UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

# Análise estatística e qualitativa de propriedades de filmes inteligentes contendo antocianinas

*Autora: Michele Baril*

*Orientador: Jordana Corralo Spada*

*Isabel Cristina Tessaro*

Porto Alegre, novembro de 2020

Autora: Michele Baril

# Análise estatística e qualitativa de propriedades de filmes inteligentes contendo antocianinas

*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*

Orientadoras: Jordana Corralo Spada e Isabel Cristina Tessaro

Banca Examinadora:

Prof.ª Dra. Debora Jung Luvizetto Faccin, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dra. Patrícia Benelli, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Porto Alegre

2020

# AGRADECIMENTOS

Às minhas orientadoras Jordana e Isabel, pelas instruções e suporte durante a realização deste trabalho. Foram diversas adaptações desde nossa primeira conversa e vocês se mostraram muito solícitas e pacientes em todas as situações.

Aos meus pais Loreni e Mauro, por me possibilitarem a estudar o que eu queria e por acreditarem em mim, me incentivarem e me apoiaram (mesmo à distância) em todos os momentos nesses quase 6 anos e meio de graduação. À minha irmã Gabriele e minha cunhada Bianca, por estarem disponíveis nos momentos bons (e naqueles mais difíceis) sempre me apoiando e sendo meu porto seguro. Família, vocês são incríveis e minhas conquistas também são mérito de vocês!

Aos amigos Camila, Matheus, Sabrine, Patrícia, Luana, Nataniel e Victória, que conheci nas primeiras semanas de aula e vou levar para a vida. Minha trajetória foi repleta de desafios, obstáculos e alegrias e sou muito grata em ter dividido isso com vocês. Guardarei com muito carinho todos os momentos em que estivemos juntos e tenho muito orgulho das pessoas que vocês estão se tornando!

E aos amigos que conheci ao longo da graduação, especialmente aqueles que foram essenciais nestes últimos meses Tamizi, Luíza, Leonardo, Renan, Bernardo e Natália. Agradeço de coração todo o acolhimento, disponibilidade e carinho. Vocês são pessoas maravilhosas e espero que possamos dividir ainda mais momentos felizes no futuro!

# RESUMO

As pesquisas voltadas ao desenvolvimento de embalagens inteligentes vêm crescendo nos últimos anos devido a preocupante questão relacionada ao descarte de alimentos, que ocorre, muitas vezes, por falta de monitoramento adequado. Essas embalagens são capazes de monitorar as condições do alimento, fornecendo informações sobre sua qualidade durante o transporte, armazenamento ou comercialização. Além disso, o vasto emprego de matérias-primas não renováveis na produção de embalagens alimentícias trouxe à tona problemas relacionados à poluição e descarte de resíduos, que podem ser minimizados com o uso de polímeros renováveis e biodegradáveis na confecção de embalagens. Assim, uma ampla área de pesquisa vem se desenvolvendo e fortalecendo. Para a produção de embalagens inteligentes, podem ser utilizados biopolímeros, como o amido, em função de sua compatibilidade com alguns compostos naturais, como as antocianinas. Muitos estudos empregam as antocianinas para a produção de embalagens inteligentes devido à sua capacidade de mudança de coloração quando submetidas a diferentes valores de pH. Portanto, o objetivo deste trabalho foi reunir e explorar publicações na área de filmes inteligentes, que utilizam polímeros naturais, como o amido, e antocianinas como indicadores na formulação. Os artigos foram separados em grupos, a fim de facilitar a comparação dos resultados apresentados nos estudos. Dados relacionados às propriedades mecânicas, permeabilidade ao vapor de água, espessura e diferença total de cor dos filmes em resposta à variação de pH do meio, foram analisados estatisticamente via Análise de Componentes Principais. Os dados colorimétricos também foram explorados do ponto de vista qualitativo, com o objetivo de determinar quais antocianinas produzem uma resposta perceptível visualmente às alterações de pH. Apesar das dificuldades encontradas na comparação dos estudos, verificou-se que as propriedades mecânicas (tensão e elongação na ruptura) estão mais ligadas ao tipo de polímero utilizado do que ao tipo e concentração de antocianinas no filme. Também foi possível observar que a incorporação de antocianinas pode impactar em propriedades de barreira, como a permeabilidade ao vapor d'água, visto que podem ocorrer interações entre o composto e o polímero, tornando o filme mais ou menos hidrofílico, ou até mesmo gerar regiões mais frágeis e permeáveis. Além disso, a resposta das antocianinas às alterações de pH indica que os filmes podem ser usados como etiquetas ou embalagens inteligentes. Após analisar os dados colorimétricos de forma estatística e qualitativa, verificou-se que alguns tipos de antocianinas, advindas de fontes como mirtlo, rabanete, arroz preto e *goji berry*, apresentam uma maior amplitude de cor na faixa de pH de 2 a 10. Observou-se também que, na faixa de pH entre 5 e 7, há uma redução nos valores de diferença de cor total para a maioria das antocianinas avaliadas, o que pode resultar em dificuldades do ponto de vista de aplicação dos filmes como embalagens inteligentes, para verificação de frescor de alguns alimentos.

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

# ABSTRACT

Research on the development of smart packaging has been growing in recent years due to a worrying issue related to the disposal of food, which often occurs due to a lack of adequate monitoring. These packages are able to monitor the condition of the food, providing information about its quality during transport, storage or marketing. In addition, the vast use of non-renewable raw materials in the production of food packaging has brought up problems related to pollution and waste disposal, which can be minimized with the use of renewable and biodegradable polymers in the manufacture of packaging. Thus, a wide area of research has been developing and strengthening. For the production of smart packaging, biopolymers, such as starch, can be used due to their compatibility with some natural compounds, such as anthocyanins. Many studies use anthocyanins to produce smart packaging due to their ability to change color when subjected to different pH values. Therefore, the objective of this work was to gather and explore publications in the field of intelligent films, which use natural polymers, such as starch, and anthocyanins as indicators in the formulation. The articles were separated into groups, in order to facilitate the comparison of the results presented in the studies. Data related to mechanical properties, water vapor permeability, thickness and total color difference of the films in response to the pH variation of the medium, were analyzed statistically via Principal Component Analysis. Colorimetric data were also explored from a qualitative point of view, with the aim of determining which anthocyanins produce a visually perceptible response to pH changes. Despite the difficulties encountered in comparing the studies, it was found that the mechanical properties (tension and elongation at break) are more linked to the type of polymer used than to the type and concentration of anthocyanins in the film. It was also possible to observe that the incorporation of anthocyanins can impact barrier properties, such as water vapor permeability, since interactions between the compound and the polymer can occur, making the film more or less hydrophilic, or even generating regions more fragile and permeable. In addition, the response of anthocyanins to pH changes indicates that the films can be used as labels or smart packaging. After analyzing the colorimetric data in a statistical and qualitative way, it was found that some types of anthocyanins, coming from sources such as myrtle, radish, black rice and goji berry, present a greater range of color in the pH range of 2 to 10. it is also noted that, in the pH range between 5 and 7, there is a reduction in the values of total color difference for most of the evaluated anthocyanins, which can result in difficulties in terms of application of films as smart packaging, for checking the freshness of some foods.

***Keywords***: *anthocyanins, films, smart packaging, food packaging*

# LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Exemplos de indicadores comerciais usados como embalagens inteligentes: a) Indicador de temperatura em caixa de cerveja (CHROMATIC TECHNOLOGIES Inc., 2020) que indica a temperatura ideal para o consumo, b) Etiqueta indicadora de tempo-temperatura *Timestrip®* (TIMESTRIP UK Ltd., 2020) para ser fixada em embalagens de frutos do mar, c) Indicador de gás *Insignia After Opening Freshness Timer®* (INSIGNIA TECHNOLOGIES Ltd., 2020) para embalagens de embutidos ou carnes com atmosfera modificada contendo $CO_2$, d) Indicador de frescor *RipeSense®* (RIPESENSE Ltd., 2020) para frutas que reage com os componentes presentes nos aromas liberados no processo de maturação. ..... 5

Figura 2.2 – Estruturas químicas dos componentes do amido: a) Amilose e b) Amilopectina.. 9

(adaptado de BRITO et al., 2011). ..... 9

Figura 2.3 – Estrutura química geral das antocianinas (adaptado de ONGKOWIJOYO; LUNA-VITAL; GONZALEZ DE MEJIA, 2018). ..... 10

Figura 2.4 – Estruturas químicas das antocianinas em meio aquoso com variação do pH e suas respectivas cores (adaptado de BORDIGNON et al., 2009). ..... 12

Figura 4.1 – Resultados da análise de correlação entre tensão e elongação na ruptura via Análise de Componentes Principais: a) Projeção das variáveis no plano PC1 e PC2; b) Projeção dos casos (amostras) no plano PC1 e PC2. O número ao lado do código do artigo indica a concentração de matérias-primas contendo antocianinas nas amostras de filme. ..... 22

Figura 4.2 – Resultados da análise de correlação entre tensão e elongação na ruptura via Análise de Componentes Principais dos filmes com amido de mandioca: a) Projeção das variáveis no plano PC1 e PC2; b) Projeção dos casos (amostras) no plano PC1 e PC2. O número ao lado do código do artigo indica a concentração de matérias-primas contendo antocianinas nas amostras de filme. ..... 24

Figura 4.3 – Resultados da análise de correlação entre espessura e permeabilidade via Análise de Componentes Principais: a) Projeção das variáveis no plano PC1 e PC2; b) Projeção dos casos (amostras) no plano PC1 e PC2. O número ao lado do código do artigo indica a concentração de matérias-primas contendo antocianinas nas amostras de filme. ..... 26

Figura 4.4 – Resultados da Análise de Componentes Principais dos dados colorimétricos: a) Projeção das variáveis no plano PC1 e PC2; b) Projeção dos casos (amostras) no plano PC1 e PC2. O número ao lado do código do artigo indica o pH no qual a amostra foi testada. ..... 27

Figura 4.5 – Detalhamento dos resultados da Análise de Componentes Principais para os dados colorimétricos. Resposta dos filmes contendo mirtilo na faixa de pH 2 a 10 (a), repolho roxo e uva na faixa de pH 2 a 10 (b), e todos filmes analisados nos pHs entre 5 e 7 (c). O número ao lado do código do artigo indica o pH no qual a amostra foi testada. ..... 28

Figura 4.6 – Simulação da cor dos filmes com diferentes antocianinas na faixa de pH 2 a 10. ..... 30

# LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Tipos de indicadores usados em embalagens inteligentes, princípio de funcionamento e suas principais aplicações. ..... 4

Tabela 2.2 –Exemplos de plásticos e bioplásticos de acordo com a matéria-prima e biodegradabilidade (adaptado de BRITO et al., 2011 e GÓMEZ; MICHEL, 2013). ..... 8

Tabela 2.3 – Radicais e cores das seis antocianidinas mais comuns na natureza..... 10

Tabela 3.1 –Número de publicações a partir de 2015 correspondentes a diferentes termos de busca em bases de dados distintas (busca realizada em 15/07/2020)..... 14

Tabela 3.2 – Divisão dos artigos estudados em Grupo 1 (Análises de Propriedades Físicas) e Grupo 2 (Testes Colorimétricos) e a codificação em letras..... 15

Tabela 3.3 – Grupo 1 – Propriedades físicas dos filmes elencados para o estudo. As amostras foram identificadas pelo código do artigo e concentração de indicador (massa de indicador em relação à massa de polímero). ..... 16

Tabela 3.4 – Grupo 2 - Dados colorimétricos dos filmes elencados para o estudo. A variação total de cor (ΔE*) foi calculada usando como padrão os valores de L*, a* e b* das amostras de pH 2. As amostras de filme foram identificadas pelo código do artigo e o pH de teste..... 17

Tabela 4.1 – Artigos avaliados na análise de concentração de indicador (CI) em função da tensão de ruptura (TR) e da elongação na ruptura (ER). ..... 20

Tabela 4.2 – Resultados da Análise de Matrizes de Correlação entre as propriedades mecânicas. Os dados de tensão de ruptura (TR) e elongação na ruptura (ER) apresentaram correlação significativa ($p < 0,05$)..... 21

Tabela 4.3 - Dados de espessura (ES) e permeabilidade ao vapor d'água (PVA) para os artigos avaliados nessa análise..... 24

Tabela 4.4 – Resultados da Análise de Matriz de Correlação entre permeabilidade ao vapor d'água e espessura. Os dados apresentaram correlação significativa ($p < 0,05$). ..... 24

Tabela 4.5 – Artigos avaliados na análise de variação total de cor (ΔE*) versus concentração de indicador (CI) em diferentes pHs..... 26

Tabela 4.6 – Artigos avaliados na análise qualitativa de cor..... 29

Tabela A.1 – Grupo 2: Dados colorimétricos obtidos após testes das amostras de filmes em diferentes pHs. Os dados seguem a escala de cor CIELab* (L*, a* e b*)..... 36

# LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CI – Concentração de Indicador

CIE – *Commission Internationale de l'Eclairage* (Comissão Internacional de Iluminação)

ES – Espessura

ER – Elongação na Ruptura

PBAT - Poli(butileno adipato co-tereftalato)

PC1 – Componente Principal 1

PC2 – Componente Principal 2

PCA - *Principal Component Analysis* (Análise de Componentes Principais)

PCL – Policaprolactonas

PEAD – Polietileno de Alta Densidade

PEBD – Polietileno de Baixa Densidade

pH – potencial de Hidrogênio

PHB – Polihidroxibutirato

PLA – Ácido Poliláctico

PP – Polipropileno

PS – Poliestireno

PVA - Permeabilidade ao Vapor d'Água

PVC – Policloreto de Vinila

TR – Tensão de Ruptura

TVB-N - *Total Volatile Basic Nitrogen* (Nitrogênio básico volátil total)

# LISTA DE SÍMBOLOS

$\Delta E^*$ - Variação total de cor

$L^*$ - Luminosidade

$a^*$ - Coordenada vermelho/verde do espaço de cor CIELab*

$b^*$ - Coordenada azul/amarelo do espaço de cor CIELab*

# SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS ii
RESUMO iii
ABSTRACT iv
LISTA DE FIGURAS v
LISTA DE TABELAS vi
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS vii
LISTA DE SÍMBOLOS viii
SUMÁRIO ix
1 Introdução 1
2 Revisão Bibliográfica 2
2.1 Embalagens para alimentos 2
2.2 Embalagens inteligentes 3
2.3 Materiais para embalagens 6
2.3.1 Amido 9
2.4 Agentes Indicadores 9
2.4.1 Antocianinas 10
3 Materiais e Métodos 14
3.1 Coleta de dados 14
3.1.1 Grupo 1 – Propriedades físicas 15
3.1.2 Grupo 2 – Dados Colorimétricos 16
3.2 Análise estatística 19
3.3 Análise qualitativa 19
4 Resultados 20
4.1 Análise estatística 20
4.1.1 Grupo 1 – Propriedades físicas 20
4.1.2 Grupo 2 – Dados Colorimétricos 26
4.2 Análise qualitativa 29
5 Conclusões e Perspectivas Futuras 30
REFERÊNCIAS 31
APÊNDICE A 36

# 1 Introdução

O plástico é um dos materiais mais presentes no nosso dia a dia, podendo ser encontrado em diversos setores da economia, como construção civil, agricultura, saúde, telecomunicações, eletroeletrônicos e bens de consumo. Além disso, o plástico é amplamente utilizado no mercado de alimentos e bebidas, sendo o principal material para a produção de embalagens. Esse uso é justificado pelas propriedades do material, tais como estabilidade química, leveza, fácil processabilidade, maleabilidade e baixo custo. No entanto, a principal fonte de matéria-prima para a produção de plásticos é o petróleo e seus derivados, que apresentam a desvantagem de não serem renováveis.

