmosphere packaging of fresh and fresh-cut produce. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 2 (Supplement), p. 143-160, 2003.

GALGANO, F.; CONDELLI, N.; FAVATI, F.; DI BIANCO, V.; PERRETTI, G.; CARUSO. M.C. Biodegradable packaging and edible coating for fresh-cut fruits and vegetables. **Italian Journal of Food Science**, v. 27, 2015.

GARCIA, E.; BARRETT, D. M. Fresh-cut fruit. In: BARRETT, D. M.; SOMOGYI, L.; RAMASWAMY, H. **Processing fruits**: science and technology. 2a ed. Boca Raton - FL: CRC Press, 2005. p. 53-72.

GHIDELLI, C.; PÉREZ-GAGO, M. B. Recent advances in modified atmosphere packaging and edible coatings to maintain quality of fresh-cut fruits and vegetables. **Journal Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, 2016.

GONZÁLEZ-AGUILAR, G. A.; WANG, C. Y.; BUTA, J. G. Maintaining Quality of Fresh-Cut Mangoes Using Antibrowning Agents and Modified Atmosphere Packaging. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, n. 9, p. 4204-4208, 2000.

GORNY, J. R. Modified atmospheres packaging and the fresh-cut revolution. **Perishables Handling Newsletter**, [S. l.], n. 90, p. 4-5, 1997.

HAN, J. H. Mass transfer modeling in closed systems for food packaging particulate foods and controlled release technology. **Food Science and Biotechnology**, [S. l.], v. 13, n. 6, p. 700–706, 2004.

HAN, J. H.; FLOROS, J. D. Active packaging. In: TEWARI, G.; JUNEJA, V. K. (ed.). **Advances in thermal and non-thermal food preservation**. Ames, Ia: Blackwell Professional, 2007. p. 167-183.

HOBSON, G.; BURTON, K. The Application of Plastic Film Technology to the Preservation of Fresh Horticultural Produce. **Professional Horticulture**, [S. l.], v. 3, p. 20-23, 1989.

JABEEN, N.; MAJID, I.; NAYIK, G.A. Bioplastics and food packaging: A review. **Cogent Food and Agriculture**, v.1, p. 1-6, 2015.

KADER, A. A.; SALTVEIT, M. E. Atmosphere modification. In: BARTZ, J. A.; BRECHT, J. K. (Ed.). **Postharvest physiology and pathology of vegetables**. New York: Marcel Dekker, 2003. p. 229-246.

KADER, A. A.; ZAGORY, D.; KERBEL, E. L. Modified atmosphere packaging of fruits and vegetables. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Boca Raton, v. 28, n. 1, p. 1-30, 1989.

KADER, A. A.; WATKINS, C. B. Modified Atmosphere Packaging - Toward 2000 and Beyond. **HortTechnology**, v. 10, n. 3, p. 483-486, 2000.

KARTAL, S.; ADAY, M. S.; CANER, C. Use of microperforated films and oxygen scavengers to maintain storage stability of fresh strawberries. **Postharvest Biology and Technology**, v. 71, 32-40, 2012.

KOIDE, S.; JOHN, S. Microbial and quality evaluation of green peppers stored in biodegradable film packaging. **Food Control**, 18, p.1121-1125, 2007.

LABUZA, T. P. An introduction to active packaging for foods. **Food Technology**, Chicago, v. 50, n. 1, p. 68-71, 1996.

LEE, L. Z.; ARUL, J.; LENCKI, R.; CASTAIGNE, F. A review on modified atmosphere packaging and preservation of fresh fruits and vegetables: physiological basis and practical aspects - part II. **Packaging Technology and Science**, 9, p.1-17. 1996a.

_____. Methodology for determining the appropriate selectivity of mass transfer devices for modified atmosphere packaging of fresh produce. **Packaging Technology and Science**, [S. l.], v. 9, p. 55–72, 1996b.

LÓPEZ-RUBIO, A.; ALMENAR, E.; HERNANDEZ-MUNOZ, P.; LAGARON, J. M.; CATALA, R.; GAVARA, R. Overview of active polymer-based packaging technologies for food application. **Food Reviews International**, New York, v. 20, n. 4, p. 357-387, 2004.

