



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



Produção e caracterização de embalagens inteligentes com indicadores naturais e sintéticos

Autor: Bruna Boneti Bracht

Orientador: Prof.^a Dr.^a Jordana Corralo Spada

Porto Alegre, maio de 2021

Autor: Bruna Boneti Bracht

Produção e caracterização de embalagens inteligentes com indicadores naturais e sintéticos

*Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
COMGRAD/ENQ da Universidade Federal do Rio
Grande do Sul como parte dos requisitos para a
obtenção do título de Bacharel em Engenharia
Química*

Orientador: Prof.^a Dr.^a Jordana Corralo Spada

Banca Examinadora:

Prof.^a Júlia Sarkis, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dr.^a Naira Poerner, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Porto Alegre

2021

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora Jordana, por todo suporte e dedicação durante a elaboração deste trabalho.

Aos meus pais, Lorival e Márcia, pelo esforço e dedicação em proporcionar sempre a melhor educação e por serem meus exemplos de força e perseverança, acreditarem na minha capacidade, estarem sempre presentes com seu apoio. À minha irmã Júlia, por todo o companheirismo de vida e todos os bons momentos que passamos juntas. Família, vocês são os melhores.

À minha amiga Fabiane, por todo companheirismo desde o início da graduação e principalmente fora dela. À minha amiga Mariah e família, por terem me acolhido tantas vezes e contribuído para tornar a jornada da graduação longe de casa mais fácil.

RESUMO

A demanda por embalagens modernas, práticas, que preservam os alimentos e que sejam viáveis ambiental e economicamente cresce a cada ano. Embora as embalagens tradicionais tenham contribuído fortemente nos primeiros desenvolvimentos do sistema de distribuição de alimentos, elas não são suficientes para atender às novas exigências dos consumidores por produtos mais próximos ao natural. Desta forma, as pesquisas voltadas ao desenvolvimento de embalagens inteligentes vêm crescendo nos últimos anos. Este tipo de embalagem tem a capacidade de interagir com o meio e oferecer uma informação referente à qualidade do produto ao consumidor ou a qualquer integrante da cadeia de produção e distribuição, contribuindo para a redução do desperdício de alimentos e de resíduos sólidos vindos de embalagens plásticas. Para a produção de embalagens inteligentes, podem ser utilizados biopolímeros, como o amido, tendo em vista sua compatibilidade com compostos naturais como as antocianinas. Muitos estudos vêm sendo desenvolvidos na produção de embalagens inteligentes utilizando antocianinas, devido à sua capacidade de mudança de coloração quando em contato com diferentes valores de pH. Portanto, o objetivo deste trabalho foi produzir e caracterizar embalagens inteligentes utilizando indicadores naturais e sintéticos. Os corantes sintéticos azul de bromotimol e vermelho de metila foram utilizados como indicadores sintéticos, e de fonte natural foram utilizados resíduos advindos do repolho roxo, rabanete e uva. Os filmes produzidos foram submetidos a testes com diferentes faixas de pH e comparados com estudos relacionados. Além disso, os filmes foram avaliados como indicadores de mudança de pH através de medidas de cor na escala CIELab*. Foi possível observar que os filmes contendo indicadores sintéticos tem uma boa resposta às alterações de pH, já as antocianinas apresentaram mudanças muito sutis na faixa de pH entre 5 e 7, o que dificulta sua aplicabilidade como embalagem inteligente para verificação do frescor de alguns alimentos. Destaca-se a necessidade de estudos que visem à estabilidade e melhor percepção visual da coloração das antocianinas a fim de tornar possível a aplicação deste corante natural em embalagens inteligentes.

Palavras-chave: *antocianinas, embalagens inteligentes, embalagens para alimentos, biopolímero*

ABSTRACT

The demand for modern, practical packaging that preserves food and that is environmentally and economically viable grows every year. Although traditional packaging has contributed strongly to the first developments in the food distribution system, they are not sufficient to meet new consumer demands for products that are closer to natural. Thus, research on the development of intelligent packaging has been growing in recent years. This type of packaging has the ability to interact with the environment and offer information regarding the quality of the product to the consumer or to any member of the production and distribution chain, contributing to the reduction of food waste and solid waste coming from plastic packaging. For the production of intelligent packaging, biopolymers, such as starch, can be used, in view of their compatibility with natural compounds such as anthocyanins. Many studies have been developed in the production of intelligent packaging using anthocyanins, due to their ability to change color when in contact with different pH values. Therefore, the objective of this work was to produce and characterize intelligent packaging using natural and synthetic indicators. Bromothymol blue and methyl red synthetic dyes were used as indicators, and from a natural source, residues from red cabbage, radish and grapes were used. The films produced were subjected to tests with different pH ranges and compared with related studies. In addition, the films were evaluated as indicators of pH change through color measurements on the CIELab * scale. It was possible to observe that films containing synthetic indicators have a good response to changes in pH, whereas anthocyanins showed very subtle changes in the pH range between 5 and 7, which hinders its applicability as an intelligent packaging to check the freshness of some foods. It highlights the need for studies that aim at stability and better visual perception of anthocyanin staining in order to make it possible to apply this natural dye in intelligent packaging.

Keywords: anthocyanins, intelligent packaging, food packaging, biopolymer

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Indicador de tempo-temperatura Smart Dot fabricado pela EVIGENCE SENSORS™	6
Figura 2: Indicador de tempo-temperatura WarmMark® fabricado pela Delta Trak.....	6
Figura 3: Indicador de frescor de frutas da marca RipeSense®	7
Figura 4: Indicador comercial de gás oxigênio Ageless Eye® da Mitsubishi Gas Chemical Company.....	8
Figura 5: Estrutura Química dos principais tipos de flavonóides.....	9
Figura 6: Representação da estrutura básica das antocianidinas.....	10
Figura 7 : Representação das diferentes estruturas das antocianinas de acordo com a alteração de pH.....	13
Figura 8: Estrutura química dos indicadores de pH sintéticos presentes no mercado: azul de bromotimol (a) e vermelho de metila (b).....	15
Figura 9: Alteração de cor dos indicadores na carne suína durante oito dias de armazenamento na temperatura de 5°C.....	17
Figura 10: Diagrama representativo do sistema de cores CIELab.....	22
Figura 11: Diagrama de cores mostrando as coordenadas cilíndricas relacionadas à saturação da cor (croma) e ângulo de tonalidade (h).....	23
Figura 12: Termos para descrever as diferenças em croma e luminosidade.....	25
Figura 13: Soluções filmogênicas à base de amido com corantes sintéticos espalhadas nas placas de Petry antes (a) e depois (b) da etapa de secagem.....	26
Figura 14: Filmes de amido com corantes sintéticos (azul de bromotimol e vermelho de metila) após 7 minutos de imersão em soluções de pH com valores de 4, 5, 6, 7 e 8.....	26
Figura 15: Soluções filmogênicas dos filmes de amido com indicadores naturais provenientes do repolho roxo (a) e do rabanete (b), espalhadas nas placas de Petry antes da etapa de secagem.....	29
Figura 16: Filmes de amido com indicadores naturais provenientes do repolho roxo (c) e do rabanete (d) nas placas de Petry depois da etapa de secagem.....	29
Figura 17: Filmes de amido com indicadores naturais provenientes da uva nas placas de Petry antes (a) e depois (b) da etapa de secagem.....	29
Figura 18: Filmes de amido com indicador natural proveniente do rabanete após 7 minutos de imersão em soluções tampão de diferentes valores de pH.....	31
Figura 19: Filmes de amido com indicador natural proveniente do repolho roxo após 7 minutos de imersão em soluções tampão de diferentes valores de pH.....	32
Figura 20: Filmes de amido com indicador natural proveniente do resíduo do vinho após 7 minutos de imersão em soluções tampão de diferentes valores de pH.....	33
Figura 21: Simulação da cor dos filmes com diferentes fontes de antocianinas na faixa de pH 2 a 10.....	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Estrutura das principais antocianidinas com sua coloração e fontes.....	11
Tabela 2: Publicações envolvendo o estudo de embalagens inteligentes indicadoras de pH à base de diferentes polímeros e antocianinas.....	14
Tabela 3: Corantes sintéticos usados na preparação dos filmes indicadores: azul de bromotimol, púrpura de bromocresol e vermelho de metila.....	17
Tabela 4: Insumos e quantidades utilizadas no preparo dos filmes de amido com indicadores naturais.....	20
Tabela 5: Insumos e quantidades utilizadas no preparo dos filmes de amido com indicadores sintéticos.....	21
Tabela 6: Resultados dos parâmetros de Luminosidade (L^*), cromaticidade a^* , cromaticidade b^* e variação total de cor entre amostras subsequentes (ΔE^*), ângulo de tonalidade (Hab) dos filmes de amido contendo corantes sintéticos.....	28
Tabela 7: Parâmetros de Luminosidade (L^*), cromaticidade a^* , cromaticidade b^* , variação total de cor (ΔE^*), ângulo de tonalidade (Hab) e saturação da cor (Croma) dos filmes de amido contendo repolho roxo.....	35
Tabela 8: Parâmetros de Luminosidade (L^*), cromaticidade a^* , cromaticidade b^* , variação total de cor (ΔE^*), ângulo de tonalidade (Hab) e saturação da cor (Croma) dos filmes de amido contendo rabanete.....	37
Tabela 9: Parâmetros de Luminosidade (L^*), cromaticidade a^* , cromaticidade b^* , variação total de cor (ΔE^*), ângulo de tonalidade (Hab) e saturação da cor (Croma) dos filmes de amido contendo resíduo do processamento do vinho.....	39

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a^*	Cromaticidade do eixo de cores verde (negativo) ao vermelho (positivo)
a^*_0	Cromaticidade do eixo de cores verde (negativo) ao vermelho (positivo) da amostra padrão
ABRE	Associação Brasileira de Embalagem
b^*	Cromaticidade do eixo de cores azul (negativo) ao amarelo (positivo)
b^*_0	Cromaticidade do eixo de cores azul (negativo) ao amarelo (positivo) da amostra padrão
C^*_{ab}	Croma
H_{ab}	Ângulo de tonalidade
H ₂ S	Sulfeto de Hidrogênio
H ⁺	Íon de Hidrogênio
L^*	Luminosidade
L^*_0	Luminosidade da amostra padrão
ONU	Organização das Nações Unidas
pH	Potencial Hidrogeniônico
QR	Quick Response
RFID	Radio frequency identification system
TTIs	Time temperature indicator

LISTA DE SÍMBOLOS

ΔE^* Variação total de cor

$^{\circ}\text{C}$ Grau Celsius

g Grama

mL Mililitro

SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica	3
2.1	Embalagens de alimentos	3
2.2	Embalagens inteligentes	4
2.3	Agentes indicadores	9
2.3.1	Antocianinas	9
2.3.2	Corantes sintéticos	15
3	Materiais e Métodos	19
3.1	Preparo dos filmes de amido com indicadores naturais	19
3.2	Preparo dos filmes de amido com corantes sintéticos	20
3.3	Testes colorimétricos para avaliação dos filmes como indicadores de mudança de pH	21
4	Resultados e Discussões	25
4.1	Sensibilidade dos filmes de amido com indicadores sintéticos à mudança de pH	25
4.2	Sensibilidade dos filmes de amido com indicadores naturais à mudança de pH	28
4.3	Avaliação dos filmes com antocianinas como indicadores de mudança de pH	33
5	Conclusões e Trabalhos Futuros	40
	REFERÊNCIAS	42

1 Introdução

As embalagens de alimentos são importantes ferramentas na indústria alimentícia. Atualmente, grande parte desse volume de embalagens corresponde aos plásticos que podem ser divididos entre flexíveis e rígidos; o setor de alimentos e bebidas utiliza aproximadamente 59% e 37% do total do plástico produzido, respectivamente. Com a crescente demanda da indústria de embalagens de alimentos e bebidas, a mudança nos hábitos do consumidor por alimentos embalados e o aumento na demanda do mercado por embalagens sustentáveis e que oferecem maior proteção ao produto, são alguns dos motivos que impulsionam esses mercados globalmente.

Há constantes desafios visando atender às exigências dos consumidores, fornecendo embalagens modernas, práticas, que preservem os alimentos e sejam viáveis ambiental e economicamente. Embora as embalagens tradicionais tenham contribuído grandemente com os primeiros desenvolvimentos do sistema de distribuição de alimentos, elas não são suficientes para atender às novas exigências dos consumidores por produtos mais próximos ao natural, contendo menos conservantes e que sejam seguros. Nesse sentido, atualmente novas tecnologias de embalagens vêm sendo desenvolvidas. Existem várias inovações em embalagens na literatura e comercialmente, dentre elas destacam-se os sistemas inteligentes.

É possível transformar as embalagens tradicionais em sistemas inteligentes ao se adicionar compostos que forneçam novos atributos a elas. Esse tipo de embalagem tem a capacidade de interagir com o meio e oferecer uma informação sobre a qualidade do produto ao consumidor ou a qualquer integrante da cadeia de produção e distribuição, contribuindo para redução do desperdício de alimentos e resíduos sólidos vindos de embalagens plásticas. Ainda, os indicadores incorporados às embalagens inteligentes podem advir de resíduos do processo de industrialização de alimentos; como exemplo, os resíduos de casca de uva, casca de rabanete e folhas de repolho roxo são interessantes por conterem antocianinas, que são compostos com capacidade de modificar sua cor quando o pH do meio é alterado. Como a maioria dos alimentos sofre alteração de pH durante sua degradação, esses indicadores poderiam ser utilizados para indicar seu frescor.