Os polímeros sintetizados a partir do petróleo começaram a ser desenvolvidos no século XX e sua produção ganhou escala muito rapidamente, paralelamente à industrialização da produção de alimentos. Esse constante crescimento trouxe à tona problemas como dificuldade na gestão de resíduos sólidos, poluição e acúmulo de lixo no meio ambiente, especialmente nos oceanos, que é um dos principais destinos dos resíduos plásticos. O acúmulo ocorre, pois, os micro-organismos presentes nesses ambientes não são capazes de decompor os polímeros sintéticos em um curto período de tempo. Como alternativa aos plásticos convencionais, fontes renováveis de matéria-prima vêm sendo exploradas para a produção de embalagens, como por exemplo, o amido e a carragenina.

Ademais, as embalagens utilizadas para alimentos podem ser otimizadas, do ponto de vista funcional, quando são incorporados dispositivos ou substâncias que permitem um acompanhamento em tempo real da qualidade do produto. Esse tipo de embalagem, conhecida como inteligente, se comunica com o consumidor ou outro agente da cadeia de produção e distribuição, podendo ser um aliado contra o desperdício de alimentos. Um exemplo de compostos encontrados na natureza e que podem ser utilizados nas embalagens, a fim de torna-las inteligentes, são as antocianinas: podem ser obtidas de diversas plantas e apresentam uma resposta visual à mudança do pH do meio em que estão inseridas.

Neste trabalho, foram selecionados doze diferentes estudos da literatura relacionados à produção de filmes inteligentes contendo antocianinas em sua formulação. Para tanto, propriedades físicas, mecânicas, de barreira e colorimétricas relacionadas à sensibilidade dos filmes às mudanças de pH de soluções tampão foram comparadas estatisticamente utilizando a Análise de Componentes Principais. Assim, pretende-se verificar similaridades ou diferenças entre esses filmes preparados a partir de diferentes polímeros e fontes de antocianinas. Com base nos resultados, serão identificados quais formulações apresentam os maiores potenciais de aplicação no mercado de embalagens para alimentos e monitoramento da qualidade dos alimentos.

# 2 Revisão Bibliográfica

Neste capítulo, estão reunidos fundamentos, informações e conceitos necessários para estabelecer uma base de conhecimento teórico, visando contextualizar e justificar o trabalho realizado. Serão abordados assuntos como embalagens para alimentos, embalagens renováveis e inteligentes, polímeros como o amido e a carragenina e antocianinas como agentes indicadores de pH.

## 2.1 Embalagens para alimentos

Existem várias formas de definir o que é embalagem, de acordo com o aspecto que se deseja enfatizar. Coles e Kirwan (2011) definem a embalagem como "um meio de entregar produtos de forma segura e econômica ao consumidor de acordo com a estratégia de marketing da organização". Na indústria de alimentos, o acondicionamento dos produtos em embalagens é fundamental para possibilitar o armazenamento, transporte, distribuição e varejo, preservando e garantindo a qualidade do alimento até sua chegada ao consumidor final (HAN, 2005).

Para se ter uma dimensão do tamanho e da importância do setor, segundo dados de um estudo divulgado pela Associação Brasileira de Embalagens (ABRE), o valor bruto de produção de embalagens no Brasil em 2019 atingiu aproximadamente R$ 80,2 bilhões, com crescimento de 6,5 % em relação a 2018. Essa alta foi impulsionada pelo crescimento dos setores de alimentos (alta de 1,6 % em relação ao ano de 2018) e bebidas (alta de 4,0 %), considerados os maiores clientes do seguimento de embalagens.

De acordo com (2005), as funções das embalagens podem ser classificadas nas em quatro principais categorias: contenção, proteção, comunicação e conveniência. Outras funções foram citadas por Coles e Kirwan (2011), como preservação, economia e responsabilidade ambiental. Contudo, as funções não são exclusivas e, quando associadas e otimizadas, podem impactar positivamente na experiência do consumidor e nas etapas precedentes ao uso final do produto.

A contenção é a mais básica das funções e tem como objetivo principal manter o produto em um volume delimitado, independente do seu formato ou tamanho, e de facilitar o transporte e manuseio. Ademais, a embalagem atua como uma barreira entre o produto e as condições do ambiente, protegendo-o da ação de forças externas para prevenir danos mecânicos, mudanças químicas ou bioquímicas e ação de micro-organismos (COLES; KIRWAN, 2011; , 2005).

Considerando o contexto da indústria de alimentos, a embalagem é um meio de comunicação entre o produtor e o consumidor, fornecendo importantes informações, como rotulagem nutricional, validade do alimento e orientações sobre o seu preparo, além de representar uma ferramenta de marketing para promoção e incremento das vendas. A função conveniência está fortemente associada ao design da embalagem que, de acordo com o público-alvo e seu estilo de vida, facilita o preparo e consumo do alimento, evitando desperdícios. A função economia diz respeito à eficiência no processo produtivo e logístico. Por fim, a responsabilidade ambiental se relaciona a todas as etapas da vida-útil da embalagem, desde a criação do seu design e escolha das matérias-primas, até seu uso, reuso,

reciclagem ou descarte final (COLES; KIRWAN, 2011; VANDERROOST et al., *2014*; YAM, TAKHISTOV E MILTZ, 2005).

Segundo Abreu, Cruz e Losada (2012), citado por Kalpana et al. (2019), os fatores predominantes que influenciam na qualidade e segurança de produtos alimentícios incluem fatores extrínsecos, como temperatura, concentração de oxigênio, concentração de dióxido de carbono e umidade relativa, além de outros atributos específicos do alimento, como teor de umidade. Esses fatores podem alterar características como textura, sabor, cor, aparência e valor nutritivo dos alimentos, tornando-os inadequados para o consumo (HAN, 2005).

Um importante indicador da qualidade dos alimentos é seu prazo de validade, que é definido por Robertson (2013) como o tempo durante o qual todas as características primárias do alimento permanecem aceitáveis para consumo. Esse período inicia quando o alimento é embalado, e deve compreender o tempo na prateleira do varejista e o tempo na prateleira do consumidor. A RDC nº 259/2002 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2002) contém uma série de normas de rotulagem de alimentos no Brasil; dentre elas, as regras para indicação do prazo de validade. Além disso, na RDC nº 259/2002 também é exigido que, caso existam, sejam incluídas no rótulo as condições especiais para conservação do alimento, como temperatura e o tempo de durabilidade do alimento nessas condições.

O prazo de validade do alimento pode ser comprometido se a embalagem não for confiável ou sofrer algum tipo de dano, pois as características do alimento podem sofrer alterações, comprometendo a segurança do consumidor (KALPANA et al., 2019). A falta de informações em tempo real sobre as condições do alimento pode levar ao consumo de produtos impróprios e, em casos extremos, à transmissão de doenças. Por outro lado, a imprecisão na predeterminação da data de validade pode levar ao descarte de alimentos adequados, implicando em perdas financeiras (YOUSEFI et al., 2019).

Nesse contexto, as embalagens inteligentes surgem como uma alternativa que pode beneficiar não só o consumidor final mas também os produtores e fornecedores de alimentos.

## 2.2 Embalagens inteligentes

Conforme definido por Vanderroost et al. (2014), as embalagens inteligentes recebem esse nome por conterem um componente que permite o acompanhamento em tempo real das condições do alimento embalado no ambiente em que se encontra. Esse componente é capaz de detectar, registrar e transmitir informação para facilitar tomadas de decisão que visam estender a vida útil do produto, aumentar a segurança, monitorar a qualidade e alertar sobre possíveis problemas (YAM, TAKHISTOV E MILTZ, 2005).

Vale ressaltar que, diferentemente das embalagens ativas, as embalagens inteligentes não agem sobre o produto para prolongar sua vida útil. Traçando um paralelo com as funções básicas das embalagens, as ativas aprimoram a proteção enquanto as inteligentes estão relacionadas à melhora da comunicação (YAM, TAKHISTOV E MILTZ, 2005). Uma embalagem pode se encaixar nas duas categorias, dependendo das funções desempenhadas.

A inserção de funções inteligentes às embalagens convencionais pode ser realizada pela adição de componentes como pequenas etiquetas, rótulos e impressão, ou mesmo

incorporação de agentes e materiais durante a fabricação da embalagem. Essa melhoria otimiza o gerenciamento da cadeia de alimentos por meio da coleta, armazenamento e transmissão de informações para todos os agentes envolvidos no processo (produtores, transportadores, varejistas e consumidores) (HAN et al., 2018). A maioria dos componentes inteligentes desenvolvidos podem ser agrupados em: indicadores, armazenadores de dados e sensores (GHAANI et al., 2016; KALPANA et al., 2019).

Em sua maioria, os indicadores são elaborados para comunicar ao consumidor final informações sobre a qualidade do produto, mas também podem ser a forma mais acessível de consulta a informações durante as etapas de transporte e distribuição. Esse tipo de dispositivo inteligente fornece informação visual e qualitativa (ou semiquantitativa) imediata por meio de mudança na cor, aumento da intensidade da cor ou difusão de corante em um espaço definido (VANDERROOST et al., 2014). Geralmente, o dispositivo é acionado por características específicas como presença ou ausência de uma substância química ou biológica, reação química ou mudanças na concentração de certos componentes (KALPANA et al., 2019). Independentemente do modo como a informação será transmitida, a indicação deve ser irreversível, para evitar o consumo de alimentos impróprios. Os indicadores podem atuar de forma indireta, quando avaliam o ambiente no entorno do alimento (presença de $CO_2$, temperatura), ou direta, geralmente posicionados entre a embalagem primária e o alimento e acionados por mudanças diretas no produto (subprodutos formados na sua degradação, presença de bactérias) (GHAANI et al., 2016).

Na Tabela 2.1 está apresentado de forma sucinta exemplos de indicadores usados em embalagens inteligentes, assim como seu princípio de funcionamento e aplicações. Também foram selecionadas figuras a fim de exemplificar as aplicações mais comuns dos indicadores encontrados no mercado. Na Figura 2.1a está exibido um indicador inteligente em caixa de cerveja (CHROMATIC TECHNOLOGIES Inc., Colorado Springs, EUA) que indica a temperatura ideal para o consumo; na Figura 2.1b está apresentada uma etiqueta indicadora de tempo-temperatura *Timestrip®* (TIMESTRIP UK Ltd., Cambridge, Reino Unido) para ser fixada em embalagens de frutos do mar; na Figura 2.1c está exibido um indicador de gás nomeado como *Insignia After Opening Freshness Timer®* (INSIGNIA TECHNOLOGIES Ltd., Chapelhall, Reino Unido) para embalagens de embutidos ou carnes com atmosfera modificada contendo $CO_2$, e na Figura 2.1d é mostrado um indicador de frescor da marca *RipeSense®* (RIPESENSE Ltd., Auckland, Nova Zelândia) que reage com os componentes presentes nos aromas liberados no processo de maturação de frutas.

Tabela 2.1 – Tipos de indicadores usados em embalagens inteligentes, princípio de funcionamento e suas principais aplicações.

| TIPO DE INDICADOR | PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO | COMO É ENCONTRADO NO MERCADO | APLICAÇÕES COMUNS |
|---|---|---|---|
| **Temperatura** | Monitoramento indireto da qualidade do produto, indicando, reversível ou irreversivelmente, se ele foi submetido a uma temperatura acima e/ou abaixo da temperatura (ou faixa) de referência | Tintas termossensíveis utilizadas em embalagens ou selos | Bebidas, frutas (*Figura 2.1 a*) e outros produtos que precisam ser armazenados e/ou consumidos em temperatura específica |

Tabela 2.2 (continuação) – Tipos de indicadores usados em embalagens inteligentes, princípio de funcionamento e suas principais aplicações.

| TIPO DE INDICADOR | PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO | COMO É ENCONTRADO NO MERCADO | APLICAÇÕES COMUNS |
|---|---|---|---|
| **Integradores tempo-temperatura** | Mesmo princípio do indicador de temperatura, porém registram por quanto tempo o produto foi exposto à temperatura inadequada. O registro é feito com base em alterações mecânicas e/ou avanço de reação (física, química ou biológica) entre os compostos presentes no indicador | Etiquetas contendo corante (difusão) ou reagentes químicos e biológicos | Frutos do mar (*Figura 2.1 b*) e outros alimentos crus. Também são usados na indústria farmacêutica (vacinas e bolsas de sangue) |
| **Gás** | Indicador reage a mudanças na atmosfera no entorno do alimento, que podem ocorrer por permeação de gases ou vazamentos | Etiquetas posicionadas no interior da embalagem que reagem na presença do gás monitorado | Produtos em embalagem com atmosfera modificada/controlada (*Figura 2.1 c*) |
| **Frescor** | Monitora diretamente a qualidade do alimento, por meio da detecção da presença de metabólitos microbiológicos ($CO_2$, $SO_2$, $NH_3$, ácidos orgânicos, toxinas, entre outros) | Etiquetas em contato direto com o alimento ou espaço livre (entre produto e embalagem) | Carnes, frutas (*Figura 2.1 d*) |