LUCERA, A.; COSTA, C.; MASTROMATTEO, M.; CONTE, A.; DEL NOBILE, M.A. Influence of different packaging systems on fresh-cut zucchini (*Cucurbita pepo*). **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, 11, n. 2, p. 361, 2010.

MAINETTI, L.; MELE, F.; PATRONO, L.; SIMONE, F.; STEFANIZZI, M. L.; VERGALLO, R. An RFID-Based Tracing and Tracking System for the Fresh Vegetables Supply Chain. **International Journal of Antennas and Propagation**, p. 1-15, 2013.

MANGARAJ, S.; GOSWAMI, T. K.; MAHAJAN, P. V. Applications of Plastic Films for Modified Atmosphere Packaging of Fruits and Vegetables: A Review. **Food Engineering Reviews**, v. 1, p. 133-158, 2009.

MARTÍNEZ-ROMERO, D.; GUILLÉN, F.; CASTILLO, S.; VALERO, D.; SERRANO, M. Modified atmosphere packaging maintains quality of table grapes. **Journal of Food Science**, v. 68, n. 5, p. 1838-1843, 2003.

MEHYAR, G. F.; HAN, J. H. Active Packaging for Fresh-Cut Fruits and Vegetables. In: BRODY, A. L.; ZHUANG, H.; HAN, J. H. **Modified atmosphere packaging for fresh-cut fruits and vegetables**. Ames-IA: Wiley-Blackwell, 2011. p. 267-284.

MENG, X.; ZHANG, M.; ADHIKARI, B. Extending shelf-life of fresh-cut green peppers using pressurized argon treatment. **Postharvest Biology and Technology**, v. 71, p.13-20, 2012.

MORETTI, C. L.; MATTOS, L. M. Sistemas e tecnologias podem prevenir e evitar contaminações. **Visão Agrícola**, Piracicaba, v. 4, p. 75-77, 2007.

O'BEIRNE, D.; BALLANTYNE, A. Some effects of modified atmosphere packaging and vacuum packaging in combination with antioxidants on quality and storage life of chilled potato strips. **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v. 22, p. 515-523, 1987.

PAVELKOVÁ, A. Intelligent packaging as device for monitoring of risk factors in food. **Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Sciences**, v. 2, p. 282-292, 2012.

PÉREZ-PÉREZ, C.; REGALADO-GONZÁLEZ, C.; RODRÍGUEZ-RODRÍGUEZ, C. A.; BARBOSA-RODRÍGUEZ, J. R.; VILLASEÑOR-ORTEGA, F. Incorporation of antimicrobial agents in food packaging films and coatings. In: GUEVARA-GONZÁLEZ, R. G.; TORRES-PACHECO, I. **Advances in Agricultural and Food Biotechnology**. Kerala: Research Signpost, 2006. p. 193-216.

PILON, L.; OETTERER, M.; GALLO, C. R.; SPOTO, M.H.F. Shelf life of minimally processed carrot and green pepper. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 1, p. 150-158, 2006.

PINNA, N.; NIEDERBERGER, M. Surfactant-free nonaqueous synthesis of metal oxide nanostructures. **Angewandte Chemie International Edition**, [Weinheim], v. 47, p. 5292-5304, 2008.

PRADELLA, J. G. C. **Biopolímeros e Intermediários Químicos**. São Paulo: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2006. 119 p. Relatório Técnico nº 84 396-205.

RHIM, J. W.; PARK, H. M.; HA, C. S. Bio-nanocomposites for food packaging applications. **Progress in Polymer Science**, v. 38, p. 1629-1652, 2013.

ROBERTSON, G. L. Introduction to food packaging. In: **Food packaging: principles and practice**. Florida: CRC Press, 2012. p. 1-8.

RODRIGUES, E. T.; HAN, J. H. Intelligent packaging. In: HELDMAN D.R. (Ed.). **Encyclopedia of agricultural, food, and biological engineering**. New York: Marcel Dekker, 2003. p. 528-535.