Além disso, muitos estudos vêm sendo desempenhados a fim de buscar alternativas ao plástico advindo do petróleo. Para tanto, buscam-se matérias-primas biodegradáveis que sejam de fontes renováveis e que tenham características comparáveis ao plástico convencional, como o amido, que será objeto de estudo do presente trabalho.

Diante do exposto, o presente trabalho tem como objetivo produzir filmes à base de amido acrescidos de resíduos alimentícios como fonte natural de antocianinas. Também serão utilizados corantes sintéticos, azul de bromotimol e vermelho de metila para fins de comparação. O desempenho dos filmes produzidos será verificado através de testes relacionados à sensibilidade ao pH via soluções tampão e análise do comportamento colorimétrico. Além disso, pretende-se obter informações a respeito da performance dos indicadores produzidos para possível aplicação como indicadores de frescor na área de alimentos.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Embalagens de alimentos

Segundo Robertson (2013), as embalagens de alimentos possuem quatro funções que são interligadas e devem ser consideradas simultaneamente no seu processo de desenvolvimento, são elas: contenção, proteção, conveniência e comunicação. A contenção tem papel importante na indústria alimentícia por possibilitar o manuseio e transporte dos alimentos, além de protegê-los contra a poluição e minimizar a perda de produtos. A proteção, é considerada a atribuição mais importante das embalagens de alimentos, uma vez que é responsável por proteger o produto de influências ambientais, como água, gases, micro-organismos e poeira. Dessa forma, a integridade do alimento é preservada e garante-se o processo de conservação do alimento até seu consumo. Já a conveniência é uma demanda da sociedade por praticidade, como exemplos pode-se citar as embalagens de refeições rápidas próprias para aquecimento em micro-ondas ou forno e as embalagens compartimentalizadas contendo diferentes produtos a serem misturados na hora do consumo. Por último, a comunicação tem como finalidade apresentar informações como composição nutricional, preparo e vida útil, além do marketing associado ao consumidor. Já para a cadeia de distribuição, essa última função é de extrema importância devido aos códigos presentes nas embalagens, responsáveis por facilitar a organização e gerenciamento de estoques, por exemplo.

O mercado de embalagens de alimentos está aumentando cada vez mais devido ao crescimento da urbanização e da população mundial. Os sistemas de "delivery" e refeições "on the go" estão se tornando cada vez mais popularizadas, o que por consequência força uma resposta do mercado de embalagens alimentícias. Além disso, o consumidor exige que as embalagens utilizadas por suas marcas favoritas sejam seguras e sustentáveis (Ashley, 2005). Essas questões foram reafirmadas durante o período de pandemia, em que o mercado de alimentos embalados teve um aumento de quase 10 % comparado com 2019 (Province, 2020).

Para ter-se uma ideia da grandeza do setor de embalagens e sua importância, a Associação Brasileira de Embalagem (ABRE, 2019) realizou um estudo macroeconômico da indústria brasileira em 2019, e demonstrou que o valor bruto da produção física de embalagens atingiria o montante de R\$ 80,2 bilhões, conferindo um aumento de 6,5 % em relação ao alcançado em

2018. As embalagens plásticas são responsáveis por 41 % deste mercado, tendo um crescimento de 2,2 % em 2018 e 2,4 % em 2019 comparados com os anos anteriores.

De acordo com a *Ocean Conservancy* (2020), no ano de 2019 as embalagens de alimentos ocuparam a primeira posição no "ranking" de lixo coletado nas praias do mundo; as garrafas plásticas apareceram em terceiro lugar e as embalagens plásticas de *take away/out* em oitavo.

O grande acúmulo de embalagens plásticas, advindas de recursos não renováveis e não biodegradáveis, gera uma constante preocupação para minimizar estes impactos. Diversas alternativas vêm sendo estudadas, por exemplo o uso de materiais biodegradáveis. Além de apresentar características similares e competitivas em relação aos plásticos convencionais, esses materiais biodegradáveis devem possuir um preço aceitável no mercado e oferecer vantagens na gestão de resíduos (Song et al., 2009).

Segundo a ONU (2019), a população mundial chegará a 9,7 bilhões de habitantes até 2050. No entanto, aproximadamente 931 milhões de toneladas dos alimentos produzidos são desperdiçados no mundo todos anos (*FOOD WASTE INDEX REPORT*, 2021). Contudo, não há dúvidas de que a produção e o desperdício de alimentos são uma importante preocupação mundial, e é neste contexto que entram as embalagens inteligentes.

De acordo com Soltani Firouz, Mohi-Alden, & Omid (2021), embalagens inteligentes estão crescendo exponencialmente nos campos científico e industrial devido à necessidade de monitorar a qualidade dos alimentos, visando proteger o consumidor de alimentos impróprios para o consumo, aumentar a produtividade da indústria alimentar e reduzir o desperdício de alimentos.

2.2 Embalagens inteligentes

De acordo com Vanderroost et al. (2014), as embalagens inteligentes possuem um componente que atribui a elas a capacidade de sentir, detectar ou registrar alterações no produto ou no ambiente em que estão contidas. Portanto, esse tipo de embalagem é uma extensão da função usual de comunicação da embalagem tradicional, fornecendo ao indivíduo informações confiáveis e corretas sobre as condições do alimento, do ambiente e ainda da integridade da embalagem.

Yam, Takhistov & Miltz (2005) definem embalagens inteligentes como um sistema capaz de realizar funções inteligentes como detecção, registro, rastreamento, comunicação e aplicação de lógica científica, com o intuito de facilitar a tomada de decisão para estender a validade, aumentar a segurança, melhorar a qualidade e alertar sobre possíveis problemas. A embalagem e o alimento se movem constantemente juntos ao longo do ciclo da cadeia de abastecimento, sendo, portanto, o motivo pelo qual a embalagem é a melhor opção para incorporar um atributo que tenha a capacidade de comunicar as condições do alimento. É importante ressaltar que as embalagens ativas têm a capacidade de interagir com o alimento a fim de aumentar sua validade através da liberação de componentes ativos como enzimas, antioxidantes e antimicrobianos. Portanto, embalagens inteligentes são diferentes de embalagens ativas. Existe ainda um terceiro termo para este viés de embalagens, "Smart Packaging" que são definidas como a junção das atribuições das embalagens ativas e inteligentes, logo elas são capazes de interagir com o produto e fornecer informações sobre suas condições.

Segundo Robertson (2013), as embalagens inteligentes são definidas como embalagens que contêm um indicador interno ou externo para prover informações sobre a qualidade do alimento e/ou o histórico da embalagem. Para embalagens alimentícias, há duas categorias possíveis, a indicação de qualidade do produto e a que fornece maior comodidade. Dentre os dispositivos inteligentes que podem ser incorporados nas embalagens, estão os indicadores, os sensores e os armazenadores de dados (Kalpana et al., 2019).

Os dispositivos indicadores fornecem informações que estão ligadas à presença ou ausência de alguma substância, reação entre substâncias ou à concentração de determinada classe de substâncias (Ghaani et al., 2016). A informação tem caráter qualitativo ou semi quantitativo e é fornecida através de mudança de cor, aumento da intensidade da cor ou difusão do corante em um espaço definido (Kerry et al., 2006). Na maioria dos casos, a condição mais importante é que essas alterações visuais sejam irreversíveis visando não apresentar informações erradas (Vanderroost et al., 2014). É possível subdividi-los em três categorias de acordo com sua funcionalidade: indicadores de temperatura, de frescor e de gases.

Na primeira categoria, estão os indicadores mais comumente utilizados no mercado atualmente, uma vez que a temperatura é o fator com maior relevância na deterioração do alimento. Neste grupo, encontram-se os indicadores de temperatura crítica que funcionam a partir da exposição a temperaturas acima ou abaixo da especificação de armazenamento durante uma determinada quantidade de tempo (Kalpana et al., 2019). Os indicadores de tempo-temperatura (TTIs) são utilizados a fim de monitorar o histórico de temperatura ao longo da

cadeia de distribuição, e seu funcionamento é baseado em diferentes tipos de reações, como químicas, enzimáticas ou mecânicas (Firouz, Mohi-Alden & Omid, 2021). Como exemplo desse tipo de indicadores no mercado, estão o *Smart Dot* fabricado pela EVIGENCE SENSORS™ representado na Figura 1 que muda sua cor de acordo com temperaturas acima do estabelecido durante um determinado tempo e o *WarmMark® Time-Temperature Indicator* fabricado pela Delta Trak representado na Figura 2 que altera sua cor de acordo com o aumento de temperatura acima do estabelecido durante três períodos de tempo: curto, moderado e prolongado. Esses indicadores podem ser aplicados para qualquer produto alimentício que demanda armazenagem a uma determinada temperatura.

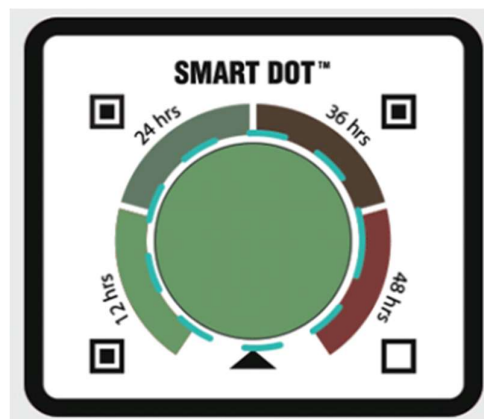


Figura 1 - Indicador de tempo-temperatura Smart Dot fabricado pela EVIGENCE SENSORS™.



Figura 2 - Indicador de tempo-temperatura WarmMark® fabricado pela Delta Trak.

Ao contrário dos indicadores de temperatura, os de frescor fornecem informação direta da condição do alimento pela detecção de compostos voláteis gerados dentro da embalagem (Han et al., 2018). Como exemplo, pode-se citar a liberação de etileno durante a maturação de frutas; o indicador comercial da RipeSense® apresentado na Figura 3, é um exemplo comercial dessa categoria, onde a etiqueta indicadora muda de cor conforme a quantidade de etileno liberado pela fruta, indicando se a fruta é ideal para consumo ou apta para suco. Outros exemplos de indicação de frescor a ser citado são aqueles que funcionam a partir da alteração de pH do meio, através da liberação de amins voláteis durante principalmente a deterioração de produtos cárneos (Kalpana et al., 2019). Estes compostos têm caráter básico, e portanto, utilizam-se indicadores de pH, como corantes sintéticos e naturais. Sendo assim, este tipo de embalagem inteligente utiliza indiretamente um composto para mensurar o parâmetro desejado.



Figura 3 - Indicador de frescor de frutas da marca RipeSense®.

Por último, os indicadores de gases são importantes para determinar se houve algum tipo de violação da embalagem, uma vez que o contato entre o alimento e os gases presentes no meio diminui o tempo de prateleira do produto. De acordo com Han (2019), diferentes tipos de indicadores de gás são usados em embalagens de alimentos que detectam oxigênio, etanol, sulfeto de hidrogênio (H₂S), vapor de água, dióxido de carbono ou outros componentes gasosos. Sendo o oxigênio o maior responsável pela deterioração dos alimentos, pode-se citar como exemplo no mercado o *Ageless Eye*® da Mitsubishi Gas Chemical Company, representado na

Figura 4 que tem sua cor alterada de acordo com a concentração de oxigênio presente na embalagem do alimento.

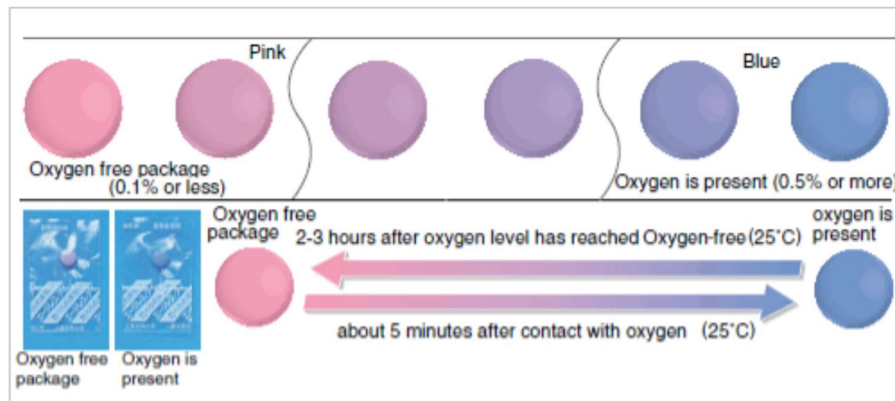


Figura 4 - Indicador comercial de gás oxigênio Ageless Eye® da Mitsubishi Gas Chemical Company.