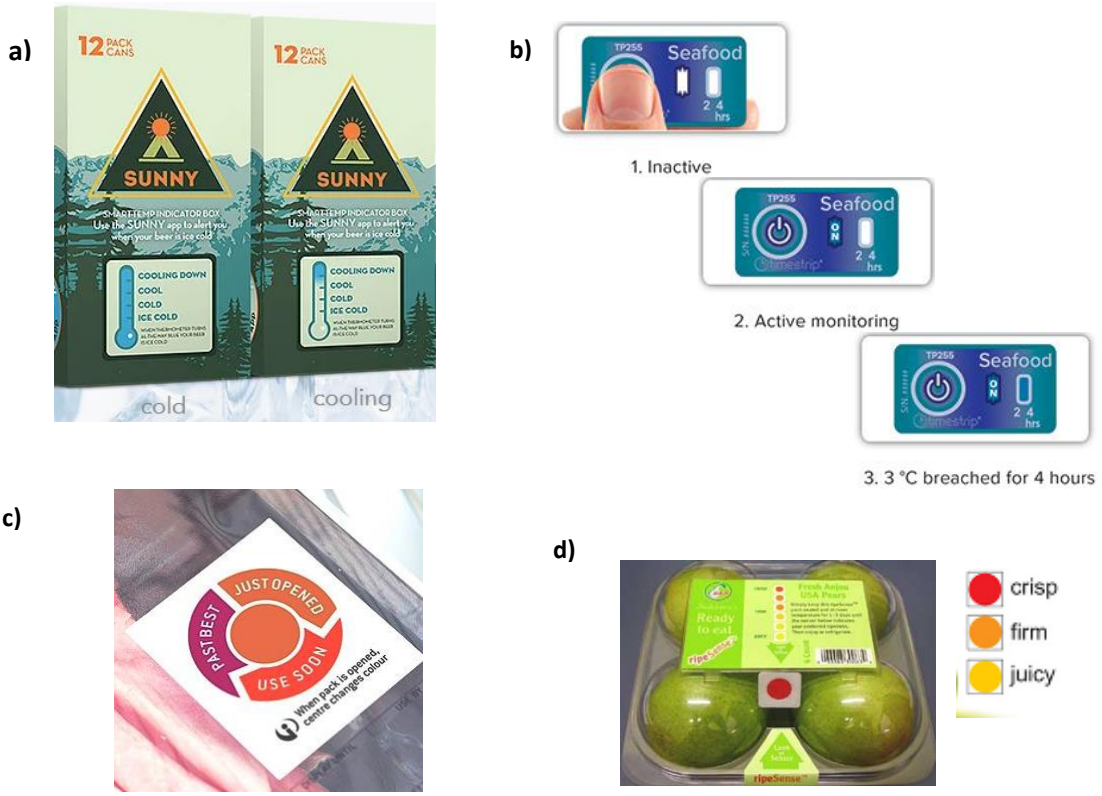



Figura 2.1 – Exemplos de indicadores comerciais usados como embalagens inteligentes: a) Indicador de temperatura em caixa de cerveja (CHROMATIC TECHNOLOGIES Inc., 2020) que indica a temperatura ideal para o consumo, b) Etiqueta indicadora de tempo-temperatura *Timestrip*® (TIMESTRIP UK Ltd., 2020) para ser fixada em embalagens de frutos do mar, c) Indicador de gás *Insignia After Opening Freshness Timer*® (INSIGNIA TECHNOLOGIES Ltd., 2020) para embalagens de embutidos ou carnes com atmosfera modificada contendo $CO_2$, d) Indicador de frescor *RipeSense*® (RIPESENSE Ltd., 2020) para frutas que reage com os componentes presentes nos aromas liberados no processo de maturação.

Diferentemente dos indicadores que fornecem informações sobre a qualidade e segurança dos alimentos, os armazenadores de dados são dispositivos criados para aumentar a rastreabilidade de produtos, melhorar a gestão do armazenamento e facilitar o controle de estoque, dentre outras finalidades. O exemplo mais tradicional são os códigos de barras, que em conjunto com leitores ópticos e computadores, são utilizados em larga escala por distribuidores e varejistas, visto que apresentam baixo custo e facilidade de leitura de informações (GHAANI et al., 2016). Com a necessidade de armazenar mais informações, foram criados os códigos de barras 2D e os QR codes, com a capacidade de comportar também caracteres (KALPANA et al., 2019). Outro exemplo de armazenador de dados é o identificador de radiofrequência (RFID, do inglês Radio-Frequency Identification) que corresponde a um tipo de etiqueta com um chip e uma pequena antena. Esse dispositivo pode carregar grande quantidade de informações e é usado em conjunto com transmissores de ondas de rádio, softwares e um middleware (software de computador que fornece serviços para outros aplicativos) (GHAANI et al., 2016).

Os sensores se distinguem dos indicadores por serem capazes de mensurar propriedades ou substâncias e arquivar dados de medidas e tempo (VANDERROOST et al., 2014). A maior parte dos sensores é composta por quatro partes: um receptor que possui uma camada de reconhecimento para amostragem; um transdutor que converte o sinal do receptor em um output mensurável; o processador de sinal eletrônico, e o painel ou mostrador que apresenta a informação obtida (GHAANI et al., 2016). Assim como os indicadores, um sensor é desenvolvido para monitorar a presença de uma substância (gases voláteis, $O_2$ e $CO_2$, por exemplo) ou uma propriedade específica. Os sensores são classificados de acordo com a composição de sua camada de reconhecimento; biossensores possuem materiais biológicos (enzimas, anticorpos, antígenos ou outros), e sensores químicos dispõem de compostos químicos para efetuar a detecção (GHAANI et al., 2016). Apesar de ser uma alternativa muito completa para análise das condições de alimentos, os sensores ainda precisam superar alguns obstáculos para serem implementados comercialmente, como toxicidade e custos de produção (KALPANA et al., 2019).

As aplicações das embalagens inteligentes com funções básicas aprimoradas e novas funcionalidades são muito promissoras na indústria alimentícia, principalmente se o objetivo é reduzir o desperdício de alimentos. Dentre as três categorias de embalagens inteligentes, atualmente as armazenadoras de dados são as mais comuns no mercado, por apresentarem baixo custo. As embalagens com indicadores e sensores ainda precisam ter sua tecnologia desenvolvida para atingir um custo-benefício atrativo e se tornarem comercialmente viáveis. Além da tecnologia, um aspecto importante a ser considerado e que contribui para o custo total é o material utilizado para fabricação dessas embalagens.

## 2.3 Materiais para embalagens

De acordo com a Associação Europeia para Embalagens e Meio Ambiente (EUROPEN), uma embalagem bem projetada atende aos requisitos do produto enquanto minimiza os impactos econômicos e ambientais decorrentes de sua produção e uso, utilizando apenas a quantidade necessária de material para realizar a tarefa de levar os produtos até o consumidor.

Quando os produtos em questão são do gênero alimentício, a embalagem deve apresentar boas propriedades de barreira a gases, temperatura, luz e vapor de água para preservar o produto e prevenir a sua deterioração (HAN, 2005). Outras características

desejáveis em uma embalagem alimentícia são não toxicidade, desempenho estável em uma ampla faixa de temperaturas, resistência mecânica (à compressão, tração, desgaste e perfuração), resistência à migração ou lixiviação do material da embalagem, proteção contra perda de odor e sabor, possibilidade de visualização do produto, facilidade de abertura e fechamento (vedação e resselagem), eficiência na linha de produção, baixo custo e disponibilidade, capacidade de transmitir informações sobre o produto e design que chame a atenção do consumidor (RAHMAN, 2007).

A escolha do material também deve considerar fatores como o tempo de vida útil do material, compatibilidade com o alimento e segurança. Outros aspectos que vem ganhando cada vez mais relevância são os impactos ambientais associados com a seleção de materiais e a gestão de resíduos pós-uso e descarte das embalagens (CHIELLINI, 2008).

Os materiais plásticos são muito utilizados para a produção de embalagens por serem fluidos e moldáveis (sob condições específicas), leves, quimicamente inertes e por oferecerem várias opções em relação à transparência, cores, propriedades de barreira e mecânicas. Ademais, apresentam baixo custo em comparação a outros materiais em geral (COLES; KIRWAN, 2011).

Com exceção dos materiais de origem celulósica (polímeros naturais), a grande maioria das embalagens plásticas são produzidas a partir de polímeros sintéticos de derivados do petróleo (BERK, 2013). Esses polímeros começaram a ser desenvolvidos na metade do século XX e ganharam espaço no mercado muito rapidamente, facilitando avanços na produção e distribuição de alimentos processados para a população (ROBERTSON, 2013). Porém, o petróleo é um recurso finito, leva milhares de anos para se formar e seus processos de extração e refino geram grande impacto ambiental. Esse cenário torna atrativo o uso de matérias-primas renováveis, provenientes de biomassa como cana-de-açúcar, milho e quitina (BRITO et al., 2011).

No entanto, a utilização de recursos renováveis não reduz os impactos do pós-uso das embalagens. A grande produção de plásticos não-biodegradáveis, advindos de fontes fósseis ou renováveis, gera dificuldade na gestão de resíduos sólidos, poluição e acúmulo de lixo no meio ambiente. Isso ocorre pois os micro-organismos são incapazes de decompor os polímeros sintéticos em um curto período de tempo, em decorrência de sua elevada massa molar, estrutura química e insolubilidade em água (GÓMEZ; MICHEL, 2013; KALE et al., 2015). De acordo com a fonte de matéria-prima e biodegradabilidade, os plásticos podem ser separados em quatro grupos, conforme apresentado na Tabela 2.2 (BRITO et al., 2011; GÓMEZ; MICHEL, 2013).

Os polímeros biodegradáveis podem ser decompostos por bactérias, fungos e algas em meses ou até semanas, sob condições favoráveis de biodegradação. Nesse processo, a degradação aeróbia resulta em $CO_2$, $H_2O$, biomassa e outros resíduos, enquanto a degradação anaeróbia gera todos os produtos anteriores além de $CH_4$ (BRITO et al., 2011; LEJA; LEWANDOWICZ, 2010). Do ponto de vista ambiental, os polímeros de fontes renováveis e com capacidade de serem biodegradados parecem ser a melhor alternativa para a produção de embalagens. Polissacarídeos, lipídeos e proteínas podem ser utilizados para a produção de embalagens, sendo que filmes produzidos com esses materiais também podem possuir a particularidade de serem comestíveis (ROBERTSON, 2013).

Tabela 2.2 –Exemplos de plásticos e bioplásticos de acordo com a matéria-prima e biodegradabilidade (adaptado de BRITO et al., 2011 e GÓMEZ; MICHEL, 2013).

| TIPO | MATÉRIA-PRIMA | BIODEGRADABILIDADE | EXEMPLOS |
|---|---|---|---|
| **Plástico** | Não-renovável | Não | Polietileno de Baixa (PEBD) ou Alta (PEAD) Densidade, Polipropileno (PP), Poliestireno (PS), Policloreto de Vinila (PVC) |
| **Bioplástico** | Não-renovável | Sim | Poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) e Policaprolactonas (PCL) |
| **Bioplástico** | Renovável | Não | Polietileno (PE) e Policloreto de Vinila (PVC) sintetizados a partir do etanol da cana-de-açúcar |
| **Bioplástico** | Renovável | Sim | Ácido Poliláctico (PLA), Polihidroxibutirato (PHB), amido |

Entretanto, ainda é necessário superar alguns obstáculos para que a produção de polímeros biodegradáveis de fontes renováveis atinja escala comercial, como o desenvolvimento de tecnologias de produção em larga escala com custos mais acessíveis e melhoria das propriedades mecânicas e de barreira desses materiais (ABIPLAST, 2019). Dentre as possíveis fontes de matéria-prima para embalagens, o amido tem sido explorado em diversos estudos para a produção de filmes para alimentos (ANDRETTA et al., 2019; CHOI et al., 2017; GALDEANO et al., 2009; LUCHESE et al., 2017; MEDINA JARAMILLO et al., 2016; NOGUEIRA et al., 2019; PRIETTO et al., 2017; QIN et al., 2019, 2020; ZHANG et al., 2020).

Neste trabalho, foi dado destaque para o amido devido a sua utilização nos trabalhos elencados para o estudo de caso. Porém, cabe ressaltar que outros biopolímeros como carragenina e quitosana foram utilizados nesses trabalhos para a produção dos filmes e também serão apresentados.

Carrageninas são hidrocoloides naturais solúveis em água, extraídos de certas espécies de algas vermelhas. As carrageninas do tipo kappa podem ser usadas para a formação de filmes transparentes com boas propriedades mecânicas e estruturais (SHOJAEE-ALIABADI et al., 2013). Os filmes podem ser produzidos empregando a carragenina como o polímero principal (CHI et al., 2020) ou usando uma mistura com outro polímero, como o amido (ZHANG et al., 2020).

A quitina é o composto precursor da quitosana, altamente acetilada e insolúvel em água; obtida da carapaça de crustáceos, passa pelo processo de desacetilação para a obtenção da quitosana. A quitosana possui estrutura similar à celulose, diferindo apenas quanto aos grupos funcionais (AZEVEDO et al., 2007). Apesar da quitosana poder ser usada no preparo de filmes, é necessário a adição de reforço de nano-preenchimento ou outras substâncias ativas para a melhoria das propriedades mecânicas e antioxidantes (WU et al., 2019). Assim como a carragenina, a quitosana também pode ser combinada com o amido para a preparação de filmes (MENG et al., 2020).

### *2.3.1 Amido*

O amido é um polissacarídeo que funciona como reservatório de energia nas plantas e está armazenado sob a forma de grânulos. A organização das moléculas confere ao amido uma semicristalinidade que varia de 20 a 45 % (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010). Dentre suas características, esse polissacarídeo é abundante, biodegradável, comestível, tem baixo custo e pode ser usado para a produção de filmes e revestimentos comestíveis, geralmente transparentes, translúcidos, inodoros, insípidos e incolores, que oferecem a capacidade de poder ser modificados química e/ou fisicamente (HAN, 2005; LUCHESE et al., 2017).