SALTVEIT, M. E. Is it possible to find an optimal controlled atmosphere? **Postharvest Biology and Technology**, Amsterdam, v. 27, n. 1, p. 3-13, 2003.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; MORAES, B. B. Embalagens ativas e inteligentes para frutas e hortaliças. **Boletim de Tecnologia e Desenvolvimento de Embalagens**. Campinas: CETEA/ITAL, 2009. p. 1-7.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L. Embalagem. In: CENCI, S. A. (Ed.). **Processamento mínimo de frutas e hortaliças: tecnologia, qualidade e sistemas de embalagem**. Rio de Janeiro: Embrapa Agroindústria de Alimentos, 2011. p. 59-70.

SUPPAKUL, P.; MILTZ, J.; SONNEVELD, K.; BIGGER, S. W. Active packaging technologies with an emphasis on antimicrobial packaging and its applications. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 68, n. 2, p. 408-420, 2003.

TAOUKIS, P. S. Application of time-temperature integrators for monitoring and management of perishable product quality in the cold chain. In: KERRY, J. (Ed.). **Smart packaging technologies for fast moving consumer goods**. Hoboken, NJ: John Wiley, 2008. p. 61-74.

TOMÁS-CALLEJAS, A.; BOLUDA, M.; ROBLES, P. A.; ARTÉS, F.; ARTÉS-HERNÁNDEZ, F. Innovative active modified atmosphere packaging improves overall quality of fresh-cut red chard baby leaves. **Food Science and Technology**, London, v. 44, p. 1422-1428, 2011.

VERMEIREN, L.; DEVLIEGHERE, F.; VAN BESST, M.; KRUIJF, N.; DEBEVERE, J. Developments in the active packaging of food. **Trends in Food Science & Technology**, Cambridge, v. 10, p. 77-86, 1999.

WAGHMARE, R.B.; ANNAPURE, U.S. Combined effect of chemical treatment and/or modified atmosphere packaging (MAP) on quality of fresh-cut papaya. **Postharvest Biology and Technology**, v. 85, p. 147–153, 2013.

WANG, X.; YAN, Y.; YOST, M. J.; FANN, S. A.; DONG, S.; LI, X. Nanomechanical characterization of micro/nanofiber reinforced type I collagens. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, Hoboken, v. 83A, n. 1, p. 130-135, 2007.

WILEY, R. C. (Ed.). **Minimally processed refrigerated fruits & vegetables**. New York: Chapman & Hall, 1994. 368 p.

YAM, K. L.; TAKHISTOV, P. T.; MILTZ, J. Intelligent packaging: concepts and applications. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 70, n. 1, p. 1-10, 2005.

ZAGORY, D. What modified atmosphere packaging can and can't do for you. In: ANNUAL POSTHARVEST CONFERENCE & TRADE SHOW, 16., 2000, Washington. **Anais...** Washington: Washington State University, 2000. Disponível em: <http://www.nsf.org/business/nsf_agriculture/articles_whatmap.pdf>. Acesso em: 27 jun. 2011.

ZHANG, M.; MENG, X.; BHANDARI, B.; FANG, Z.; CHEN, H. Recent Application of Modified Atmosphere Packaging (MAP) in Fresh and Fresh-cut Foods. **Food Reviews International**, v. 31, p. 172–193, 2015.

ZHANG, M.; MENG, X.; BHANDARI, B.; FANG, Z. Recent developments in film and gas research in modified atmosphere packaging of fresh foods. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 56, p. 2174–2182, 2016.

ZHOU, H.; KAWAMURA, S.; KOSEKI, S.; KIMURA, T. Comparative Quality Changes of Fresh-cut Melon in Bio-based and Petroleum-based Plastic Containers during Storage. **Environmental Control in Biology**, v. 54, n. 2, p. 93-99, 2016.

ZHUANG, H. Introduction. In: BRODY, A. L.; ZHUANG, H.; HAN, J. H. **Modified atmosphere packing for fresh-cut fruits and vegetables**. Ames-IA: Wiley-Blackwell, 2011. p. 3-8.

Embrapa
Instrumentação



MINISTÉRIO DA
AGRICULTURA, PECUÁRIA
E ABASTECIMENTO