Os armazenadores de dados não se encaixam em nenhuma das outras categorias de indicadores ou sensores, e sim representam uma tecnologia diferente. Essa nova categoria se dá devido ao fato de que eles não possuem a capacidade de fornecer informação direta sobre a qualidade do produto na embalagem, mas sim fazer com que as informações possam percorrer de forma mais eficiente através da cadeia de suprimentos (Ghaani et al., 2016). O código de barras foi um dos primeiros armazenadores de dados criados e hoje é o mais utilizado devido ao seu custo e sua simplicidade. Devido à necessidade de armazenar mais informações, foi necessário criar outras tecnologias que possibilitassem isso, como os códigos de duas dimensões, que hoje são mais comumente encontrados como QR codes. Por último, o RFID (*Radio frequency identification system*) possui, atualmente, a maior capacidade de armazenamento de dados. Em comparação com o código de barras comum, o RFID possui maior custo e necessidade de uma melhor rede de informações eletrônicas, mas a rastreabilidade e a promoção de qualidade e segurança são vantagens dessa tecnologia (Soltani Firouz et al., 2021).

Por fim, os sensores são considerados a tecnologia mais promissora no ramo de embalagens inteligentes, isto porque, possuem a capacidade de detectar, processar o sinal e informar as propriedades medidas. A primeira parte detecta as propriedades físicas e químicas,

convertendo-as em um sinal elétrico para que a segunda parte faça o processamento, e a terceira possa transmitir a informação gerada (Soltani Firouz et al., 2021).

Atualmente os dispositivos mais usados no mercado de embalagens inteligentes são os armazenadores de dados devido ao seu baixo custo. Entretanto, há muitas pesquisas sendo desenvolvidas na área de indicadores contendo compostos naturais provenientes de resíduos alimentícios. Tendo em vista o objetivo de reduzir o desperdício de alimentos através do aprimoramento da funcionalidade das embalagens, somado à utilização de resíduos alimentícios como indicadores, chega-se a um tópico muito promissor para a indústria alimentícia, e que será a base deste trabalho.

2.3 Agentes indicadores

2.3.1 Antocianinas

Na natureza, o maior responsável pela coloração dos alimentos pertence à classe dos flavonoides. Estruturalmente, eles são constituídos por quinze carbonos, formando uma estrutura do tipo C6-C3-C6 e são separados principalmente em seis categorias de acordo com a oxidação do anel central de pirano, conforme demonstrado na Figura 5. As antocianinas, são derivadas das antocianidinas, e diferem-se por possuírem uma ou mais de suas hidroxilas ligadas a açúcares. Por conta disso, esses pigmentos naturais são conhecidos por terem maior solubilidade em água e estabilidade quando comparados às antocianidinas (Março, Poppi e Scarminio, 2008).

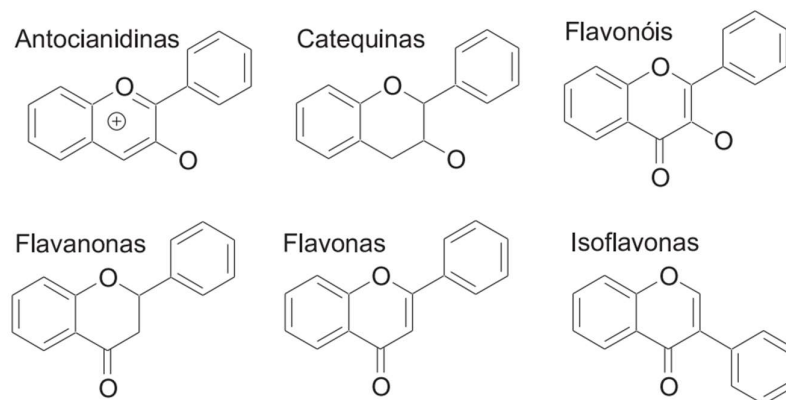


Figura 5 - Estrutura Química dos principais tipos de flavonóides.

Fonte: Adaptado de Março, Poppi e Scarminio (2008)

Na natureza, mais de 500 tipos de antocianinas já foram identificadas e são mais comumente encontradas em frutas, vegetais, flores e cereais. Estruturalmente, as antocianinas são derivadas de seis antocianidinas: cianidina, delphinidina, malvidina, pelargonidina, peonidina e petunidina. Na Figura 6 está representada a estrutura das antocianinas e na Tabela 1 são apresentados os radicais com suas respectivas cores e principais fontes.

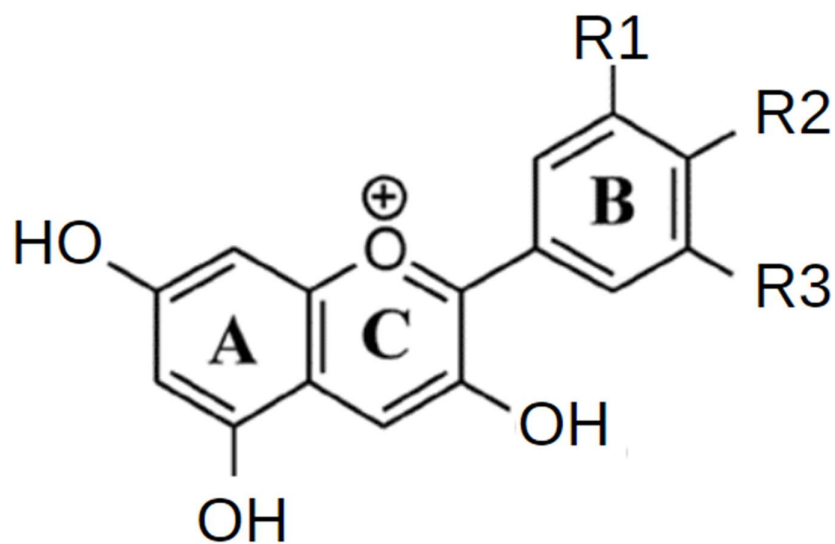


Figura 6 - Representação da estrutura básica das antocianidinas.

Fonte: Adaptado de Yong e Liu (2020).

Tabela 1 - Estrutura das principais antocianidinas com sua coloração e fontes.

ANTOCIANIDINAS	R1	R2	R3	COLORAÇÃO	FONTES
Cianidina	OH	H	H	Laranja - Vermelho	Repolho Roxo, Rabanete, Jabuticaba
Delfinidina	OH	OH	H	Vermelho - Azul	Romã, Berinjela
Malvidina	OCH3	OCH3	H	Vermelho - Azul	Uva, Feijão
Pelargonidina	H	H	H	Laranja	Morango, Amora, Rabanete
Peonidina	OCH3	H	H	Vermelho	Uva, Cereja
Petunidina	OCH3	OH	H	Vermelho - Azul	Petúnias

Fonte: Lopes et al., (2007)

Como mostrado na Tabela 1, cada fruta, vegetal ou flor possui uma antocianina predominante ou uma mistura de duas ou mais que conseqüentemente fornecem sua cor. De acordo com Wu e Prior (2005), foram detectadas 23 antocianinas no repolho roxo, todas derivadas da cianidina, já para o rabanete foram detectadas 34 antocianinas, majoritariamente derivadas da Pelargonidina com traços de cianidina. De acordo com Benmeziane et al. (2016), estão presentes na uva 12 tipos de antocianinas, porém as antocianidinas majoritárias correspondem à malvinida e à peonidina. Os diferentes tipos de antocianinas e suas fontes fazem com que a mudança de cor seja distinta com as variações de pH.

Estudos recentes mostram que as antocianinas possuem características antioxidantes e antimicrobianas, além de possuírem benefícios à saúde como ação anti-inflamatória, anticarcinogênica e antidiabética. Frente a essas características biológicas, as antocianinas são comumente utilizadas no desenvolvimento de embalagens ativas, principalmente por suas atribuições de evitar a proliferação de microrganismos.

Além de serem utilizadas também como corantes naturais na indústria alimentícia, as antocianinas podem ser usadas como indicadores, pois apresentam a capacidade de alterar sua coloração de vermelho para rosa, roxo, azul e finalmente amarelo de acordo com o aumento do pH do meio em que se encontram. Essa alteração da coloração das antocianinas se deve a uma mudança estrutural, iniciando pelo cátion flavílico vermelho para a base quinoidal roxo e azul, pseudobase carbinol sem coloração e chalcona amarela. Na Figura 7 estão representadas as diferentes estruturas das antocianinas de acordo com a alteração do pH.

As propriedades de alteração de pH das antocianinas são extremamente úteis para o desenvolvimento de embalagens inteligentes. Ademais, a estabilidade dessa classe de indicadores naturais pode ser alterada pela luz, temperatura, enzimas e oxigênio. Para que esse problema seja minimizado, as antocianinas podem ser combinadas com outras substâncias, como enzimas, flavonoides, alcaloides, aminoácidos, ácidos orgânicos e metais (Yong e Liu, 2020).

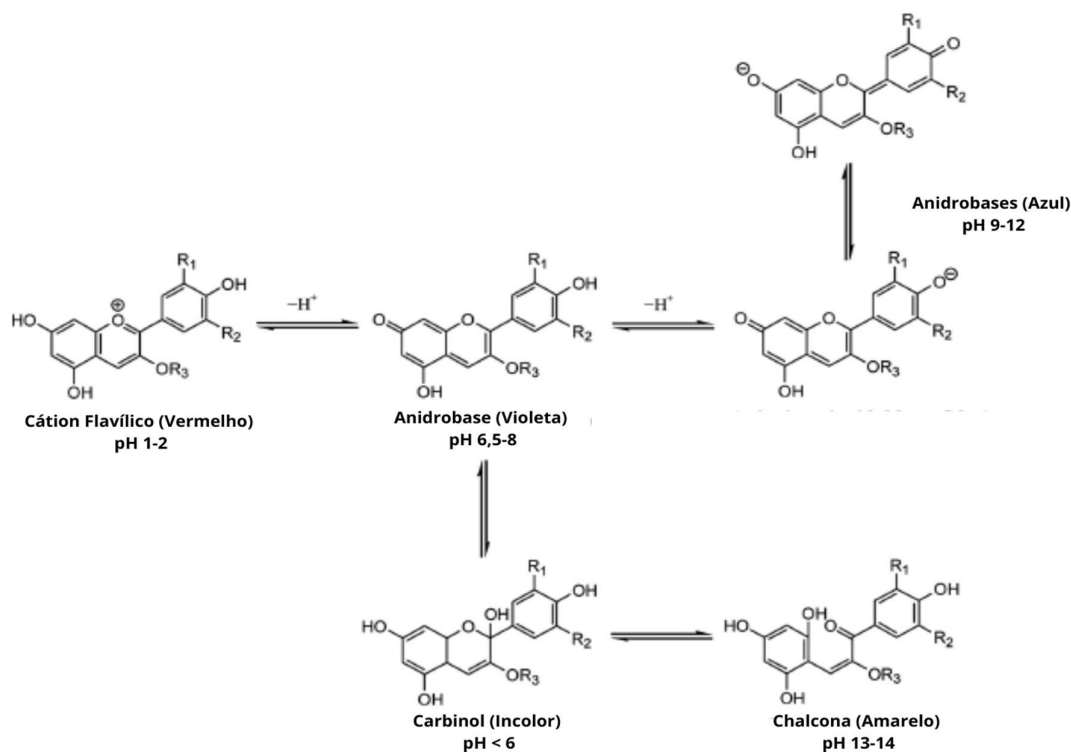


Figura 7 - Representação das diferentes estruturas das antocianinas de acordo com a alteração de pH.

Fonte: Adaptado de Yong e Liu (2020).

Foram selecionados alguns trabalhos para serem discutidos a fim de situar a pesquisa científica de indicadores naturais de pH provenientes de antocianinas. O primeiro a ser evidenciado foi desenvolvido por Terci e Rossi (2002) com o intuito de estudar o comportamento de antocianinas de diferentes fontes. Foram utilizados para fabricação dos extratos, as seguintes fontes de antocianinas: amora, jabuticaba, jambolão e uva. Para avaliar a adequação desses extratos como indicadores de pH, foram utilizadas soluções tampão com pH variando de 1 a 14. Concluiu-se que eles assumem diferentes colorações de acordo com a mudança de pH que são facilmente identificadas pela observação visual.

Outro estudo a ser comentado, foi desenvolvido por Weston et al. (2020) com o intuito de estudar o comportamento de um indicador de pH fabricado com antocianina proveniente do repolho roxo para monitoramento do leite. Foram fabricados diferentes filmes pelos métodos de *casting* e impressão com jato de tinta em membranas nitrocelulósicas. Para realizar o teste, o pH do leite foi ajustado utilizando ácido láctico uma vez que considera-se que o leite está

estragado no intervalo de pH entre 4 e 4,5. Afirmou-se que a incorporação de etiquetas indicadoras de pH nas embalagens de leite trouxe diversos benefícios ligados ao desperdício deste alimento, visto que ela detectou a mudança de pH no alimento.

Somente no último ano, em 2020, diversos estudos relacionados à produção e caracterização de embalagens inteligentes indicadoras de pH à base de diferentes biopolímeros e antocianinas foram publicados. A Tabela 2 mostra os principais polímeros, fontes de antocianinas e métodos de produção utilizados nestes últimos estudos.

Tabela 2 - Publicações envolvendo o estudo de embalagens inteligentes indicadoras de pH à base de diferentes polímeros e antocianinas.