Constituído de uma mistura de amilose e amilopectina (Figura 2.2), o amido pode ser obtido de diversas fontes, sendo que a extração a nível comercial é realizada a partir de cereais, raízes e tubérculos (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010). A amilose é um polímero relativamente longo, linear, formado por ligações α (1-4) do monômero D-glicose, com massa molar variando entre $10^5$ e $10^6$ g/mol. A amilopectina, é altamente ramificada em relação a amilose, com 95 % de ligações α (1-4) e 5 % de ligações α (1-6)- D-glicose, e massa molar variando entre $10^7$ e $10^9$ g/mol. (HAN, 2005; MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010; TESTER; KARKALAS; QI, 2004). De acordo com a fonte utilizada, há variação na proporção e estrutura dos componentes, o que afeta características do grânulo como tamanho (1-100 µm de diâmetro) e sua distribuição (uni ou bimodal), forma (redonda, poligonal, lenticular), associação das unidades de modo individual (simples) ou na forma de aglomerados (composto) (TESTER; KARKALAS; QI, 2004).

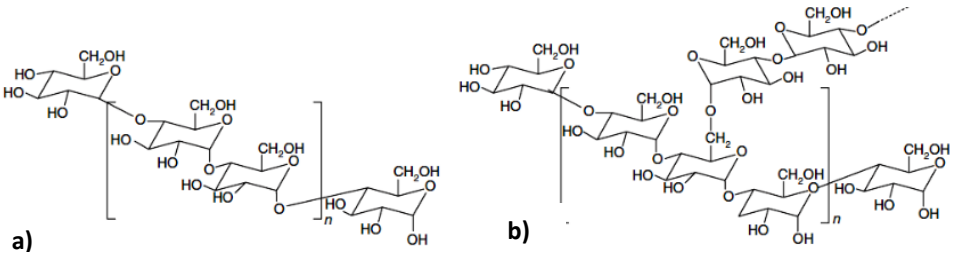



Figura 2.2 – Estruturas químicas dos componentes do amido: a) Amilose e b) Amilopectina (adaptado de BRITO et al., 2011).

As características e variações dos diversos tipos de amido implicam em limitações nos filmes e revestimentos produzidos, como propriedades mecânicas pobres e alta sensibilidade à umidade (CHOI et al., 2017). Para contornar esses problemas, pode-se fazer uso de plastificantes que ajudam a reduzir a fragilidade dos filmes por meio da diminuição de forças intermoleculares, aumentando a mobilidade das cadeias e, consequentemente, a flexibilidade dos filmes (GALDEANO *et al.*, 2009). Os plastificantes mais adotados em filmes de amido são os poliois (sorbitol e glicerol) (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Com a melhoria das propriedades mecânicas e aperfeiçoamento da processabilidade, os filmes de amido apresentam potencial de substituição de filmes de polímeros como PEAD, PEBD, PP e PS (BRITO et al., 2011).

## 2.4 Agentes Indicadores

A deterioração dos alimentos causa mudanças no seu pH e as reações químicas, físicas e microbiológicas geram subprodutos característicos (ROBERTSON, 2013). Para se ter uma

indicação instantânea da qualidade dos produtos alimentícios, substâncias sensíveis às alterações de pH e/ou geração de subprodutos podem ser incorporadas às embalagens, tornando-as embalagens inteligentes. As antocianinas são pigmentos naturais, solúveis em água, encontrados em diversos tipos de frutas e vegetais, conferindo cores que podem ir de tons de laranja até azul (CASTAÑEDA-OVANDO et al., 2009) e vêm sendo exploradas como agentes indicadores, conforme exposto a seguir.

### *2.4.1 Antocianinas*

As antocianinas são glicosídeos pertencentes a um subgrupo de compostos fenólicos chamados flavonoides. São formadas por duas partes: a primeira é a glicona, um açúcar presente na estrutura (glucose, galactose, entre outros) e a segunda é a aglicona, a parte que não é açúcar, chamada de antocianidina. Na estrutura, estão presentes 2 anéis aromáticos (A e B, Figura 2.3) e um anel heterocíclico contendo oxigênio na estrutura (C, Figura 2.3), que por ter carga positiva confere à antocianina propriedades antioxidantes (ONGKOWIJOYO; LUNA-VITAL; GONZALEZ DE MEJIA, 2018). Na Figura 2.3 está exibida a estrutura de antocianinas comumente encontradas na natureza e na Tabela 2.3 estão apresentadas suas respectivas cores, de acordo com os radicais presentes nas moléculas.

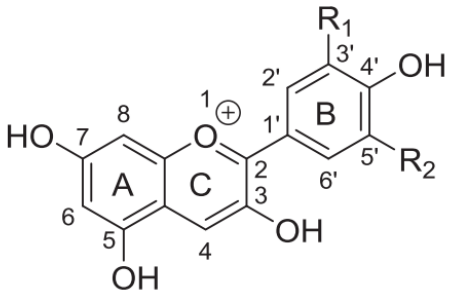



Figura 2.3 – Estrutura química geral das antocianinas (adaptado de ONGKOWIJOYO; LUNA-VITAL; GONZALEZ DE MEJIA, 2018).

Tabela 2.3 – Radicais e cores das seis antocianidinas mais comuns na natureza.

| ANTOCIANIDINA | RADICAL 1 ($R_1$) | RADICAL 2 ($R_2$) | COR PRINCIPAL |
|---|---|---|---|
| Cianidina | OH | H | Laranja e vermelho |
| Delfinidina | OH | OH | Violeta |
| Petunidina | $OCH_3$ | OH | Violeta |
| Peonidina | $OCH_3$ | H | Laranja e vermelho |
| Pelargonidina | H | H | Laranja |
| Malvidina | $OCH_3$ | $OCH_3$ | Violeta |

Antocianinas isoladas são instáveis e sensíveis à degradação. A estrutura química se altera de acordo com variações de pH, temperatura externa, luz, oxigênio, presença de enzimas, solventes e atividade de água. Essa característica é traduzida em perdas de bioatividade e desbotamento da cor, o que torna as antocianinas potenciais indicadores da qualidade dos

alimentos quando incorporadas a filmes (CASTAÑEDA-OVANDO et al., 2009; ONGKOWIJOYO; LUNA-VITAL; GONZALEZ DE MEJIA, 2018).

Para verificar a sensibilidade dos filmes com antocianinas às alterações de pH, o método mais comumente adotado é a imersão de amostras dos filmes em soluções tampão de diferentes pHs. A variação de cor é medida em espectrofotômetros e traduzida em termos do espaço de cor CIELab*: L* indica a luminosidade (valores próximos a 0 correspondem ao preto, diferentemente dos valores próximos a 100 que correspondem ao branco puro); a* é a primeira coordenada de cor (valores negativos representam coloração verde e valores positivos, coloração vermelha), e b* é a segunda coordenada de cor (valores negativos indicam cor azul e positivos, a cor amarela) (WEATHERALL; COOMBS, 1992).

Os testes de sensibilidade ao pH também podem ser conduzidos diretamente com alimentos, como produtos cárneos, por exemplo. Nesses casos, uma amostra do filme é posta em contato com a carne e, no processo de deterioração microbiológica, é liberado nitrogênio básico volátil total ou TVB-N (sigla para *Total Volatile Basic Nitrogen*), responsável por alterar o pH do meio, o que induz as reações que geram as mudanças de estrutura das antocianinas (QIN et al., 2019).

As antocianinas apresentam quatro estruturas existindo em equilíbrio: o cátion flavílio, a base quinoidal, o carbinol pseudobase e a chalcona, apresentados na Figura 2.4. No pH 1, a estrutura dominante é o cátion flavílio (Figura 2.4a), que possui tons de vermelho. No pH de 2 a 4, a desprotonação ocorre e a base quinoidal se apresenta em maior quantidade, contribuindo com tons de azul (Figura 2.4b). Nos valores de pH entre 5 e 6, a reação de hidratação ocorre paralelamente à desprotonação, e duas estruturas são formadas: a pseudobase carbinol (Figura 2.4c), que é incolor, e a chalcona (Figura 2.4d), que varia de incolor a um tom levemente amarelado (BAKOWSKA-BARCZAK, 2005; BORDIGNON et al., 2009). Em pHs maiores que 7, a antocianina começa a sofre degradação, formando 2 compostos: aldeído e ácido fenólico, e a cor transmitida passa a depender dos grupos substituintes presentes nas moléculas (CASTAÑEDA-OVANDO et al., 2009).

Além do uso de diferentes tipos de polímeros, a adição de antocianinas aos filmes também influencia as características do filme ao qual são adicionadas, impactando nas propriedades mecânicas (tensão de ruptura e elongação na ruptura), barreira à luz, gases e vapor de água, espessura, entre outras. Para entender se esse impacto é significativo ou não, diversos estudos comparam as propriedades físicas dos filmes sem e com a presença de antocianinas em sua formulação. Com a adição, foi relatado aumento na espessura dos filmes (CHI et al., 2020; NOGUEIRA et al., 2019; QIN et al., 2019; YUN et al., 2019; ZHAI et al., 2017; ZHANG et al., 2020), redução na transmissão de luz (CHI et al., 2020; QIN et al., 2019; WU et al., 2019; YUN et al., 2019; ZHANG et al., 2020), melhora no caráter antioxidante (QIN et al., 2019; WU et al., 2019), aumento na permeabilidade ao oxigênio (ANDRETTA et al., 2019; WU et al., 2019) e ao vapor de água (NOGUEIRA et al., 2019; WU et al., 2019; YUN et al., 2019; ZHANG et al., 2020).

Ao longo dos últimos anos, diversos estudos têm explorado a incorporação de antocianinas em filmes à base de diferentes biopolímeros, para aplicação no mercado de embalagens alimentícias como indicadoras de frescor. A Tabela 2.4 traz estão listadas algumas publicações na área de formulação de filmes, destacando a fonte da qual foi obtido o

indicador, a concentração de antocianinas e os tipos de polímeros e plastificantes utilizados. Essas publicações serão analisadas no presente trabalho.

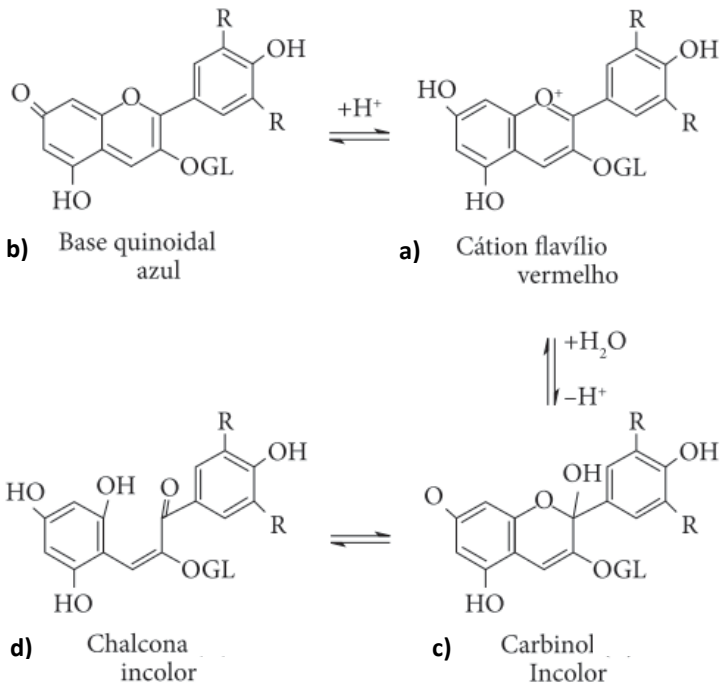



Figura 2.4 – Estruturas químicas das antocianinas em meio aquoso com variação do pH e suas respectivas cores (adaptado de BORDIGNON et al., 2009).

Tabela 2.4 – Publicações envolvendo o estudo de embalagens inteligentes indicadoras de pH à base de diferentes polímeros e antocianinas.

| FONTE DE ANTOCIANINAS | CONCENTRAÇÃO DE INDICADOR (BASE MÁSSICA EM RELAÇÃO À MASSA DE POLÍMERO) (%) | CONTEÚDO DE ANTOCIANINAS (mg/g INDICADOR) | POLÍMERO | PLASTIFICANTE | REFERÊNCIA |
|---|---|---|---|---|---|
| **Resíduo de mirtilo** *(Vaccinium corymbosum L.)* | 0 e 10 | Não informado | Amido de mandioca | Sorbitol | Andretta et al., 2019 |
| **Casca de rabanete vermelho** (*Raphanus sativus L.*) | Não informado | Não informado | Amido de milho e gelatina | Glicerol | Chavayanich; Thiraphibundet; Imyim, 2020 |
| **Casca de uva** | 2, 4, 6 e 8 | Não informado | κ-carragenina e hipromelose | Sorbitol | Chi et al., 2020 |
| **Extrato do pó de batata doce roxa** | Não informado | Não informado | Agar e amido de batata | Glicerina | Choi et al., 2017 |
| **Resíduo agro-industrial de mirtilo** *(Vaccinium corymbosum L.)* | 0 e 12,50 | 17,5 | Amido de milho | Glicerol | Luchese et al., 2017 |

Tabela 2.4 (continuação) – Publicações envolvendo o estudo de embalagens inteligentes indicadoras de pH à base de diferentes polímeros e antocianinas.

| FONTE DE ANTOCIANINAS | CONCENTRAÇÃO DE INDICADOR (BASE MÁSSICA EM RELAÇÃO À MASSA DE POLÍMERO) (%) | CONTEÚDO DE ANTOCIANINAS (mg/g INDICADOR) | POLÍMERO | PLASTIFICANTE | REFERÊNCIA |
|---|---|---|---|---|---|
| **Polpa de amora-silvestre** *(Rubus fruticosus)* | 0, 20, 30 e 40 | 1,09 | Amido de araruta | Glicerol | Nogueira et al., 2019 |
| **Casca de feijão preto e repolho roxo** | 0 e 0,05 | Não informado | Amido de milho | Glicerol | Prietto et al., 2017 |
| ***Goji berry* preto** *(Lycium ruthenicum)* | 0, 1, 2 e 4 | 189,9 | Amido de mandioca | Glicerol | Qin et al., 2019 |
| **Extrato de arroz preto** *(Oryza sativa L.)* | 0, 1, 3, e 5 | Não informado | Quitosana | Glicerol | Wu et al., 2019 |
| **Extrato de myrica** *(Myrica rubra* Sieb. et Zucc.) | 0, 1, 2, 3 e 4 | 273 | Amido de mandioca | Glicerina | Yun et al., 2019 |
| **Extrato de hibisco** *(Hibiseus sabdariffa* L.) | 0, 0,03, 0,06 e 0,12 | 9,51 | Amido e álcool polivinílico | - | Zhai et al., 2017 |
| **Extrato de amora** | 0, 1, 2, 3, 4 e 5 | 2,2 | Carboximetilamido de sódio e κ-carragenina | Glicerina | Zhang et al., 2020 |

# 3 Materiais e Métodos

O presente trabalho consiste em duas frentes de análise de dados retirados da literatura. A primeira parte corresponde a uma pesquisa quantitativa, visto que os dados colorimétricos e de propriedades físicas dos filmes são quantificáveis e serão analisados estatisticamente. A segunda parte consiste em uma análise qualitativa dos dados colorimétricos de diferentes filmes com antocianinas, submetidos a ensaios com soluções tampão em uma faixa comum de pH.