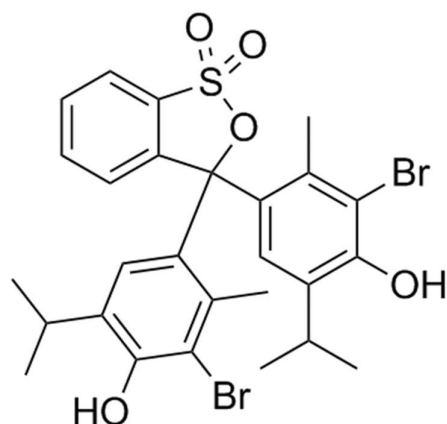
Polímero	Fonte de antocianina	Método de Produção	Plastificante	Referência
Amido de milho	Repolho roxo	Casting	Glicerol	Sanches et al. (2021)
Amido de milho e gelatina	Rabanete	Casting	Glicerol	Chayavanich, Thiraphibundet e Imyim (2020)
Amido de mandioca	Uva	Extrusão	Glicerol	Vedove, Maniglia e Tadini (2021)
Quitosana	Tomate roxo	Casting	-	Li et al. (2021)
Metilcelulose e Quitina	Bérberis vermelha	Casting	Glicerol	Sani et al. (2021)

2.3.2 Corantes sintéticos

Como mencionado anteriormente, indicadores naturais de pH, como as antocianinas, podem ser facilmente encontrados na natureza. Além dos naturais, atualmente encontram-se indicadores sintéticos no mercado. Tanto os indicadores naturais quanto os sintéticos são frequentemente compostos por bases ou ácidos orgânicos fracos. Os indicadores sintéticos mais utilizados são a fenolftaleína, violeta de metila, azul de bromofenol, alaranjado de metila, azul de bromotimol, vermelho de metila, vermelho de fenol, verde de bromocresol e amarelo de alizarina R (Chemistry Libretexts, 2020).

Os dois corantes que serão utilizados neste trabalho são o azul de bromotimol e o vermelho de metila, portanto esses serão principalmente abordados nesta seção. O primeiro possui faixa de pH entre 6 e 7,6 e sua mudança de cor se dá de amarelo a azul. Já o vermelho de metila tem sua faixa de pH entre 4,4 a 6,2 variando de amarelo a vermelho (Chen et al., 2019). A mistura entre indicadores com diferentes faixas de pH resulta na ampliação de sua faixa, como exemplo, a proporção de 3:2 de azul de bromotimol e vermelho de metila proporciona a detecção de alteração de pH na faixa entre 4,4 e 7,1 modificando sua cor de vermelho a verde (Hu et al., 2014). Na Figura 8 a) é apresentada a estrutura química do indicador azul de bromotimol, e na figura 8 b) o vermelho de metila.

a)



b)

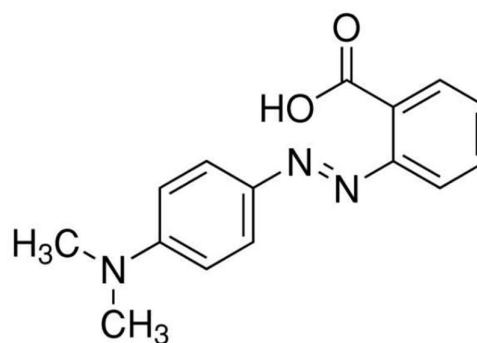


Figura 8 - Estrutura química dos indicadores de pH sintéticos presentes no mercado: azul de bromotimol (a) e vermelho de metila (b).

Fonte: Chemical Book

A explicação química para a mudança de cor dos indicadores se dá por conta da doação ou recebimento de um próton. A teoria de Brønsted-Lowry demonstra que o ácido é doador de prótons e a base é receptora de prótons. Como os indicadores são ácidos fracos, o equilíbrio entre a forma protonada e a forma aniônica é controlado pela concentração de íons de hidrogênio. O funcionamento dos indicadores pode ser genericamente explicados através da Equação 1 apresentada a seguir, em que HIn se refere ao indicador, H^+ o íon de hidrogênio e In^- a forma aniônica do indicador.



Foram selecionados alguns trabalhos para serem discutidos a fim de situar a pesquisa científica de embalagens inteligentes com indicadores sintéticos de pH. O primeiro a ser evidenciado, foi desenvolvido por Chen, Zhang, Bhandari e Yang (2019) com o intuito de estudar o comportamento de diferentes tipos de indicadores sintéticos para monitoramento do frescor da carne de suíno. Neste trabalho, foram fabricados seis filmes através do método de *casting* utilizando metilcelulose, polietilenoglicol e a solução do indicador preparada com etanol. Os filmes foram preparados variando o tipo de indicador e o pH da solução conforme Tabela 3. Com os filmes prontos, foram realizados testes sensoriais, químicos e microbiológicos. A partir deles foi concluído que o filme com melhor resposta foi o de número 3, isto porque houve uma correlação entre a análise de amônia volátil e contagem de microrganismos aeróbios em placa de petry, permitindo o monitoramento em tempo real da deterioração da carne suína. Além disso, a combinação dos indicadores forneceu uma boa mudança visual de cor ilustrando o frescor da carne suína conforme apresentado na Figura 9.

Tabela 3 - Corantes sintéticos usados na preparação dos filmes indicadores: azul de bromotimol, púrpura de bromocresol e vermelho de metila.

Fonte: Chen, Zhang, Bhandari e Yang (2019).

Código	Corante	pH da mistura
Indicador 1	Púrpura de bromocresol	4.5
Indicador 2	Azul de bromotimol	5.3
Indicador 3	Azul de bromotimol: vermelho de metila 3:2	5.0
Indicador 4	Púrpura de bromocresol	4.2
Indicador 5	Azul de bromotimol	4.2
Indicador 6	Azul de bromotimol: vermelho de metila 3:2	4.4

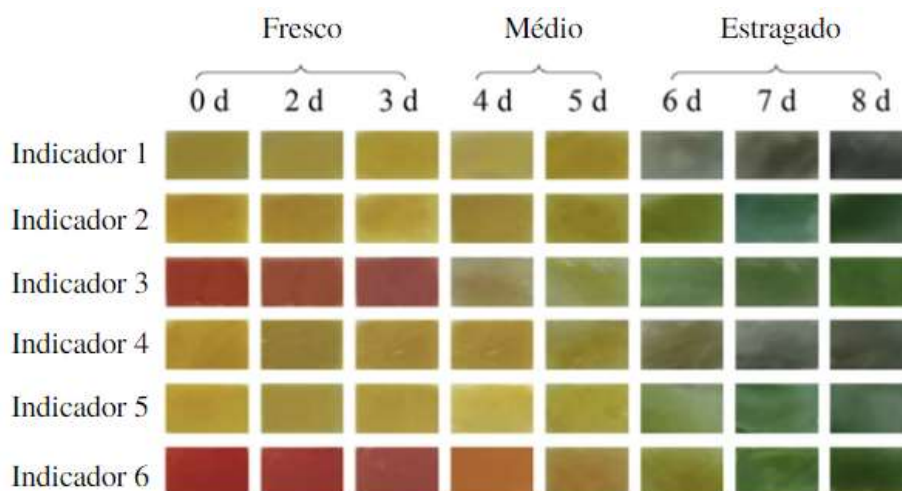


Figura 9 - Alteração de cor dos indicadores na carne suína durante oito dias de armazenamento na temperatura de 5°C.

Fonte: Adaptado de Chen, Zhang, Bhandari e Yang (2019).

Outro importante estudo encontrado foi desenvolvido por Julyaningsih, Latief e Dirpan (2021) com o intuito de estudar o comportamento de diferentes tipos de indicadores sintéticos para monitoramento do frescor do atum. Foram preparados seis filmes através da imersão de filtro de papel celulósico em soluções com diferentes indicadores: A1 (vermelho de metila em pH 4.4); A2 (vermelho de metila em pH 2.2); A3 (azul de bromotimol em pH 5.8); A4 (bromotimol azul em pH 2.9); A5 (bromotimol azul e vermelho de metila em proporção 1:1 e pH 5.10); A6 (bromotimol azul e vermelho de metila em proporção 1:1 e pH 2.55). Foram realizados testes sensoriais, químicos e microbiológicos, e a partir deles foi concluído que os papéis com melhor resposta foram os de número 1 e 6 devido à mudança de coloração visível. Por fim, o de número 6 foi escolhido como o melhor indicador por fornecer um intervalo maior de pH.

O último estudo a ser comentado foi desenvolvido por Rukchon, Nopwinyuwong, Trevanich, Jinkarn e Suppakul (2021) com o intuito de estudar o comportamento de diferentes tipos de indicadores sintéticos para monitoramento do frescor da carne de frango. Foram preparados três filmes através do método de *casting* utilizando metilcelulose, polietileno glicol e a solução do indicador preparada com etanol. A primeira solução de indicador foi preparada com azul de bromotimol e vermelho de metila na proporção de 2:3. A segunda solução foi preparada com azul de bromotimol, verde de bromocresol e vermelho de fenol na proporção de 6:9:35. Para obter os três filmes, foram utilizadas 1,25 mL da primeira solução, 2, 2,5 mL da primeira solução e 1 mL da segunda solução juntamente com o polímero e o plastificante. A partir dos resultados, os autores concluíram que o melhor filme foi aquele contendo 2,5 mL da solução de azul de bromotimol e vermelho de metila (2:3). Esse filme apresentou a detecção mais rápida e mais sensível aos metabólitos de deterioração da carne de frango através de um método colorimétrico não invasivo.

Considerando os estudos avalidos, conclui-se que a melhor solução de indicadores a ser utilizadas é contendo azul de bromotimol e vermelho de metila para produção de embalagens inteligentes.

3 Materiais e Métodos

Neste capítulo estão apresentados os métodos utilizados para a produção dos filmes de amido com indicadores naturais e sintéticos. Por fim, serão apresentados os testes realizados com diferentes faixas de pH e os testes colorimétricos.

3.1 Preparo dos filmes de amido com indicadores naturais

Para a formulação dos filmes foram utilizados o amido de mandioca como biopolímero, o glicerol (Êxodo Científica, Brasil) como plastificante e o indicador natural em pó. O amido de mandioca (marca Fritz e Frida) foi comprado em um mercado local na cidade de Porto Alegre (RS), assim como o rabanete e o repolho roxo. Já o resíduo proveniente da uva foi fornecido por uma vinícola localizada na cidade de Cotiporã na Serra Gaúcha. O resíduo de uva advindo da produção de vinho, as cascas de rabanete e o repolho roxo foram primeiramente congelados em ultrafreezer a -30°C (modelo CL 120-40, Coldlab, Brasil) durante 72 horas e colocados no liofilizador (modelo LS 6000, Terroni Equipamentos, Brasil) por 48 horas. Os resíduos secos foram triturados em liquidificador doméstico e peneirados utilizando uma peneira mesh 80. A produção dos filmes foi realizada pela técnica de casting de acordo com a metodologia de Talja et al. (2008), com algumas modificações. Na Tabela 4 está apresentada a formulação das soluções filmogênicas.

Tabela 4 - Insumos e quantidades utilizadas no preparo dos filmes de amido com indicadores naturais

Insumos	Quantidade
Amido de mandioca	4 g
Glicerol	1,2 g
Água destilada	100 mL
Indicador natural em pó	1 g

As soluções filmogênicas foram submetidas à agitação mecânica em banho termostático (modelo 562, Fisatom, Brasil) a 90 °C durante 8 minutos para gelatinização do amido. Após, as soluções filmogênicas foram espalhadas em placas de Petri na gramatura de 0,34 g/cm². Essas placas foram dispostas em um secador com circulação forçada de ar (De Leo A5AFD/0915, Brasil) por 24 horas na temperatura de 35 °C. Após secos, os filmes foram colocados em uma câmara de vidro contendo uma atmosfera saturada de nitrato de magnésio (UR = 55% na T = 25 °C) por 48 horas.

3.2 Preparo dos filmes de amido com corantes sintéticos

Para a formulação dos filmes foram utilizados o amido de mandioca como biopolímero, o glicerol (Êxodo Científica, Brasil) como plastificante e uma solução contendo azul de bromotimol (Êxodo Científica, Brasil) e vermelho de metila (Neon Comercial®, Brasil) como indicador. Foram preparadas duas soluções de 5g/L dos corantes supracitados em etanol P.A. (Dinâmica®, Brasil) de acordo com Chen et al. (2019), porém a solução de vermelho de metila precisou ser filtrada. A produção dos filmes foi realizada pela técnica de *casting* de acordo com a metodologia de Talja et al. (2008), com algumas modificações. Na Tabela 5 está apresentada a formulação das soluções filmogênicas.

Tabela 5 - Insumos e quantidades utilizadas no preparo dos filmes de amido com indicadores sintéticos.

Insumos	Quantidade
Amido de mandioca	4 g
Glicerol	1,2 g
Água destilada	100 mL
Solução de Azul de bromotimol	2,4 mL
Solução de vermelho de metila	1,6 mL

As soluções filmogênicas foram submetidas à agitação mecânica em banho termostático (modelo 562, Fisatom, Brasil) a 90 °C durante 8 minutos para gelatinização do amido. Após, as soluções filmogênicas foram espalhadas em placas de Petri na gramatura de 0,34 g/cm². Essas placas foram dispostas em um secador de alimentos (De Leo A5AFD/0915, Brasil) com convecção forçada de ar por 24 horas na temperatura de 35 °C. Após secos, os filmes foram colocados em uma câmara de vidro contendo uma atmosfera saturada de NaCl e com umidade controlada por 48 horas.

3.3 Testes colorimétricos para avaliação dos filmes como indicadores de mudança de pH

Os filmes obtidos foram cortados em pequenos pedaços com tamanho aproximado de 2 x 2 cm e submersos em soluções tampão (Dinâmica® e Synth®) com valores de pH de 2, 4, 5, 6, 7 e 10 com o objetivo de avaliar a mudança de cor e seu potencial como indicador. No caso dos filmes com corantes sintéticos, a mudança de cor geralmente é instantânea, porém estabeleceu-se a leitura colorimétrica das amostras após 7 min de imersão nas soluções tampão a fim de

padronizar as respostas, minimizando as diferenças de intensidade de cor decorrente do tempo de imersão.

As análises de cor foram realizadas em colorímetro de bancada ColorQuest XE (Hunter Laboratory, USA) na escala CIELab*, com D65 como iluminante e ângulo de observação de 10°.

Para leitura, os filmes foram colocados entre placas de vidro à frente de uma superfície plana de coloração padrão branca ($L^*=97,39$, $a^*=0,03$ e $b^*=1,77$) usada como superfície de controle de calibração.

O diagrama de cores do sistema CIELAB está representado na Figura 10. Esses parâmetros são coordenadas em diagrama tridimensional, onde o encontro dos três eixos sobre um ponto do diagrama define uma cor específica. A coordenada L^* corresponde à luminosidade da amostra, com valores variando de 0 (preto puro) a 100 (branco puro). A coordenada de cromaticidade a^* indica a presença das cores verde e vermelha através de valores negativos e valores positivos, respectivamente, enquanto que a coordenada de cromaticidade b^* pode variar de valores negativos (cor azul) a positivos (cor amarela).

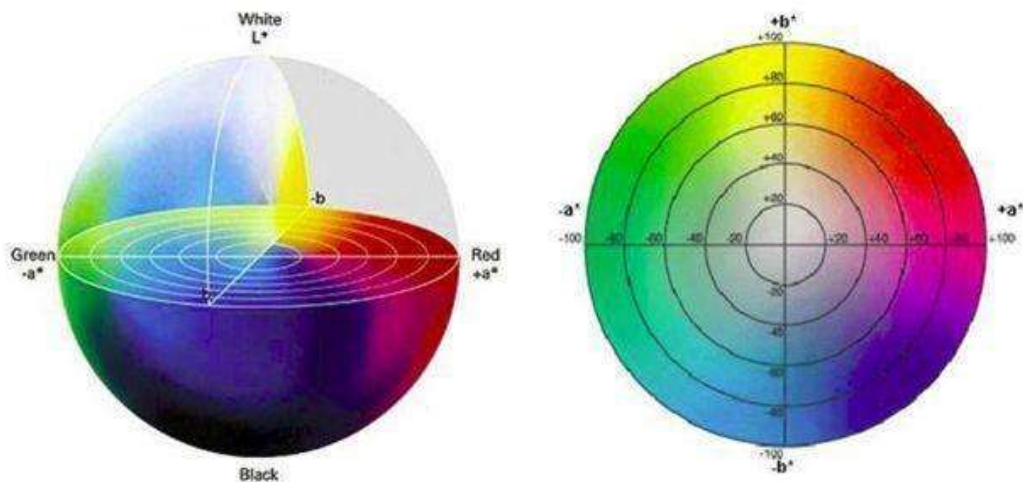


Figura 10 - Diagrama representativo do sistema de cores CIELab.

(Fonte: CIE, 1978)

A variação total de cor (ΔE^*) pode ser calculada de acordo com a Equação 2.

$$\Delta E^* = [(L^*_{amostra} - L^*_{0})^2 + (a^*_{amostra} - a^*_{0})^2 + (b^*_{amostra} - b^*_{0})^2]^{1/2} \quad (2)$$

Onde L^*_0 , a^*_0 e b^*_0 se referem à amostra padrão. Nos cálculos que serão apresentados, o padrão de referência será alterado dependendo do referencial de comparação.

Além do espaço de cores $L^*a^*b^*$, utiliza-se também o espaço de cores $L^*C^*h^*$ que é representado através do mesmo diagrama, porém fazendo uso de coordenadas cilíndricas ao invés de coordenadas retangulares, conforme a Figura 11. Nesse espaço de cores, o C^* indica o “croma” e o h é um ângulo de tonalidade. O croma, que é calculado conforme mostrado na Equação 3, fornece informações sobre a vivacidade de uma cor, enquanto a tonalidade é o atributo no qual as cores são tradicionalmente definidas como avermelhadas, alaranjadas e amareladas.

$$C^*_{ab} = [a^{*2} + b^{*2}]^{1/2} \quad (3)$$

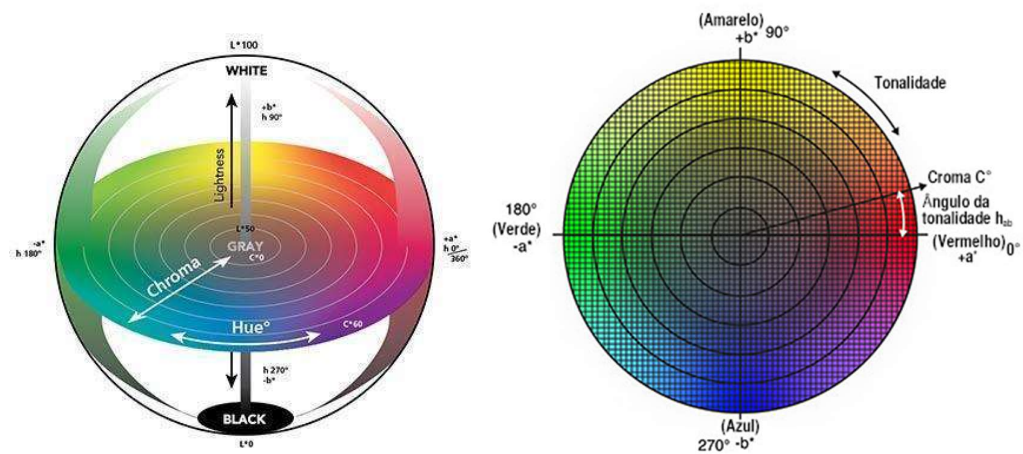


Figura 11 - Diagrama de cores mostrando as coordenadas cilíndricas relacionadas à saturação da cor (croma) e ângulo de tonalidade (h).

O valor de croma C^* é 0 no centro e aumenta conforme a distância deste. O ângulo de tonalidade h inicia-se no eixo $+a^*$ e é dado em graus; 0° sendo $+a^*$ (vermelho), 90° sendo $+b^*$ (amarelo), 180° sendo $-a^*$ (verde) e 270° sendo $-b^*$ (azul).

A determinação do ângulo de tonalidade deve ser realizada compensando o quadrante no qual os dados aparecem. Apenas os resultados com um valor positivo são obtidos para o primeiro quadrante ($+a^*$, $+b^*$). Os outros quadrantes devem ser tratados de forma que haja uma representação de 360° e os resultados sejam expressos como números positivos.

Os valores dos ângulos de tonalidade são definidos pelas seguintes Equações:

$$H_{ab} = \arctan (b^*/a^*) \quad (4)$$

$$H_{ab} = 180 + \arctan (b^*/a^*) \quad (5)$$

$$H_{ab} = 360 + \arctan (b^*/a^*) \quad (6)$$

A Equação 4 é utilizada quando os valores de a^* e b^* são positivos (quadrante I), a Equação 5 quando a^* e b^* são negativos (quadrante III) e quando a^* é negativo e b^* positivo (quadrante II), por fim a Equação 6 é utilizada quando a^* é positivo e b^* negativo (quadrante IV).

Apesar das palavras não serem exatas como os números, pode-se utilizá-las para descrever as diferenças de cores. A Figura 12 mostra alguns dos termos utilizados para descrever as diferenças de cores em termos de luminosidade e croma. Os termos mostrados nessa Figura indicam a direção das diferenças de cores, mas sem a utilização de um adjetivo não podem indicar o grau da diferença de cor. Quando a diferença de Croma não é muito grande, poderíamos acrescentar um adjetivo, dizendo que tal cor é “levemente” mais pálida que outra, para indicar o grau de diferença, por exemplo.

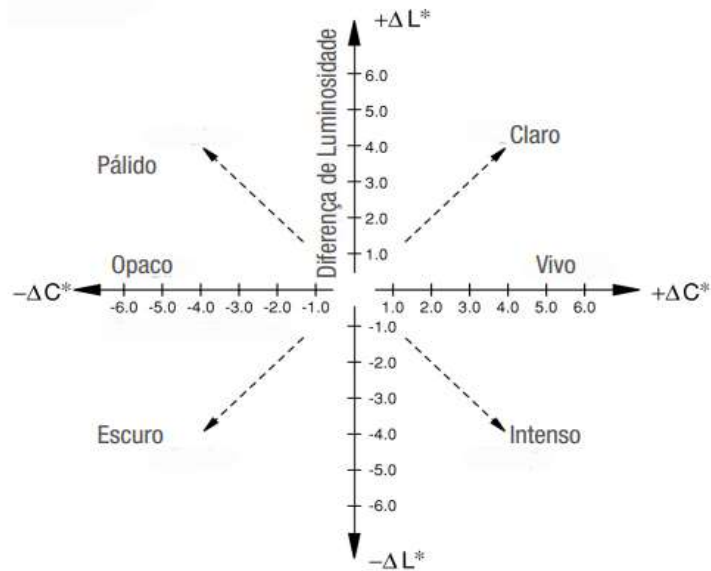


Figura 12 - Termos para descrever as diferenças em cromatismo e luminosidade.

Para comparar de forma qualitativa os diferentes tipos de antocianinas em um mesmo pH, os dados de cores (L^* , a^* e b^*) foram traduzidos para o espaço RGB utilizando uma ferramenta de conversão (NIX SENSOR Ltda., Ontario, Canadá). O objetivo dessa análise é simular a cor dos filmes, de forma a proporcionar uma indicação visual.

4 Resultados e Discussões

Este capítulo apresenta os resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho, referentes ao teste de pH e às análises colorimétricas nos filmes de amido com indicadores naturais e indicadores sintéticos.

4.1 Sensibilidade dos filmes de amido com indicadores sintéticos à mudança de pH

Os filmes produzidos com corantes sintéticos (azul de bromotimol e vermelho de metila) foram preparados conforme descrito no item 3.2. Na Figura 13 estão mostradas as soluções filmogênicas espalhadas nas placas de Petry antes e depois da etapa de secagem dos filmes. É possível observar que houve uma mudança considerável de cor entre a solução filmogênica

antes da secagem (coloração vermelha intensa) e o filme após a secagem (coloração laranja pálido).

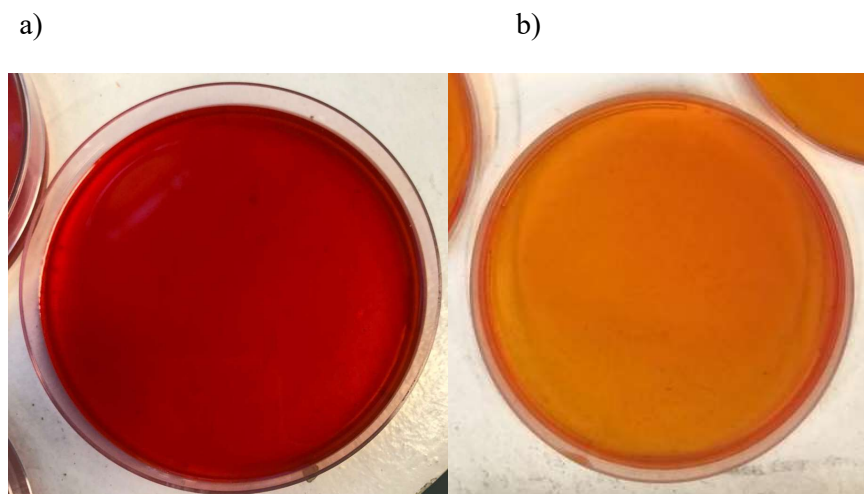


Figura 13 - Soluções filmogênicas à base de amido com a mistura de corantes sintéticos (azul de bromotimol e vermelho de metila) espalhadas nas placas de Petry antes (a) e depois (b) da etapa de secagem.

Após a retirada dos filmes das placas de Petry, os mesmos foram cortados em pequenos pedaços e mergulhados em soluções tampão com valores de pH de 4, 5, 6, 7 e 8. A Figura 14 mostra como ficaram os filmes de amido com corantes sintéticos após 7 minutos de imersão nas soluções tampão.