Neste capítulo, será descrita a metodologia de busca e seleção dos artigos analisados, bem como a metodologia de análise estatística e análise qualitativa adotadas neste trabalho.

## 3.1 Coleta de dados

A busca de artigos teve como finalidade a identificação e seleção de trabalhos com formulação de filmes a partir de biopolímeros (amido, carragenina, quitosana), com incorporação de antocianinas provenientes de diferentes fontes, a fim de verificar possíveis semelhanças e/ou diferenças nos resultados dos estudos. Os termos buscados nos sites de pesquisa foram "*anthocyanins film*", "*anthocyanins packaging*", "*food packaging anthocyanins*", "*intelligent packaging anthocyanins*". A palavra "*food"* foi adicionada aos termos de busca, pois a maioria dos filmes é formulada para aplicação no mercado de embalagens alimentícias. Para selecionar artigos publicados recentemente, aplicou-se um filtro de data na busca: somente artigos publicados a partir do ano de 2015 foram avaliados. A síntese da busca inicial, realizada em 15 de julho de 2020, está exposta na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 –Número de publicações a partir de 2015 correspondentes a diferentes termos de busca em bases de dados distintas (busca realizada em 15/07/2020).

| TERMOS DE BUSCA | BASE DE DADOS | | |
|---|---|---|---|
| | GOOGLE SCHOLAR | SCIENCE DIRECT | SCIELO |
| *ANTHOCYANINS FILM* | 10.600 | 1.576 | 7 |
| *ANTHOCYANINS PACKAGING* | 9.420 | 2.352 | 2 |
| *FOOD PACKAGING ANTHOCYANINS* | 9.280 | 1.841 | 2 |
| *INTELLIGENT PACKAGING ANTHOCYANINS* | 1.630 | 142 | 0 |

Após a busca inicial, foram selecionados artigos publicados dentro dos últimos cinco anos, com número relevante de citações e que, preferencialmente, adotassem o amido como polímero utilizado para formulação do filme. Dentro desses critérios, optou-se por trabalhos que explorassem antocianinas de diferentes fontes, envolvessem testes de medidas de cor em soluções tampão de diferentes pHs e/ou análises das propriedades físicas dos filmes, como permeabilidade ao vapor de água, espessura, tensão e elongação de ruptura. Com base nos testes e análises executados em cada estudo, os artigos foram segregados em dois grupos, conforme apresentado na Tabela 3.2. O Grupo 1 inclui os estudos que realizaram análise das propriedades físicas dos filmes, enquanto o Grupo 2 compreende as pesquisas com testes de medição de cor. Um código (letra) foi atribuído a cada estudo, a fim de identificá-los neste

trabalho. Para o artigo de Prietto et al. (2017), foram atribuídas 2 letras pois o estudo incluiu a formulação de dois filmes diferentes.

Tabela 3.2 – Divisão dos artigos estudados em Grupo 1 (Análises de Propriedades Físicas) e Grupo 2 (Testes Colorimétricos) e a codificação em letras.

| FONTE DE ANTOCIANINAS | POLÍMERO | REFERÊNCIA | CÓDIGO DO ARTIGO | GRUPO |
|---|---|---|---|---|
| Pó do bagaço de mirtilo | Amido de mandioca | Andretta et al., 2019 | A | 1 e 2 |
| Extrato da casca de rabanete | Amido de milho e gelatina | Chavayanich; Thiraphibundet; Imyim, 2020 | B | 2 |
| Pó da casca de uva | κ-carragenina e hipromelose | Chi et al., 2020 | C | 1 e 2 |
| Extrato do pó de batata doce roxa | Agar e amido de batata | Choi et al., 2017 | D | 2 |
| Resíduo agro-industrial de mirtilo | Amido de milho | Luchese et al., 2017 | E | 2 |
| Polpa de amora-silvestre | Amido de araruta | Nogueira et al., 2019 | F | 1 |
| Casca de feijão preto e repolho roxo | Amido de milho | Prietto et al., 2017 | G, H | 2 |
| *Goji berry* | Amido de mandioca | Qin et al., 2019 | I | 1 e 2 |
| Extrato de arroz preto | Quitosana | Wu et al., 2019 | J | 1 e 2 |
| Extrato de myrica | Amido de mandioca | Yun et al., 2019 | K | 1 |
| Extrato de hibisco | Amido e álcool polivinílico | Zhai et al., 2017 | L | 1 |
| Extrato de amora | Carboximetilamido de sódio e κ-carragenina | Zhang et al., 2020 | M | 1 |

### *3.1.1 Grupo 1 – Propriedades físicas*

Nos estudos selecionados para o Grupo 1, os autores realizaram diversas análises de caracterização dos filmes, com o objetivo de avaliar o impacto da incorporação de antocianinas nas propriedades físicas. Os dados das quatro caracterizações que mais apareceram nos artigos selecionados foram compilados na Tabela 3.4 para a análise estatística: permeabilidade ao vapor de água, espessura, tensão de ruptura e elongação na ruptura. Vale ressaltar que as amostras foram identificadas pelo código do artigo e a concentração de indicador, base mássica em relação à quantidade de polímero. Além disso, os dados estão apresentados de acordo com os valores fornecidos pelos autores, não foi alterado o número de algarismos significativos, nem tampouco avaliada a precisão das medidas.

Tabela 3.3 – Grupo 1 – Propriedades físicas dos filmes elencados para o estudo. As amostras foram identificadas pelo código do artigo e concentração de indicador (massa de indicador em relação à massa de polímero).

| Código do artigo | Fonte de antocianina | Concentração de indicador (% base mássica polímero) | Código das amostras | Permeabilidade ao vapor d'água ($10^{-10}$ g m$^{-1}$ s$^{-1}$ Pa) | Espessura (µm) | Tensão de ruptura (MPa) | Elongação na ruptura (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **C** | UVA | 0 | C0 | - | 74,25 | 20,96 | 19,65 |
| | | 2 | C2 | - | 74,85 | 18,89 | 17,70 |
| | | 4 | C4 | - | 81,15 | 17,70 | 15,60 |
| | | 6 | C6 | - | 85,60 | 15,73 | 13,05 |
| | | 8 | C8 | - | 87,50 | 14,25 | 11,30 |
| **F** | AMORA SILVESTRE | 0 | F0 | 4,62 | 63,00 | 23,00 | 2,50 |
| | | 20 | F20 | 4,62 | 98,00 | 8,00 | 4,00 |
| | | 30 | F30 | 5,20 | 122,00 | 4,00 | 13,00 |
| | | 40 | F40 | 5,55 | 130,00 | 4,00 | 15,00 |
| **I** | *GOJI BERRY* | 0 | I0 | 1,54 | 97,00 | 12,08 | 3,87 |
| | | 1 | I1 | 1,13 | 98,00 | 13,66 | 3,98 |
| | | 2 | I2 | 1,07 | 100,00 | 12,97 | 3,45 |
| | | 4 | I4 | 0,97 | 100,00 | 12,98 | 3,33 |
| **J** | ARROZ PRETO | 0 | J0 | 2,25 | - | 12,45 | 28,67 |
| | | 1 | J1 | 1,71 | - | 30,25 | 19,26 |
| | | 3 | J3 | 2,05 | - | 20,32 | 27,38 |
| | | 5 | J5 | 2,05 | - | 20,32 | 27,38 |
| **K** | MYRICA | 0 | K0 | 1,08 | 76,00 | 8,41 | 4,26 |
| | | 1 | K1 | 0,98 | 78,00 | 11,74 | 4,19 |
| | | 2 | K2 | 1,11 | 89,00 | 11,16 | 4,01 |
| | | 3 | K3 | 1,16 | 87,00 | 10,47 | 3,83 |
| | | 4 | K4 | 1,24 | 88,00 | 9,39 | 3,72 |
| **L** | HIBISCO | 0 | L0 | - | 88,06 | 48,97 | 44,15 |
| | | 0,03 | L3 | - | 88,4 | 48,21 | 49,12 |
| | | 0,06 | L6 | - | 89,25 | 45,17 | 60,24 |
| | | 0,12 | L12 | - | 93,89 | 41,85 | 88,28 |
| **M** | AMORA | 0 | M0 | 4,29 | 109,34 | 17,56 | 56,12 |
| | | 1 | M1 | 4,40 | 130,13 | 18,80 | 47,10 |
| | | 2 | M2 | 4,43 | 123,23 | 19,19 | 40,13 |
| | | 3 | M3 | 5,24 | 120,71 | 21,51 | 32,42 |
| | | 4 | M4 | 5,81 | 114,47 | 23,68 | 31,65 |
| | | 5 | M5 | 6,31 | 135,36 | 25,35 | 30,47 |

### *3.1.2 Grupo 2 – Dados Colorimétricos*

Nos testes de medição de cor dos artigos que compõem o Grupo 2, os filmes com antocianinas foram testados em vários pHs, por meio da imersão de amostras em soluções tampão. A cor resultante foi medida em colorímetro e quantificada em valores da escala de cor CIELab*, onde a coordenada L* diz respeito à luminosidade da amostra (que varia de 0 a 100 - preto ao branco puro), a* indica presença das cores verde (valores negativos) e vermelho (valores positivos) e b* mostra a variação de cor do azul (valores negativos) ao amarelo (valores positivos). Da mesma forma que para o Grupo 1, os dados estão apresentados de acordo com os valores fornecidos pelos autores, não foi alterado o número de algarismos

significativos, nem tampouco avaliada a precisão das medidas. Destaca-se que não foi avaliado o impacto da temperatura sobre a degradação das antocianinas.

A variação total de cor (ΔE*) entre as amostras pode ser calculada pela Equação 3.1.

$$\Delta E^* = [(L^*_{amostra} - L^*_0)^2 + (a^*_{amostra} - a^*_0)^2 + (b^*_{amostra} - b^*_0)^2]^{1/2} \qquad 3.1$$

Onde $L^*_0, a^*_0\ e\ b^*_0$ se referem à cor da amostra padrão. Apesar de algumas das publicações fornecerem os resultados do cálculo da variação total de cor (ΔE*), houve divergências na escolha do padrão; alguns adotaram as amostras de filme antes da imersão nas soluções tampão (ANDRETTA et al., 2019; CHI et al., 2020; LUCHESE et al., 2017) ou uma amostra submetida a um pH específico (PRIETTO et al., 2017); outros autores não apresentaram o cálculo (CHAYAVANICH; THIRAPHIBUNDET; IMYIM, 2020; CHOI et al., 2017) ou não apresentaram os dados necessários para o cálculo (QIN et al., 2019; WU et al., 2019).

Para comparar a sensibilidade dos tipos de antocianinas em um mesmo pH, o valor da variação total de cor (ΔE*) foi calculado utilizando a Equação 3.1 e definindo os valores de L*, a* e b* do filme submetido ao pH 2 como padrão, visto que esse foi o menor pH onde todos os filmes foram testados. Valores de ΔE* maiores do que 5 podem ser facilmente percebidos pelo olho humano, enquanto valores superiores a 12 implicam em uma diferença absoluta de cor (PRIETTO et al., 2017). Os valores de ΔE* calculados podem ser observados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Grupo 2 - Dados colorimétricos dos filmes elencados para o estudo. A variação total de cor (ΔE*) foi calculada usando como padrão os valores de L*, a* e b* das amostras de pH 2. As amostras de filme foram identificadas pelo código do artigo e o pH de teste.

| CÓDIGO DO ARTIGO | FONTE DE ANTOCIANINA | CONCENTRAÇÃO DE INDICADOR (% BASE MÁSSICA POLÍMERO) | pH | IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA | ΔE* EM RELAÇÃO AO pH2 |
|---|---|---|---|---|---|
| A | **MIRTILO** | **10** | 2 | A2 | PADRÃO |
| | | | 3 | A3 | 13,82 |
| | | | 4 | A4 | 16,66 |
| | | | 5 | A5 | 28,13 |
| | | | 6 | A6 | 31,17 |
| | | | 7 | A7 | 36,24 |
| | | | 8 | - | - |
| | | | 9 | A9 | 34,57 |
| | | | 10 | A10 | 34,56 |
| B | **RABANETE** | **NÃO INFORMADA** | 2 | B2 | PADRÃO |
| | | | 3 | B3 | 28,82 |
| | | | 4 | B4 | 48,94 |
| | | | 5 | B5 | 59,68 |
| | | | 6 | B6 | 62,83 |
| | | | 7 | B7 | 64,36 |
| | | | 8 | B8 | 67,60 |
| | | | 9 | B9 | 73,75 |
| | | | 10 | B10 | 78,55 |

Tabela 3.4 (continuação) – Grupo 2 - Dados colorimétricos dos filmes elencados para o estudo. A variação total de cor (ΔE*) foi calculada usando como padrão os valores de L*, a* e b* das amostras de pH 2 e pH da amostra anterior. As amostras de filme foram identificadas pelo código do artigo e o pH de teste.

| CÓDIGO DO ARTIGO | FONTE DE ANTOCIANINA | CONCENTRAÇÃO DE INDICADOR (% BASE MÁSSICA POLÍMERO) | pH | IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA | ΔE* EM RELAÇÃO AO pH2 | ΔE* EM RELAÇÃO AO pH DA AMOSTRA ANTERIOR |
|---|---|---|---|---|---|---|
| D | **BATATA DOCE** | **NÃO INFORMADA** | 2 | D2 | PADRÃO | PADRÃO |
| | | | 3 | D3 | 8,63 | 8,63 |
| | | | 4 | D4 | 18,06 | 9,71 |
| | | | 5 | D5 | 22,15 | 4,25 |
| | | | 6 | D6 | 23,11 | 4,84 |
| | | | 7 | D7 | 26,18 | 3,51 |
| | | | 8 | D8 | 27,28 | 2,04 |
| | | | 9 | D9 | 31,87 | 6,22 |
| | | | 10 | D10 | 35,61 | 4,74 |
| E | **MIRTILO** | **12,5** | 2 | E2 | PADRÃO | PADRÃO |
| | | | 3 | E3 | 3,33 | 3,33 |
| | | | 4 | E4 | 3,24 | 2,93 |
| | | | 5 | E5 | 8,46 | 6,38 |
| | | | 6 | E6 | 10,24 | 3,62 |
| | | | 7 | E7 | 13,14 | 3,32 |
| | | | 8 | - | - | - |
| | | | 9 | E9 | 13,26 | 4,37 |
| | | | 10 | E10 | 13,52 | 1,17 |
| C | **UVA** | **6** | 2 | C2 | PADRÃO | PADRÃO |
| | | | 3 | C3 | 15,48 | 15,48 |
| | | | 4 | C4 | 16,96 | 3,28 |
| | | | 5 | C5 | 20,40 | 4,77 |
| | | | 6 | C6 | 25,65 | 5,97 |
| | | | 7 | C7 | 27,14 | 4,08 |
| | | | 8 | - | - | - |
| | | | 9 | - | - | - |
| | | | 10 | - | - | - |
| G | **FEIJÃO** | **0,05** | 2 | G2 | PADRÃO | PADRÃO |
| | | | 3 | G3 | 3,54 | 3,54 |
| | | | 4 | G4 | 1,96 | 5,28 |
| | | | 5 | G5 | 7,20 | 5,54 |
| | | | 6 | G6 | 6,91 | 1,12 |
| | | | 7 | G7 | 7,52 | 2,55 |
| | | | 8 | G8 | 9,67 | 2,45 |
| | | | 9 | G9 | 14,46 | 7,19 |
| | | | 10 | G10 | 16,08 | 11,38 |
| H | **REPOLHO ROXO** | **0,05** | 2 | H2 | PADRÃO | PADRÃO |
| | | | 3 | H3 | 0,58 | 0,58 |
| | | | 4 | H4 | 8,39 | 8,30 |
| | | | 5 | H5 | 15,78 | 8,27 |
| | | | 6 | H6 | 15,19 | 0,76 |
| | | | 7 | H7 | 17,92 | 2,75 |
| | | | 8 | H8 | 21,91 | 4,36 |
| | | | 9 | H9 | 32,53 | 13,75 |
| | | | 10 | H10 | 33,90 | 9,82 |

## 3.2 Análise estatística

As análises estatísticas foram conduzidas no *software Statistica,* versão 13.0 (Statsoft Inc., Tulsa, USA). Os dados do Grupo 1 (Dados de Caracterização dos Filmes), apresentados na Tabela 3.3, foram avaliados estatisticamente pela Análise de Matrizes de Correlação, que possibilita uma análise simultânea da associação entre mais de uma variável. Assim, é possível identificar se os dados possuem algum tipo de interdependência e qual é o grau de associação. O coeficiente de correlação de Pearson varia de -1 (correlação negativa perfeita, quando uma variável diminui a outra aumenta) a +1 (correlação positiva perfeita, quando as duas variáveis crescem no mesmo sentido).

Os conjuntos de variáveis que apresentaram correspondência significativa na Análise de Matrizes de Correlação foram avaliados estatisticamente pela Análise de Componentes Principais (*PCA – Principal Component Analysis*). Esse método estatístico consiste em uma técnica de análise multivariada, muito utilizada para verificar inter-relações entre um grande banco de dados e amostras, procurando explicar suas variáveis em termos de dimensões inerentes. O principal objetivo da análise de *PCA* é encontrar uma forma de condensar e desmembrar as informações contidas no grupo original em diferentes componentes que também explicam, com certo grau de assertividade, o caso em estudo, porém de forma mais simples. Dessa forma, um grupo inicial de dados é transformado em um conjunto menor, de mesma dimensão, onde cada componente principal é uma combinação linear de todas as variáveis originais.

O nome desse método estatístico é devido ao número de componentes principais que se torna o número de variáveis de interesse na análise. Conforme se alteram as variáveis de interesse, aumenta-se ou diminui-se a perda de informação do grupo inicial de dados, sendo que, normalmente, os componentes são classificados de acordo com suas respectivas influências na variação total. Normalmente, procura-se por análises em que os dois primeiros componentes (também conhecidos como fatores) explicam mais de 80 % da variação total dos dados analisados, sendo possível representar a análise em um gráfico de duas dimensões, facilitando o processo de avaliação dos resultados.

Os dados do Grupo 2 (Dados Colorimétricos), apresentados na Tabela 3.4, foram avaliados estatisticamente pela Análise de Componentes Principais com o objetivo de avaliar a variação de cor em relação ao tipo e à concentração das antocianinas utilizadas para preparação dos filmes.

## 3.3 Análise qualitativa

Para comparar a resposta dos diferentes tipos de antocianinas em um mesmo pH, os dados de cores (L*, a* e b*), apresentados na Tabela A.1 do Apêndice A, para a faixa de pH de 2 até 10, foram traduzidos para o espaço RGB utilizando uma ferramenta de conversão (NIX SENSOR Ltd., Ontario, Canadá). O objetivo dessa análise é simular a cor dos filmes, de forma a proporcionar uma indicação visual e padronizada das respostas obtidas nos testes, complementando os resultados encontrados pela Análise de Componentes Principais. Como premissa, desconsiderou-se o impacto que o uso de diferentes equipamentos de medição (colorímetro) poderia causar nos resultados.

Os estudos identificados pelos códigos I e J (Tabela 3.2) não publicaram os valores de L*, a* e b*. Apesar disso, eles apresentaram as imagens dos filmes, as quais foram incluídas neste trabalho para fins de comparação.

# 4 Resultados

## 4.1 Análise estatística

### *4.1.1 Grupo 1 – Propriedades físicas*

#### 4.1.1.1 Preparação dos dados para análise de correlação de dados

Os autores dos trabalhos selecionados do Grupo 1 não realizaram os mesmos testes para caracterização dos filmes (Tabela 3.3), o que implicou em dificuldades para comparação dos resultados. Com o objetivo de analisar o maior número de dados possível, subdividiu-se os artigos do Grupo 1 em dois subgrupos para análise: propriedades mecânicas (tensão e elongação de ruptura) e propriedades de barreira (espessura e permeabilidade ao vapor d´água).

#### 4.1.1.2 Propriedades mecânicas

Possíveis correlações entre as propriedades mecânicas (tensão de ruptura (TR) e elongação na ruptura (ER)) dos estudos citados na Tabela 4.1 foram analisadas. Os filmes desses trabalhos foram produzidos com a concentração de indicador na faixa de 0 a 10 % (base mássica em relação a quantidade de polímero).

Tabela 4.1 – Artigos avaliados na análise de concentração de indicador (CI) em função da tensão de ruptura (TR) e da elongação na ruptura (ER).

| FONTE DE ANTOCIANINAS | CONCENTRAÇÃO DE INDICADOR (%) | POLÍMERO | REFERÊNCIA | CÓDIGO DO ARTIGO |
|---|---|---|---|---|
| Pó do bagaço de mirtilo | 0 e 10 | Amido de mandioca | Andretta et al., 2019 | A |
| Pó da casca de uva | 0, 2, 4, 6 e 8 | κ-carragenina e hidroxipropilmetilcelulose | Chi et al., 2020 | C |
| *Goji berry* | 0, 1, 2, 3 e 4 | Amido de mandioca | Qin et al., 2019 | I |
| Extrato de arroz preto | 0, 1, 3 e 5 | Quitosana | Wu et al., 2019 | J |
| Extrato de myrica | 0, 1, 2, 3 e 4 | Amido de mandioca | Yun et al., 2019 | K |
| Extrato de hibisco | 0, 0.03, 0.06 e 0.12 | Amido e álcool polivinílico | Zhai et al., 2017 | L |
| Extrato de amora | 0, 1, 2, 3, 4 e 5 | Carboximetilamido de sódio e κ-carragenina | Zhang et al., 2020 | M |

A Análise de Matrizes de Correlação indicou que os dados de TR e ER apresentaram correlação significativa (0,775) com $p < 0,05$, conforme apresentado na Tabela 4.2. Isso

significa que, dentro do conjunto de dados analisados, para a maioria dos filmes, o comportamento da tensão de ruptura e elongação na ruptura variam no mesmo sentido, i.e., filmes com maior resistência à tensão geralmente apresentam uma maior diferença de comprimento antes da ruptura. Apesar da correlação encontrada ter sido significativa, o desvio padrão calculado foi consideravelmente alto, indicando uma grande heterogeneidade dos dados analisados, o que contribui para a redução do fator de correlação.

Tabela 4.2 – Resultados da Análise de Matrizes de Correlação entre as propriedades mecânicas. Os dados de tensão de ruptura (TR) e elongação na ruptura (ER) apresentaram correlação significativa ($p < 0,05$).

| VARIÁVEL | MÉDIA | DESVIO PADRÃO | TR | ER |
|---|---|---|---|---|
| TR (MPa) | 19,784 | 11,99248 | 1,000000 | 0,775197 |
| ER (%) | 23,347 | 21,55773 | 0,775197 | 1,000000 |

*Correlações em vermelho são significativas em $p < 0,05$*
*Número de casos = 30*

Na Figura 4.1 estão ilustrados os resultados encontrados na Análise de Componentes Principais ao relacionar as propriedades mecânicas. No gráfico de Projeção de Variáveis (Figura 4.1a), é possível observar que o primeiro componente principal (fator 1) explicou 88,72% da variação dos dados e, em conjunto com o fator 2, explicaram 100 % da variação total. Cabe ressaltar que a projeção das variáveis, por meio de vetores, apresenta os sentidos dos eixos em que os valores das variáveis analisadas são mais altos. Por outro lado, sempre que uma amostra estiver localizada em posição contrária àquela indicada pelo vetor da variável em questão, significa que o valor deste parâmetro é mais baixo.

No gráfico de Projeção dos Casos (Figura 4.1b), o número ao lado do código do artigo indica a concentração de antocianinas na amostra. Os filmes com amido puro (letras A, K e I) apresentaram os menores valores de TR e ER em comparação aos filmes com quitosana (J) e carragenina (C) com as mesmas concentrações percentuais de matérias-primas contendo antocinaninas. Já os filmes com amido/PVA (L) e amido/carragenina (M) apresentaram os maiores valores de TR e ER, o que é um indicativo da melhora das propriedades mecânicas dos filmes quando polímeros compatíveis com o amido são incorporados na composição. Vale destacar que o PVA é um polímero sintético hidrossolúvel e a carragenina é um biopolímero.

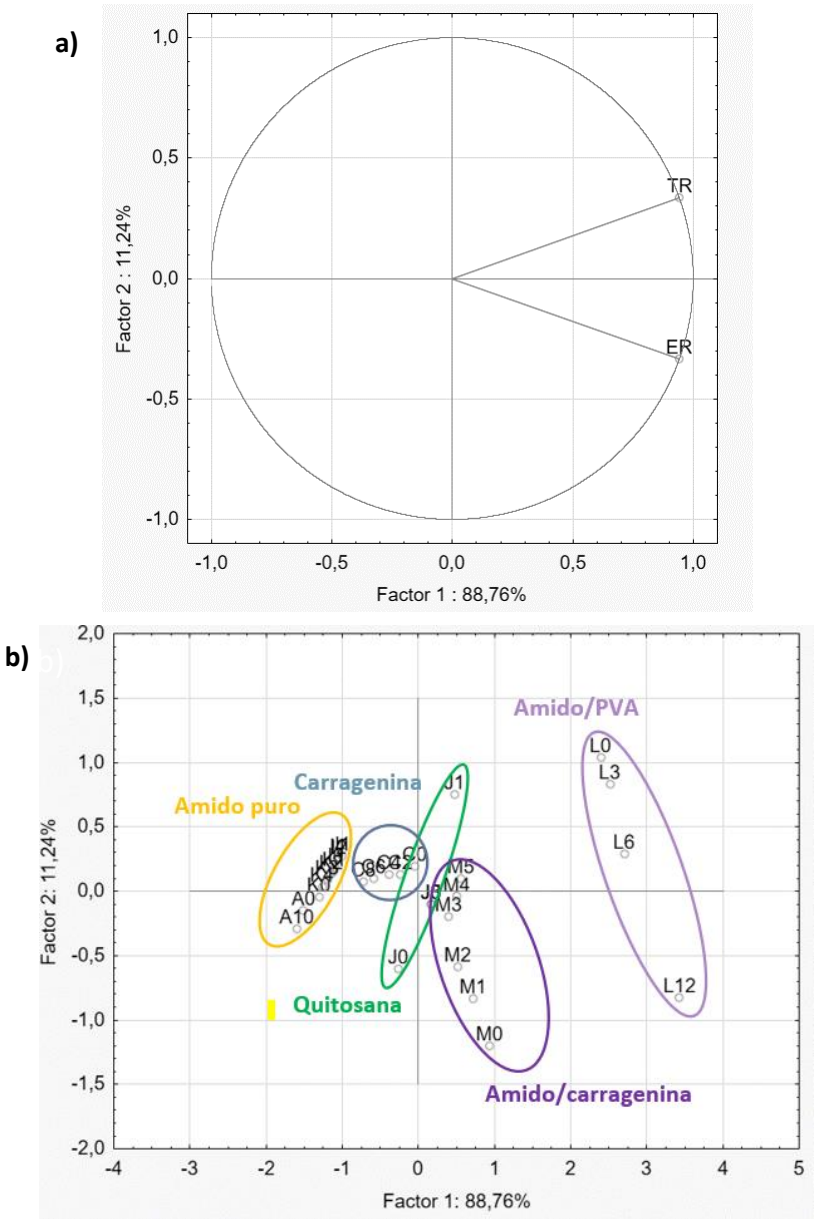



Figura 4.1 – Resultados da análise de correlação entre tensão e elongação na ruptura via Análise de Componentes Principais: a) Projeção das variáveis no plano PC1 e PC2; b) Projeção dos casos (amostras) no plano PC1 e PC2. O número ao lado do código do artigo indica a concentração de matérias-primas contendo antocianinas nas amostras de filme.