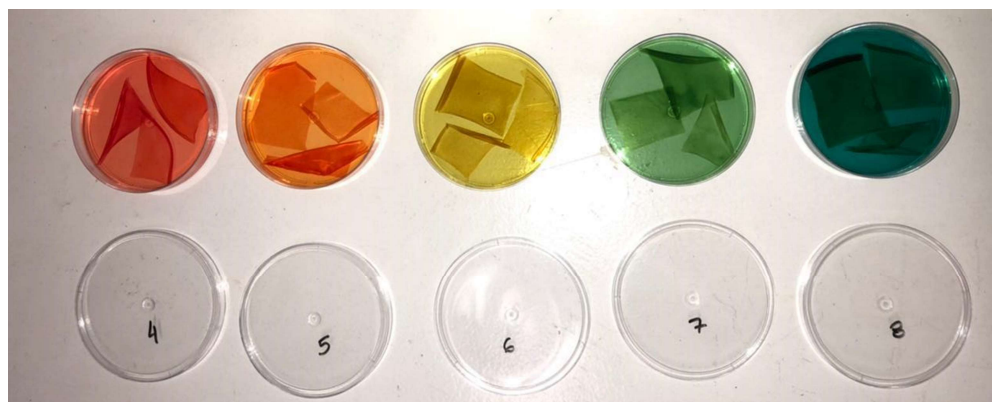


Figura 14 - Filmes de amido com corantes sintéticos (azul de bromotimol e vermelho de metila) após 7 minutos de imersão em soluções de pH com valores de 4, 5, 6, 7 e 8.

Analisando visualmente a Figura 14, fica evidente a diferença de coloração dos filmes de amido nos diferentes valores de pH testados. No entanto, ao retirar os filmes das soluções tampão, os mesmos mostraram rapidamente alterações de cor, não sendo possível realizar as análises de cor no filme. Para fins de comparação, analisou-se as soluções tampão, visto que elas apresentam a mesma cor do filme em questão.

Mesmo que não tenham sido realizados testes envolvendo a aplicação dos indicadores em alimentos como produtos cárneos, percebe-se que os resultados obtidos neste trabalho com as soluções tampão se assemelham com os encontrados por Chen et al. (2019). Estes autores aplicaram filmes de metilcelulose para monitoramento da carne de suíno, uma vez que ela passa de fresca à estragada no intervalo de pH entre 5 e 6 (Chen et al., 2019); já a carne de peixe apresenta maiores alterações de frescor entre os pHs 7 e 8 (Julyaningsih, Latief e Dirpan, 2020). Conclui-se que, no quesito sensibilidade e percepção visual, a combinação entre os corantes azul de bromotimol e vermelho de metila é ideal para produção de embalagens inteligentes indicadoras de pH.

Os valores dos parâmetros de cor encontrados nas soluções tampão após imersão dos filmes com corantes sintéticos estão apresentados na Tabela 6, conclui-se que os maior variação total de cor entre amostras subsequentes foi obtida nos pHs 5 e 6, e 6 e 7. Como não foi utilizado um padrão branco atrás da cubeta contendo a solução tampão, os resultados não foram conclusivos quanto ao valor exato destes parâmetros. Assim, ressalta-se a importância de se utilizar o fundo branco para execução da análise de cor.

Tabela 6 - Resultados dos parâmetros de Luminosidade (L^*), cromaticidade (a^*), cromaticidade (b^*) e variação total de cor entre amostras subsequentes (ΔE^*), ângulo de tonalidade (Hab) dos filmes de amido contendo corantes sintéticos.

Amostra	L^*	a^*	b^*	ΔE^*	Hab
pH 4	$31,07 \pm 0,14$	$15,25 \pm 0,38$	$6,48 \pm 0,28$	-	23,02
pH 5	$31,30 \pm 0,06$	$13,98 \pm 0,22$	$7,28 \pm 0,18$	1,52	27,50
pH 6	$32,68 \pm 0,01$	$2,21 \pm 0,05$	$8,88 \pm 0,04$	11,96	76,05
pH 7	$28,24 \pm 0,81$	$-3,63 \pm 0,27$	$2,49 \pm 0,86$	9,73	145,61
pH 8	$26,77 \pm 0,00$	$-0,60 \pm 0,00$	$-1,11 \pm 0,00$	4,93	241,61

4.2 Sensibilidade dos filmes de amido com indicadores naturais à mudança de pH

Os filmes produzidos com os indicadores naturais provenientes da uva, rabanete e repolho roxo foram preparados conforme descrito no item 3.1. Na Figura 15 são mostradas as soluções filmogênicas com repolho roxo e rabanete espalhadas nas placas de Petry antes e depois da etapa de secagem dos filmes, respectivamente.

Houve uma grande diferença visual entre as soluções filmogênicas com os indicadores do repolho roxo e do rabanete antes e após a etapa de secagem. Um dos possíveis motivos é devido ao longo tempo em que os filmes ficaram armazenados na câmara de vidro antes de serem submetidos aos testes. O outro motivo que explica essa alteração é devido à instabilidade da antocianina como corante natural. A estabilidade da antocianina não é somente influenciada pela temperatura, luz, íons metálicos, presença de oxigênio e pH, mas também pela sua estrutura molecular.

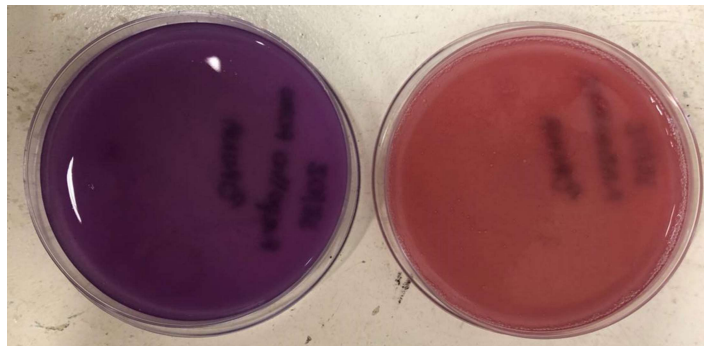


Figura 15 - Soluções filmogênicas dos filmes de amido com indicadores naturais provenientes do repolho roxo (a) e do rabanete (b), espalhadas nas placas de Petry antes da etapa de secagem.

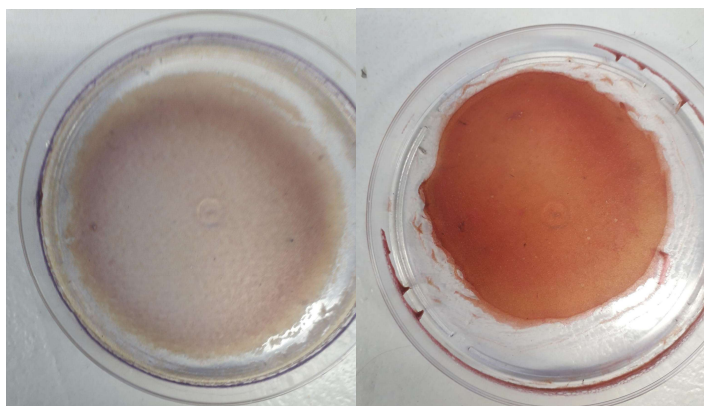


Figura 16 - Filmes de amido com indicadores naturais provenientes do repolho roxo (a) e do rabanete (b) nas placas de Petry depois da etapa de secagem.



Figura 17 - Filmes de amido com indicadores naturais provenientes da uva nas placas de Petry antes (a) e depois (b) da etapa de secagem.

Os filmes de amidos com resíduo de vinho após a etapa de secagem não apresentaram o mesmo comportamento que os filmes de amido com repolho roxo e rabanete, como pode ser visto na Figura 17. Esse fato pode estar relacionado à estrutura e quantidade de antocianinas presentes no bagaço da uva. Quanto à estrutura, as antocianinas podem ser aciladas, sendo que a acilação é relativamente pouco comum entre as plantas e restrita a poucas famílias e gêneros, porém é frequente em espécies do gênero *Vitis*. No trabalho de Moloney et al. (2018) concluiu-se que as antocianinas aciladas por ácidos hidroxicinâmicos (HCAs) resultaram em uma maior estabilização de cor e resistência à perda de cor ao longo prazo, similar ao reportado por Saito et al. (1995) que também concluíram que os pigmentos acilados são mais estáveis que seus análogos.

Outros autores também relataram informações importantes sobre a acilação; Brindle & Timberlake (1997) observaram que a presença de um ou mais grupos acila na molécula de antocianina inibe a hidrólise do cátion flavílico (vermelho) para formar a base carbitol (incolor), permitindo a formação preferencial da base quinoidal (azul), mantendo a coloração em meios levemente ácidos e neutros. Fei et al. (2021), ao promoverem a acilação da antocianina proveniente do mirtilo com diferentes quantidades de ácido maleico, obtiveram resultados satisfatórios em relação à melhora da estabilidade do pigmento. O melhor resultado obtido para a estabilidade de cor foi com uma quantidade intermediária de ácido maleico, o que indica que o excesso deste composto pode fornecer um resultado contrário ao esperado. Segundo Trouillas et al. (2016) há uma interação hidrofóbica entre o anel pirílio e o grupo acila que protege o anel aromático de ataques nucleofílicos da água.

Além dos fatores citados anteriormente, a estabilidade da cor das antocianinas também é dependente da concentração dos pigmentos. No trabalho desempenhado por Takikawa (2014) sobre a cinética de degradação térmica de antocianinas provenientes de frutas vermelhas, concluiu-se que maiores concentrações de pigmentos levam a uma menor degradação no mesmo tempo de armazenamento. Giusti (2003) concluiu que o aumento da concentração das antocianinas também promove uma maior estabilidade da cor através de auto-associação. A quantidade de antocianina reportada por Mallacrida & Motta (2006) em cultivares de uva foi de até 750 mg/100 gramas de fruta madura, já no repolho roxo foram quantificadas em média 175 mg/100 g (Lopes et al., 2006).

Cortez et al. (2017) realizaram uma revisão sobre os diferentes métodos de estabilização da antocianina para aplicação em alimentos. Nesse trabalho são citados diversos estudos

relacionados ao assunto, e ainda são apresentadas relações de compostos utilizados na estabilização das antocianinas, de patentes existentes e exemplos de compostos e métodos usados para este fim. Alguns dos compostos citados para estabilização das antocianinas são pectinas e proteína de soro de leite, ciclodextrinas, compostos fenólicos e íons metálicos.

Após breve explicação das possíveis diferenças encontradas na coloração inicial dos filmes, serão mostradas figuras relacionadas à coloração dos mesmos após imersão nas soluções tampão. Após a retirada dos filmes das placas de Petry, os mesmos foram cortados em pequenos pedaços e mergulhados em soluções tampão com valores de pH de 2, 4, 5, 6, 7 e 10. A Figura 18 mostra como ficaram os filmes de amido com o indicador natural advindo do rabanete após 7 minutos de imersão nas soluções tampão.

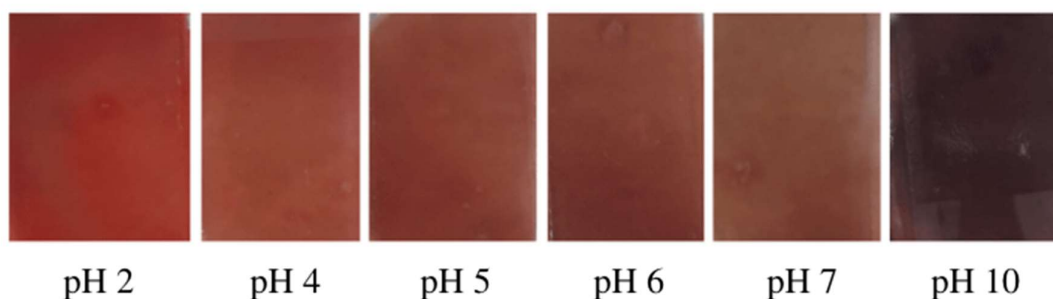


Figura 18 - Filmes de amido com indicador natural proveniente do rabanete após 7 minutos de imersão em soluções tampão de diferentes valores de pH.

Analisando visualmente as amostras de filme após imersão nas soluções tampão, fica evidente a alteração de cor principalmente nos valores extremos (pH 2 e pH 10). Estes resultados se assemelham aos resultados visuais de mudança de cor obtidos por Chayavanich et al. (2020) em filmes de amido de milho e gelatina com rabanete, principalmente nos valores de pH de 2 e 10 em que as cores são vermelha e roxa, respectivamente.

A Figura 19 mostra como ficaram os filmes de amido com o indicador natural proveniente do repolho roxo após 7 minutos de imersão nas soluções de pH. Diferente dos filmes de rabanete que apresentaram visualmente colorações avermelhadas, o repolho roxo apresentou colorações mais rosadas. Maiores discussões sobre a tonalidade e diferença de cor entre as amostras serão feitas no tópico a seguir.