Considerando apenas os filmes com amido, aqueles com o componente puro apresentaram uma menor variação das propriedades mecânicas com a variação da concentração de antocianinas, diferentemente dos filmes compostos com amido e outros polímeros. Para os filmes de amido/carragenina, o aumento da concentração de antocinaninas (de 0 para 5 %) causou um aumento da ER e significativa redução na TR. Quanto à ER, a existência de cargas positivas nas antocianinas reduziu as forças intermoleculares, pois o amido utilizado (carboximetilamido de sódio) é carregado negativamente, provendo ao filme uma estrutura mais compacta e contínua. A redução na TR é explicada pelo aumento da mobilidade das cadeias moleculares e a maior concentração de pontos de estresse, onde o filme fica mais fragilizado e pode se romper sob a aplicação de força (Zhang et al., 2020). Já para os filmes de amido/PVA, o aumento da concentração de antocianinas (de 0 a 0,12 %) causou o efeito contrário, havendo uma redução na TR e aumento na ER. Neste caso, a

interação intramolecular entre o amido e o PVA foi prejudicada pela presença de antocianinas, reduzindo a TR. No entanto, ocorreu melhora na compatibilidade entre os dois polímeros com a presença das antocianinas, tornando o filme mais homogêneo e fazendo que com atingisse uma maior alongação antes da ruptura (Zhai et al., 2017). Nas duas pesquisas, foi realizado um processo de extração de antocianinas da matéria-prima, antes da incorporação nos filmes.

Comparando somente os filmes de amido puro de mandioca (Figura 4.2), verificou-se que os estudos que adotaram a mesma metodologia de extração de antocianinas com etanol (I e K) apresentaram melhores propriedades mecânicas que os filmes com incorporação de resíduo de mirtilo (A). Tal resposta aos testes de tensão pode ser explicada pela presença de fibras e outros compostos nos filmes que incorporaram o resíduo (A).

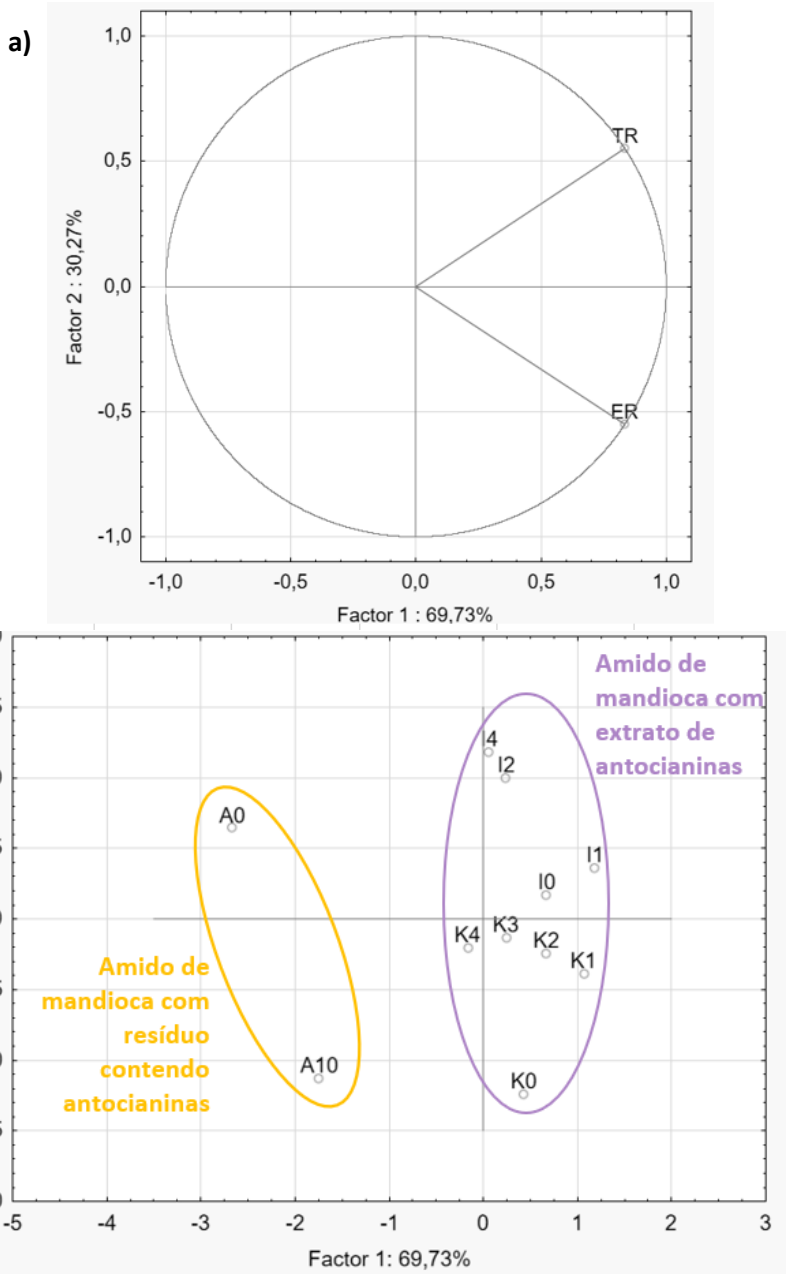


Figura 4.2 – Resultados da análise de correlação entre tensão e elongação na ruptura via Análise de Componentes Principais dos filmes com amido de mandioca: a) Projeção das variáveis no plano PC1 e PC2; b) Projeção dos casos (amostras) no plano PC1 e PC2. O número ao lado do código do artigo indica a concentração de matérias-primas contendo antocianinas nas amostras de filme.

Com base nestes resultados, observa-se que para o conjunto de dados analisado, o tipo de polímero utilizado é o principal fator determinante das propriedades de tensão (TR) e elongação na ruptura (ER). O impacto da concentração entre os diferentes tipos de filmes não ficou claro, visto que as amostras apresentaram resultados bastante diversos para os ensaios de tensão. No entanto, o método de incorporação de antocianinas pode impactar nas propriedades mecânicas, visto que os outros componentes, como fibras, podem interferir na compactação da matriz polimérica.

4.1.1.2 Propriedades de barreira

Nesse item, foram analisados os dados de espessura (ES) e permeabilidade ao vapor d'água (PVA) para os estudos citados na Tabela 4.3, cujos filmes foram produzidos com a concentração de indicador na faixa de 0 a 40 % (base mássica em relação a quantidade de polímero).

Tabela 4.3 - Dados de espessura (ES) e permeabilidade ao vapor d'água (PVA) para os artigos avaliados nessa análise.

| FONTE DE ANTOCIANINAS | CONCENTRAÇÃO DE INDICADOR (%) | POLÍMERO | REFERÊNCIA | CÓDIGO DO ARTIGO |
|---|---|---|---|---|
| Polpa de amora-silvestre | 0, 20, 30 e 40 | Amido de araruta | Nogueira et al., 2019 | F |
| *Goji berry* | 0, 1, 2, 3 e 4 | Amido de mandioca | Qin et al., 2019 | I |
| Extrato de myrica | 0, 1, 2, 3 e 4 | Amido de mandioca | Yun et al., 2019 | K |
| Extrato de amora | 0, 1, 2, 3, 4 e 5 | Carboximetilamido de sódio e κ-carragenina | Zhang et al., 2020 | M |

A Análise de Matrizes de Correlação indicou que os dados de PVA e ES apresentaram correlação significativa (0,667) com $p < 0,05$, conforme na Tabela 4.4. Isso significa que, dentro do conjunto de dados analisado, para a maioria das amostras há menos resistência à passagem do vapor d'água em filmes de maior espessura.

Tabela 4.4 – Resultados da Análise de Matriz de Correlação entre permeabilidade ao vapor d'água e espessura. Os dados apresentaram correlação significativa ($p < 0,05$).

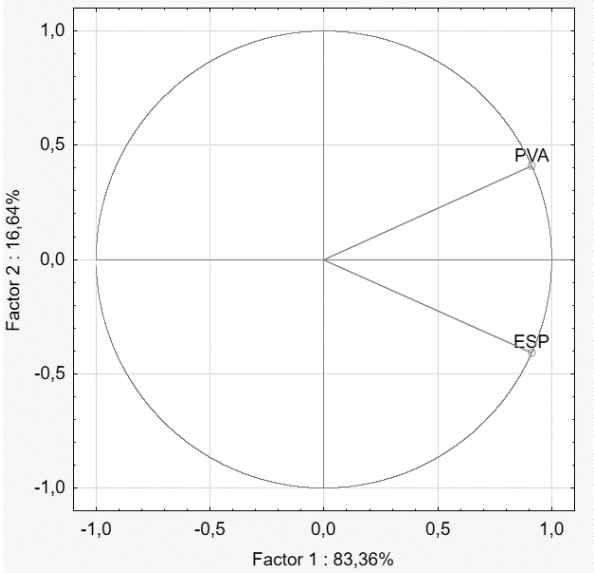
| VARIÁVEL | MÉDIA | DESVIO PADRÃO | PVA | ES |
|---|---|---|---|---|
| PVA ($10^{-10}$ g $m^{-1}$ $s^{-1}$ Pa) | 3,1974 | 2,06406 | 1,000000 | 0,667145 |
| ES (µm) | 103,1179 | 20,41595 | 0,667145 | 1,000000 |

*Correlações em vermelho são significativas em p < 0,05*
*Número de casos = 19*

A Análise de Componentes Principais retornou os resultados ilustrados na Figura 4.3a. No gráfico de Projeção de Variáveis é possível observar que os dois primeiros componentes principais (fator 1 e 2) explicaram 100 % da variação total dos dados.

No gráfico de Projeção dos Casos (Figura 4.3b), os números ao lado dos códigos dos artigos representam a concentração de antocianinas nas amostras. Os filmes com amido puro (letras F e K) apresentaram menores valores de ES e PVA em comparação aos filmes com amido/carragenina (M) nas mesmas concentrações percentuais de antocianinas. As amostras com amido puro e polpa de antocianinas (F) apresentaram maiores valores de PVA do que as amostras com amido puro e extrato de antocianinas. Tal resultado pode ser explicado pela presença de outros compostos na polpa (fibras, vitaminas e minerais) que podem ter causado descontinuidade na matriz polimérica, permitindo maior permeabilidade ao vapor de água (Nogueira et al., 2019).

**a)**




**b)**

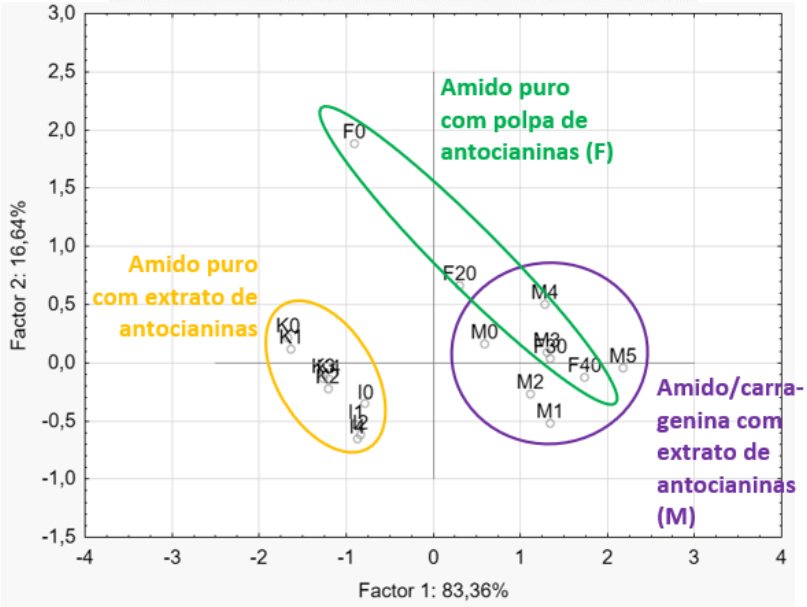


Figura 4.3 – Resultados da análise de correlação entre espessura e permeabilidade via Análise de Componentes Principais: a) Projeção das variáveis no plano PC1 e PC2; b) Projeção dos casos (amostras) no plano PC1 e PC2. O número ao lado do código do artigo indica a concentração de matérias-primas contendo antocianinas nas amostras de filme.

Dentro do conjunto de amostras M, da Figura 4.3b, o aumento na concentração de antocianinas para 5 % (M5) em relação às concentrações menores (M0 a M4), causou aumento na ES e PVA. As antocianinas são hidrofílicas e a passagem de vapor geralmente ocorre através de compostos com essa propriedade. Além disso, sua presença na matriz polimérica pode ter causado descontinuidades, o que aumenta os espaços para passagem do vapor. Para o conjunto de amostras F e K, o mesmo comportamento das variáveis foi observado. Porém, para o conjunto de amostras I, conforme a concentração de indicador aumentou, a ES aumentou, mas a PVA reduziu. Qin et al. (2019) justificaram a redução nos valores de PVA pelas interações intermoleculares entre o amido e antocianina, por ligações de hidrogênio, por exemplo, que podem reduzir a disponibilidade de hidroxilas, diminuindo a afinidade dos filmes pela água.

Os resultados desta análise demonstram que as diferenças na ES e na PVA para filmes com a mesma concentração pode ser atribuída ao tipo de polímero utilizado, ao tipo e forma da antocianina incorporada e sua afinidade com o polímero ou quanto ao processo de produção dos filmes. Cabe ressaltar que o processo usado para produção dos filmes nos trabalhos analisados neste item foi o mesmo, o *casting*. Entretanto, para se chegar a uma conclusão mais assertiva com relação ao impacto das antocianinas, seria necessária a avaliação de amostras preparadas com o mesmo polímero ou mesma mistura de polímeros.

### *4.1.2 Grupo 2 – Dados Colorimétricos*

Os dados de diferença de cor do Grupo 2 calculados com os valores encontrados no pH 2 como padrão foram inseridos no software *Statistica* para Análise dos Componentes Principais (PCA). As amostras de filmes com concentração variando de 0,05 a 12,5 % foram imersas em soluções com diferentes valores de pH, entre 2 e 10. Os artigos dos quais foram retirados os dados estão listados na Tabela 4.5 e para os casos em que as concentrações das amostras não foram divulgadas, os dados não foram incluídos nessa análise.

Tabela 4.5 – Artigos avaliados na análise de variação total de cor (ΔE*) versus concentração de indicador (CI) em diferentes pHs.

| FONTE DE ANTOCIANINAS | CONCENTRAÇÃO DE INDICADOR (%) | POLÍMERO | REFERÊNCIA | CÓDIGO DO ARTIGO |
|---|---|---|---|---|
| Pó do bagaço de mirtilo | 10 | Amido de mandioca | Andretta et al., 2019 | A |
| Pó da casca de uva | 6 | κ-carragenina e hipromelose | Chi et al., 2020 | C |
| Resíduo agro-industrial de mirtilo | 12,50 | Amido de milho | Luchese et al., 2017 | E |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Casca de feijão preto e repolho roxo | 0,05 | Amido de milho | Prietto et al., 2017 | G, H |

O resultado do PCA para relacionar concentração do indicador com a diferença de cor total está exibido na Figura 4.4. No gráfico de Projeção de Variáveis (Figura 4.4a) é possível observar que os dois primeiros componentes principais (fator 1 e 2) explicaram 100 % da variação total dos dados. Nos resultados do gráfico da Projeção de Casos (Figura 4.4b), as amostras foram diferenciadas pelo valor do pH que foram submetidas, valor indicado ao lado da letra-código do artigo.