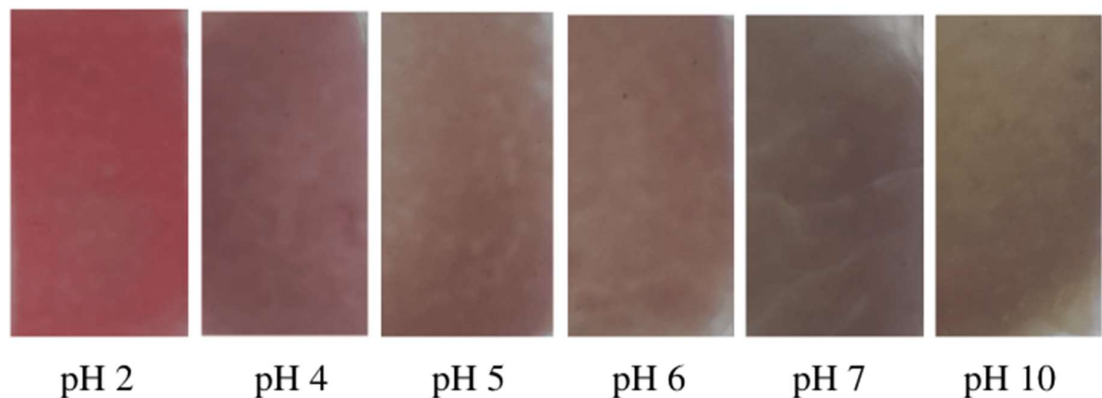


Figura 19 - Filmes de amido com indicador natural proveniente do repolho roxo após 7 minutos de imersão em soluções tampão de diferentes valores de pH.

A Figura 20 mostra como ficaram os filmes de amido com o indicador natural proveniente do resíduo do vinho após 7 minutos de imersão nas soluções de pH. Esses filmes também apresentaram coloração visual distinta daqueles apresentados com a incorporação das outras fontes de antocianinas. No trabalho desempenhado por Chin et al. (2020) com filmes de carragenina e incorporação de diferentes quantidades de casca de uva, observaram-se resultados visuais próximos aos obtidos no presente trabalho. Os autores notaram que houve um melhor resultado visual de mudança de cor nos filmes contendo 6% de casca de uva e não no maior valor de 8%. Esse fato sugere que se deve avaliar a melhor quantidade de resíduo para obter o resultado esperado, pois, conforme comentado anteriormente, altas concentrações de pigmento levam a maior estabilidade da antocianina.

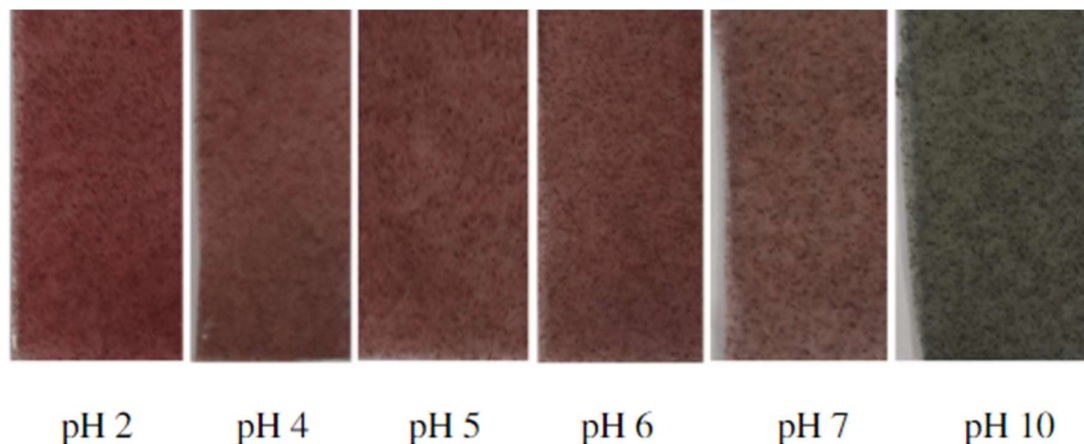


Figura 20 - Filmes de amido com indicador natural proveniente do resíduo do vinho após 7 minutos de imersão em soluções tampão de diferentes valores de pH.

4.3 Avaliação dos filmes com antocianinas como indicadores de mudança de pH

Os valores dos parâmetros de cor L^* , a^* e b^* , resultantes das análises realizadas em colorímetro de bancada na escala CIELab*, dos filmes contendo antocianinas providas do repolho, rabanete e uva estão apresentados nas Tabelas 7, 8 e 9, respectivamente. Os valores do ângulo de tonalidade (H_{ab}), saturação da cor (Croma) e da variação total de cor (ΔE^*) entre o padrão (filme seco) e as amostras após imersão nos diferentes valores de pH, assim como a variação total de cor (ΔE^*) entre amostras imersas em pHs subsequentes, também estão expostos nas Tabelas 7, 8 e 9.

No caso do repolho roxo, os resultados de variação total de cor entre os pHs 5 e 6, e entre 6 e 7 foram de 3,13 e 2,69, respectivamente. Isso mostra que as mudanças de cor entre esses valores são de difícil percepção visual, pois conforme relatam alguns estudos, valores de ΔE^* menores que 5 são imperceptíveis ao olho humano (Melgosa et al., 2001). Em contrapartida, é possível observar que o repolho roxo fornece uma boa mudança de cor nos valores extremos de pH (2 e 10) quando comparados ao padrão.

A tonalidade (H_{ab}) permite que seja observado a incidência maior de determinada cor na amostra. No caso do repolho roxo, praticamente todos os valores de a^* e b^* são relativamente baixos, ou seja, estão localizados próximos do centro do diagrama de cor representado na Figura 11. Com exceção da amostra em pH 10, os valores do ângulo de tonalidade ficaram no primeiro

quadrante, indicando tonalidade avermelhada. O menor valor de ângulo de tonalidade (H_{ab}) correspondeu a amostra no pH 2, corroborando o que foi visualizado na Figura 19. No entanto, as amostras apresentaram diferentes valores de saturação (Croma), sendo diferenciadas quanto a esse parâmetro. Pode-se dizer que as amostras no pH 2 apresentam uma cor mais viva em relação às outras.

Nos casos das amostras no pH 4, 5, 6 e 7 passa-se a utilizar os termos escuro e opaco, visto que elas apresentaram valores de croma e luminosidade menores que o padrão. A diferença entre essas quatro amostras se dá principalmente nos valores de diferença de croma, portanto pode-se dizer que as amostras no pH 4, 5 e 6 são levemente mais opacas e aquelas no pH 7 são profundamente mais opacas em relação à amostra padrão.

Tabela 7 - Parâmetros de Luminosidade (L^*), cromaticidade a^* , cromaticidade b^* , variação total de cor (ΔE^*), ângulo de tonalidade (H_{ab}) e saturação da cor (Croma) dos filmes de amido contendo repolho roxo.

Amostra	L^*	a^*	b^*	ΔE_1^{*a}	ΔE_2^{*b}	H_{ab}	Croma
Padrão	70,6 ± 0,7	5,6 ± 0,2	8,5 ± 0,2	0	-	56,52	10,21
pH 2	55 ± 1	20,81 ± 1,71	0,9 ± 0,2	23,08	-	2,42	20,82
pH 4	55,9 ± 0,1	9,9 ± 0,3	1,1 ± 0,3	16,95	10,87	6,44	10,05
pH 5	59,5 ± 0,8	5,9 ± 0,3	1,3 ± 0,5	13,26	5,34	12,45	6,09
pH 6	57,7 ± 0,3	3,6 ± 0,1	2,4 ± 0,3	14,39	3,13	34,08	4,35
pH 7	56,7 ± 0,1	1,3 ± 0,1	1,4 ± 0,2	16,19	2,69	46,67	1,94
pH 10	58,0 ± 0,9	-3,6 ± 0,3	12,2 ± 0,1	16,06	11,99	106,57	12,77

^a ΔE_1^* : Diferença total de cor entre o padrão (filme seco) e as amostras após imersão nos diferentes valores de pH.

^b ΔE_2^* : Diferença total de cor entre amostras imersas em pHs subsequentes.

Os filmes com pó da casca de rabanete mostraram valores de variação total de cor entre os pHs 4 e 5, e 5 e 6, de 3,53 e 1,33, respectivamente, o que se assemelha ao repolho roxo, e comprova que nessas faixas a percepção visual de troca de cor é dificultada. Novamente, o resultado obtido na variação de cor entre a amostra e o padrão teve seu maior valor no extremo (pH 10).

Tratando-se da tonalidade (H_{ab}) das amostras contendo rabanete, praticamente todos os valores de a^* e b^* são maiores que os obtidos para o repolho roxo, portanto estão localizados mais próximos da cor vermelha do diagrama de cor representado na Figura 11. Todos os valores de ângulo de tonalidade ficaram no primeiro quadrante, indicando tonalidade avermelhada. O menor valor de ângulo de tonalidade (H_{ab}) correspondeu a amostra no pH 10, visto que essas amostras estão mais próximas de uma tonalidade arroxeadada (quarto quadrante) do que alaranjada. Além disso, pode-se dizer que a cor dessas amostras é mais intensa e opaca que a amostra padrão, por exemplo. Também confirma-se que as amostras no pH 2 apresentaram uma cor mais viva em relação às outras, apesar da tonalidade ser muito similar.

Tabela 8 - Parâmetros de Luminosidade (L^*), cromaticidade a^* , cromaticidade b^* , variação total de cor (ΔE^*), ângulo de tonalidade (H_{ab}) e saturação da cor (Croma) dos filmes de amido contendo rabanete.

Amostra	L^*	a^*	b^*	ΔE_1^{*a}	ΔE_2^{*b}	H_{ab}	Croma
Padrão	59,61 ± 0,11	18,95 ± 0,14	18,11 ± 0,16	0	-	43,71	26,21
pH 2	59,15 ± 1,34	27,19 ± 0,27	10,56 ± 0,19	11,71	-	21,21	29,17
pH 4	67,47 ± 1,95	21,11 ± 0,62	9,38 ± 0,25	11,95	12,90	23,95	23,09
pH 5	66,49 ± 0,13	18,16 ± 0,26	11,05 ± 1,17	9,90	3,53	31,32	21,25
pH 6	66,47 ± 1,88	18,95 ± 0,84	9,98 ± 1,28	10,64	1,33	27,78	21,41
pH 7	68,74 ± 1,95	13,48 ± 0,58	13,18 ± 0,42	11,73	6,73	44,36	18,85
pH 10	35,18 ± 1,21	6,28 ± 0,31	2,01 ± 0,04	31,88	36,10	17,72	6,59

^a ΔE_1^* : Diferença total de cor entre o padrão (filme seco) e as amostras após imersão nos diferentes valores de pH.

^b ΔE_2^* : Diferença total de cor entre amostras imersas em pHs subsequentes.

Os resultados encontrados para os filmes com bagaço de uva também mostraram que há uma baixa variação de cor na faixa de pH 5 a 7. Neste caso, é possível perceber que os resultados encontrados para a variação total de cor entre padrão e amostra é menor que os resultados encontrados para o repolho roxo e o rabanete.

Tratando-se da tonalidade (H_{ab}) das amostras contendo resíduos da uva, praticamente todos os valores de a^* estão entre os obtidos para o repolho roxo e para o rabanete, e b^* estão mais próximos dos obtidos para o repolho, portanto as amostras de uva estão localizadas mais próximas da cor vermelha e da cor verde do diagrama de cor representado na Figura 11. Todos os valores de ângulo de tonalidade ficaram no primeiro quadrante, indicando tonalidade avermelhada, exceto a amostra de pH 10 que se encontra no segundo quadrante indicando tonalidade verde. O menor valor de ângulo de tonalidade (H_{ab}) correspondeu a amostra no pH 2, corroborando o que foi visualizado na Figura 20. No entanto, as amostras apresentaram valores de saturação (Croma) muito próximos, exceto na amostra de pH 2 que apresenta uma cor mais viva em relação às outras.

Tabela 9 - Parâmetros de Luminosidade (L^*), cromaticidade a^* , cromaticidade b^* , variação total de cor (ΔE^*), ângulo de tonalidade (H_{ab}) e saturação da cor (Croma) dos filmes de amido contendo resíduo do processamento do vinho.

Amostra	L^*	a^*	b^*	ΔE_1^{*a}	ΔE_2^{*b}	H_{ab}	Croma
Padrão	46,86 ± 2,01	9,76 ± 1,09	10,29 ± 0,68	0	-	46,51	14,18
pH 2	45,41 ± 0,54	17,60 ± 0,21	13,32 ± 0,37	8,53	-	37,11	22,07
pH 4	51,81 ± 1,18	11,02 ± 0,58	9,03 ± 0,12	5,27	10,13	39,32	14,25
pH 5	47,71 ± 0,42	11,35 ± 0,21	9,05 ± 0,33	2,19	4,12	38,56	14,51
pH 6	49,34 ± 0,17	11,35 ± 0,03	9,13 ± 0,10	3,17	1,64	38,81	14,56
pH 7	48,82 ± 0,65	6,78 ± 0,06	8,52 ± 0,20	3,99	4,64	51,48	10,89
pH 10	46,39 ± 0,65	-6,70 ± 0,27	8,67 ± 0,20	16,54	13,70	127,68	10,96

^a ΔE_1^* : Diferença total de cor entre o padrão (filme seco) e as amostras após imersão nos diferentes valores de pH.

^b ΔE_2^* : Diferença total de cor entre amostras imersas em pHs subsequentes.

Para a análise qualitativa dos resultados de variação de cor, os dados obtidos na escala CIELab* (L^* , a^* e b^*) e mostrados nas Tabelas 7, 8 e 9 foram convertidos para a escala RGB. As imagens referentes à simulação de cor dos filmes estão apresentadas na Figura 21.



Figura 21 - Simulação da cor dos filmes com diferentes fontes de antocianinas na faixa de pH 2 a 10.

Os resultados da simulação de cor corroboram as fotografias dos filmes, sendo possível comprovar que na faixa de pH entre 5 e 7, as mudanças de cor para todas as antocianinas utilizadas neste estudo foram sutis e de difícil diferenciação visual. Em compensação, nos pHs 2, 4 e 10, as variações de cor foram evidentes.

5 Conclusões e Trabalhos Futuros

Filmes à base de amido de mandioca acrescidos de corantes sintéticos e naturais foram produzidos com sucesso durante o presente trabalho. Tratando-se das mudanças de coloração dos filmes de amido com antocianinas, pode-se dizer que há um grande potencial na utilização destes compostos como indicadores de pH na fabricação de embalagens inteligentes. Ressalta-se que, no geral, a variação total de cor (ΔE^*) dos filmes com antocianinas provindas do repolho roxo, rabanete e uva, na faixa de pH entre 5 e 7, devem ser melhoradas, uma vez que houve uma mudança de coloração visual sutil. Como esperado, nos filmes de amidos acrescidos de corantes sintéticos, a mudança de coloração visual foi extremamente perceptível, uma vez que houve mudanças bruscas de tonalidade.

Devido a questões relacionadas à segurança do consumidor, ambientais e de aproveitamento de resíduos da indústria alimentícia, a utilização de antocianinas pode ser considerada promissora. No entanto, são necessários trabalhos futuros com foco na estabilidade e otimização da variação de cor desses compostos. Com base nos resultados obtidos neste trabalho, são sugeridos a seguir alguns pontos como trabalhos futuros:

- Desenvolver formulações com diferentes concentrações de antocianinas, utilizando não só o pó, mas também o extrato desses resíduos;
- Testar diferentes biopolímeros além do amido, visto que as antocianinas podem interagir com determinadas matrizes poliméricas;
- Produzir e testar filmes com antocianinas combinados com outros corantes naturais como betalaínas a fim de melhorar a visibilidade na faixa de pH entre 5 e 7;
- Fazer a caracterização das antocianinas de cada fonte usando cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massa;
- Produzir filmes de amido com antocianinas e reagentes que promovam a acilação dos pigmentos a fim de estabilizá-los;
- Avaliar a aplicabilidade dos filmes como indicadores de mudança de pH em produtos alimentícios, por exemplo produtos cárneos.

REFERÊNCIAS

- ABRE, *Estudo abre macroeconômico da embalagem e cadeira de consumo*. Março, 2020. Disponível em: <<https://www.abre.org.br/dados-do-setor/ano2019/>>
- AITO, N.; KU, M.; TATSUZAWA, F., et al. *Acylated cyanidin glycosides in the purple-red flowers of *Bletilla striata**, *Phytochemistry*, v. 40, p. 1521–1529, 1995.
- ALAPPAT, B., & ALAPPAT, J. *Anthocyanin pigments: Beyond aesthetics*. *Molecules* 25, n. 23. 2020.
- ASHLEY, R. J. Packaging industry. *Handbook of Adhesion: Second Edition*, 2 ed. Ed John Wiley & Sons, 2005. p. 305–307.
- BENMEZIANE, F.; CADOT, Y.; DJAMAI, R., & DJERMOUN, L. *Determination of major anthocyanin pigments and flavonols in red grape skin of some table grape varieties (*Vitis vinifera* SP.) by high-performance liquid chromatography-photodiode array detection (HPLC-DAD)*, *Oeno One*, v. 50, p. 125–135. 2016.
- BRIDLE, P.; TIMBERLAKE, C.F. *Anthocyanins as natural food colours – selected aspects*. *Food Chemistry*, v.58, n.1-2, p.103-109, 1997.
- CHAYAVANICH, K.; THIRAPHIBUNDET, P.; IMYIM, A. *Biocompatible film sensors containing red radish extract for meat spoilage observation*. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, p. 226 (2020).
- CHEN, H. ZHI; ZHANG, M.; BHANDARI, B.; YANG, C. HUI. *Development of a novel colorimetric food package label for monitoring lean pork freshness*. *Lwt*, p. 43–49. 2019.
- CHEMISTRY, *Indicators*. 2020. Disponível em: <[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Acids_and_Bases/Acid/Indicators](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Acids_and_Bases/Acid/Indicators)>
- CHI, W.; CAO, L.; SUN, G.; MENG, F.; ZHANG, C.; LI, J.; WANG, L. *Developing a highly pH-sensitive κ -carrageenan-based intelligent film incorporating grape skin powder via a cleaner process*. *Journal of Cleaner Production*, p. 244, n. 118862. 2020.
- CIE Recommendations on uniform colour spaces, colour difference equations, psychometric colour terms*, CIE publication no. 15 (E-1.3.1) 1971, Supplement 2. Viena: Bureau Central de la CIE. 1978.
- CORTEZ, R.; LUNA-VITAL, D. A.; MARGULIS, D.; GONZALEZ DE MEJIA, E; *Natural Pigments: Stabilization Methods of Anthocyanins for Food Applications*. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, v. 16 n. 1, p. 180–198. 2017.
- ETXABIDE, A.; KILMARTIN, P. A.; MATÉ, J. I. *Color stability and pH-indicator ability of curcumin, anthocyanin and betanin containing colorants under different storage conditions for intelligent packaging development*. *Food Control*, p. 121. (2021).

- FANG, S.; LIN, F.; QU, D.; LIANG, X.; WANG, L. *Characterization of purified red cabbage anthocyanins: Improvement in HPLC separation and protective effect against H₂O₂-induced oxidative stress in HepG2 cells*. *Molecules*, v. 24 n. 1. p. 124 (2019).
- FEI, P.; ZENG, F.; ZHENG, S.; CHEN, Q.; HU, Y.; CAI, J. *Acylation of blueberry anthocyanins with maleic acid: Improvement of the stability and its application potential in intelligent color indicator packing materials*. *Dyes and Pigments*, n.108852. p. 184. (2021).
- FREITAS, V. *O mundo colorido das antocianinas*. *Revista de Ciência Elementar*, v. 7. n. 2, p. 1–6. 2019.
- GIUSTI, M. M.; WROLSTAD, R.E. *Acylated anthocyanins from edible sources and their applications in food systems*. *Biochemical Engineering Journal*, v.14, p.217-225, 2003.
- HAN, J. W.; RUIZ-GARCIA, L.; QIAN, J. P.; YANG, X. T; *Food Packaging: A Comprehensive Review and Future Trends*. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, v. 17 n. 4. p. 860–877. 2018.
- HU, Y.-F.; CHEN, J.-R.; HE, Y.-X.; CUI, H.-Y.; & HU, H.-Y. *Carbon dioxide indicator used in food packaging*. *Packaging Engineering*, v. 35 n.11, p. 6–12. 2014.
- JULYANINGSIH, A. H.; LATIEF, R.; DIRPAN, A. *The making of smart and active packaging on tuna fillet*. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, p. 486. 2020.
- KERRY, J. P.; O'GRADY, M. N.; HOGAN, S. A. *Past, current and potential utilisation of active and intelligent packaging systems for meat and muscle-based products: A review*. *Meat Science*, v. 74 n. 1. p. 113–130. 2006.
- KIT L. YAM; TAKHISTOV, P. T.; MILTZ, J. *Conceptual framework of intelligent packaging*. *Journal of Food Science*, v. 70 n.1, p. 1–10. 2005.
- LI, Y.; WU, K.; WANG, B.; LI, X.. *Colorimetric indicator based on purple tomato anthocyanins and chitosan for application in intelligent packaging*. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 174, p. 370–376. 2021
- LOPES, T.J.; QUADRI, M.B.; QUADRI, M.G.N. *Estudo experimental da Adsorção de Antocianinas comercial de Repolho-roxo em argilas no processo de batelada*. *Brazilian Journal of Food Techonology*, v. 9. p. 49-56. 2006
- MALLACRIDA, S.R.; MOTTA, S. *Antocianinas em suco de uva: composição e estabilidade*. *CEPPA*, v. 24. p. 59-82. 2006
- MARÇO, P. H.; POPPI, R. J.; SCARMINIO, I. S; *Procedimentos analíticos para identificação de antocianinas presentes em extratos naturais*. *Química Nova*, v. 31 n. 5, p. 1218–1223. 2008.

MELGOSA, M.; PÉREZ, M. M.; YEBRA, A.; HUERTAS, R.; HITA, E. *Some reflections and recent international recommendations on color-difference evaluation*. *Optica Pura y Aplicada*, v. 34, p. 1-10. 2001.

MELLO, L. M. R.; SILVA, G. A. *Disponibilidade e Características de Resíduos Provenientes da Agroindústria de Processamento de Uva do Rio Grande do Sul*. Embrapa: Comunicado Técnico 155, Fevereiro, p. 1–6. 2014.

MOLONEY, M.; ROBBINS, R. J.; COLLINS, T. M.; KONDO, T.; YOSHIDA, K.; DANGLES, O. *Red cabbage anthocyanins: The influence of D-glucose acylation by hydroxycinnamic acids on their structural transformations in acidic to mildly alkaline conditions and on the resulting color*. *Dyes and Pigments*, v. 158, p. 342–352. 2018.

Ocean Conservancy. *Together We Are Team Ocean*. p. 1–32. 2020. Disponível em: <https://oceanconservancy.org/wp-content/uploads/2020/09/2020-Report_-FINAL.pdf>

RIBEIRO SANCHES, M. A.; CAMELO-SILVA, C.; DA SILVA CARVALHO, C.; RAFAEL DE MELLO, J.; BARROSO, N. G.; LOPES DA SILVA BARROS, E.; SILVA, P. P.; PERTUZATTI, P. B. *Active packaging with starch, red cabbage extract and sweet whey: Characterization and application in meat*. *Lwt*, p. 135. (2021).

RUKCHON, C.; NOPWINYUWONG, A.; TREVANICH, S.; JINKARN, T.; SUPPAKUL, P. *Development of a food spoilage indicator for monitoring freshness of skinless chicken breast*. *Talanta*, v. 130, p. 547–554. 2014.

SANI, M. A.; TAVASSOLI, M.; HAMISHEHKAR, H.; MCCLEMENTS, D. J. *Carbohydrate-based films containing pH-sensitive red barberry anthocyanins: Application as biodegradable smart food packaging materials*. *Carbohydrate Polymers*, v. 255. n. 117488. 2021.

SOLTANI FIROUZ, M.; MOHI-ALDEN, K.; OMID, M. *A critical review on intelligent and active packaging in the food industry: Research and development*. *Food Research International*, v. 141. n. 110113. 2021.

SONG, J. H.; MURPHY, R. J.; NARAYAN, R.; DAVIES, G. B. H. *Biodegradable and compostable alternatives to conventional plastics*. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, v. 364 n. 1526. p. 2127–2139. 2009.

TALJA, R. A., HELÉN, H., ROOS, Y. H., & JOUPPILA, K. *Effect of type and content of binary polyol mixtures on physical and mechanical properties of starch-based edible films*. *Carbohydrate Polymers*, v. 71 n. 2. p. 269–276. 2008.

TERCI, D. B. L.; ROSSI, A. V. *Indicadores naturais de pH: usar papel ou solução?* *Química Nova*, v. 25 n. 4. p. 684–688. 2002.

TROUILLAS, P.; SANCHO-GARCÍA, J. C.; DE FREITAS, V.; GIERSCHNER, J.; OTYEPKA, M.; DANGLES, O. *Stabilizing and Modulating Color by Copigmentation: Insights from Theory and Experiment*. *Chemical Reviews*, v. 116 n. 9, p. 4937–4982. 2016.

United Nations, *World Population Prospects 2019*, Department of Economic and Social Affairs. 2019. Disponível em: <https://population.un.org/wpp/Publications/Files/WPP2019_Highlights.pdf>

VANDERROOST, M.; RAGAERT, P.; DEVLIEGHERE, F.; DE MEULENAER, B. *Intelligent food packaging: The next generation*. Trends in Food Science and Technology, v. 39 n. 1. p. 47–62. 2014.

WESTON, M.; PHAN, M. A. T.; ARCOT, J.; CHANDRAWATI, R. *Anthocyanin-based sensors derived from food waste as an active use-by date indicator for milk*. Food Chemistry, v. 326. n. 127017. 2020.

WU, X.; PRIOR, R. L. *Identification and characterization of anthocyanins by high-performance liquid chromatography-electrospray ionization-tandem mass spectrometry in common foods in the United States: Vegetables, nuts, and grains*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 53 n. 8, p. 3101–3113. 2005.

YONG, H.; LIU, J. *Recent advances in the preparation, physical and functional properties, and applications of anthocyanins-based active and intelligent packaging films*. Food Packaging and Shelf Life. n. 100550. 2020.