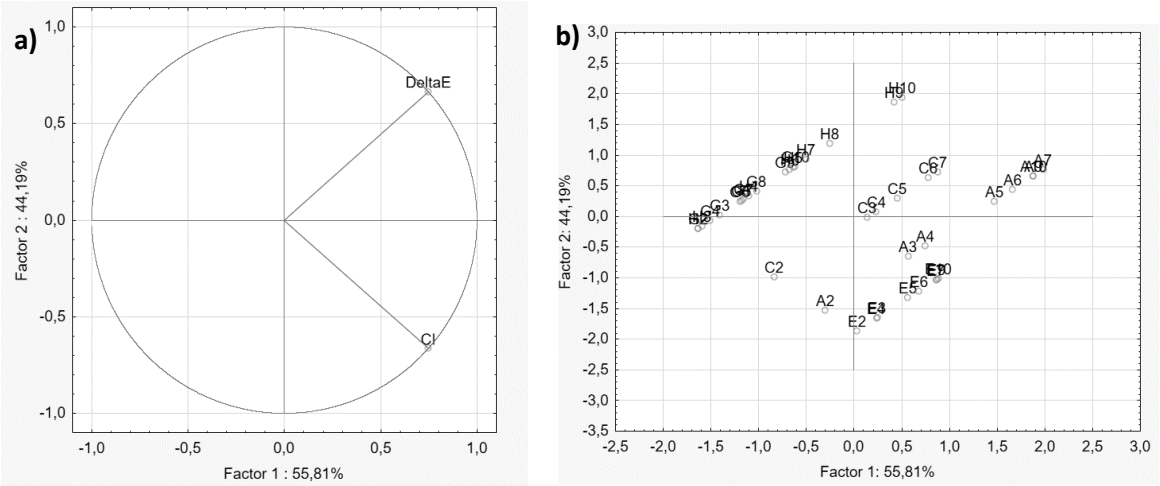



Figura 4.4 – Resultados da Análise de Componentes Principais dos dados colorimétricos: a) Projeção das variáveis no plano PC1 e PC2; b) Projeção dos casos (amostras) no plano PC1 e PC2. O número ao lado do código do artigo indica o pH no qual a amostra foi testada.

Na Figura 4.5, os resultados da Análise de Componentes Principais foram detalhados, com o objetivo de analisar as similaridades e diferenças entre a resposta das antocianinas. Na Figura 4.5a, estão exibidas as variações de cor dos filmes contendo mirtilo, na faixa de pH de 2 a 10. As autoras destas publicações analisaram a incorporação de antocinaninas provenientes da mesma espécie, o mirtilo (*Vaccinium corymbosum L.*)*:* artigo A (Andretta et al., 2019) com amido de mandioca e artigo E (Luchese et al., 2017) com amido de milho. O método de produção dos filmes também foi diferente: termocompressão para o artigo A e casting para o artigo E. Apesar das antocianinas estarem em maior concentração nos filmes do artigo E, a amplitude de variação de cor foi menor. Uma das possíveis razões para a diferença na resposta ao pH pode ser explicada pela natureza das fontes de antocianinas, pois por se tratarem de resíduos, a quantidade de outros compostos e impurezas podem afetar a cor resultante, pois não reagem às mudanças de pH da mesma forma que as antocianinas.

As antocianinas que apresentaram uma maior amplitude de cor para a faixa de pH analisada foram aquelas provenientes do repolho roxo (H, pH de 2 a 10) e da uva (C, pH de 2 a 7) (Figura 4.5b). No entanto, para todas as amostras de filmes analisadas, o ΔE* foi menor na faixa de pH entre 5 e 7. Essas diferenças estão relacionadas ao tipo de antocianidina majoritária, experimentos demonstraram que os glucosídeos de delfinidina e malvidina são os que se apresentam em maior quantidade no mirtilo (Sarkis, 2011), mesmos glucosídeos para

o feijão preto, com adição de petunidina (Prietto et al., 2017). Para o repolho roxo, glucosídeos de pelagordina representam mais de 70 % do conteúdo de antocianinas (Prietto et al., 2017).

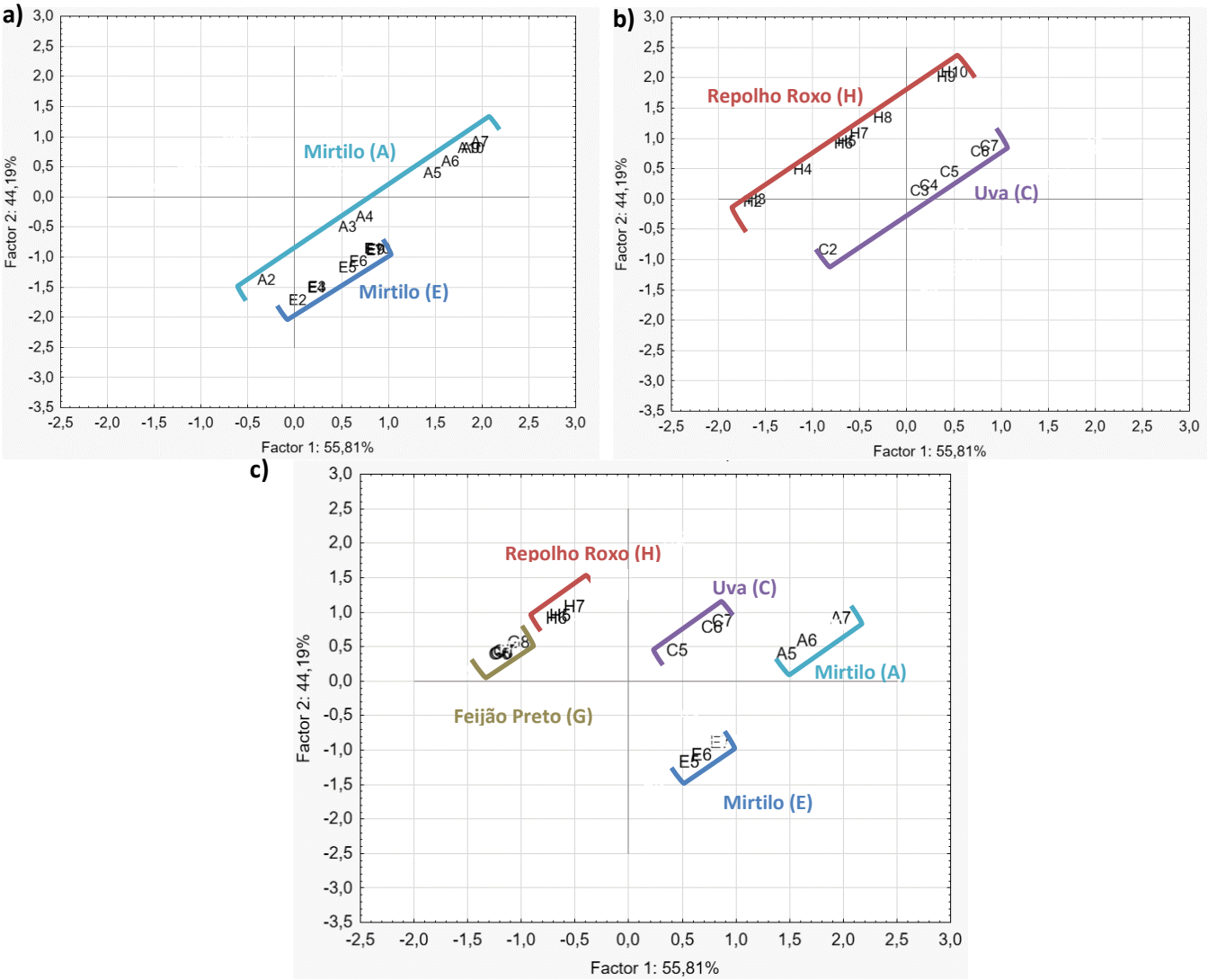



Figura 4.5 – Detalhamento dos resultados da Análise de Componentes Principais para os dados colorimétricos. Resposta dos filmes contendo mirtilo na faixa de pH 2 a 10 (a), repolho roxo e uva na faixa de pH 2 a 10 (b), e todos filmes analisados nos pHs entre 5 e 7 (c). O número ao lado do código do artigo indica o pH no qual a amostra foi testada.

## 4.2 Análise qualitativa

Para a análise qualitativa dos resultados de variação de cor, os dados dos artigos listados na Tabela 4.6 foram analisados pela simulação das cores. Para tanto, os dados da escala CIELab* (L*, a* e b*), referentes aos artigos A, B, C, D, E, G e H, foram convertidos para a escala RGB. Imagens dos artigos I e J foram incluídas na análise. Os resultados podem ser observados na Figura 4.6.

As cores resultantes da simulação (Figura 4.6) apresentam alta similaridade com as cores das imagens publicadas nos artigos e comprovam que os filmes podem ser utilizados como indicadores de pH. Os resultados encontrados na simulação corroboram com aqueles apresentados na análise estatística via PCA, visto que foi possível identificar cores muito similares na faixa de pH de 5 a 7, justamente onde os filmes apresentaram valores de $\Delta E$ semelhantes. Nesta faixa, 2 estruturas antociânicas incolores estão presentes, a pseudobase carbinol e a chalcona, o que pode ser um dos motivos para a pequena variação de cor.

Mirtilo (A), rabanete (B), arroz preto (I) e *goji berry* (J) foram as fontes das antocianinas que reagiram com mais intensidade às mudanças de pH, apresentando, portanto, as maiores amplitudes de cor. Também foi possível observar que nem sempre as antocianinas em maior concentração nos filmes apresentam as maiores variações, como é o caso do mirtilo (E). Outros fatores, como natureza e pureza das antocianinas incorporadas ao filme parecem ser relevantes quando se trata da cor resultante.

Tabela 4.6 – Artigos avaliados na análise qualitativa de cor.

| FONTE DE ANTOCIANINAS | CONCENTRAÇÃO DE INDICADOR (%) | POLÍMERO | REFERÊNCIA | CÓDIGO DO ARTIGO |
|---|---|---|---|---|
| Pó do bagaço de mirtilo | 10 | Amido de mandioca | Andretta et al., 2019 | A |
| Extrato da casca de rabanete | Não informado | Amido de milho e gelatina | Chavayanich; Thiraphibundet; Imyim, 2020 | B |
| Pó da casca de uva | 6 | κ-carragenina e hipromelose | Chi et al., 2020 | C |
| Extrato do pó de batata doce roxa | Não informado | Agar e amido de batata | Choi et al., 2017 | D |
| Resíduo agro-industrial de mirtilo | 12,5 | Amido de milho | Luchese et al., 2017 | E |
| Casca de feijão preto e repolho roxo | 0,05 | Amido de milho | Prietto et al., 2017 | G, H |
| *Goji berry* | 2 | Amido de mandioca | Qin et al., 2019 | I |
| Extrato de arroz preto | 5 | Quitosana | Wu et al., 2019 | J |

| CÓDIGO DO ARTIGO | A | B | C | D | E | G | H | I | J |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| FONTE DE ANTOCIANINA | Mirtilo | Rabanete | Uva | Batata doce | Mirtilo | Feijão | Repolho roxo | Arroz preto | *Goji berry* |

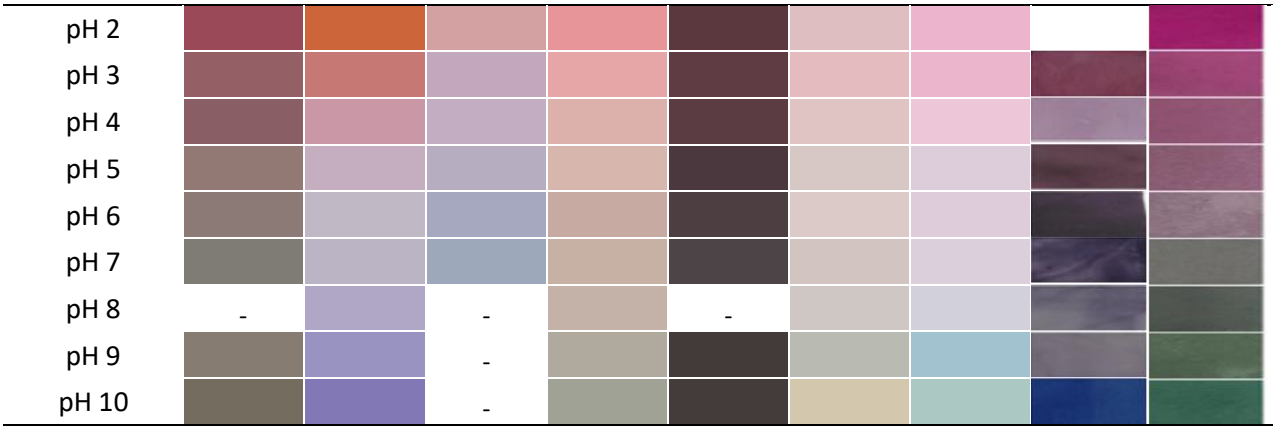



Figura 4.6 – Simulação da cor dos filmes com diferentes antocianinas na faixa de pH 2 a 10.

# 5 Conclusões e Perspectivas Futuras

Neste trabalho, os resultados de doze publicações relacionadas à formulação de filmes com incorporação de antocianinas foram analisados, estatística e qualitativamente. Embora o assunto tratado nos artigos pertença à mesma área, não foi possível comparar todos os dados de maneira direta, visto que informações importantes, como a concentração de indicador, não foram divulgadas em alguns estudos e há muitas divergências entre as análises realizadas.

Segregando os estudos em grupos, foi possível analisar estatisticamente as propriedades físicas dos filmes por meio de Matrizes de Correlação e Análise de Componentes Principais. Como resultado, verificou-se que as propriedades mecânicas (tensão de ruptura e elongação na ruptura) estão muito ligadas ao tipo de polímero utilizado. Também foi possível observar que a incorporação de antocianinas pode impactar nas propriedades de barreira, como a permeabilidade ao vapor d'água.

A análise dos dados colorimétricos evidenciou que a resposta das antocianinas às alterações de pH indica que os filmes podem ser usados como etiquetas ou embalagens inteligentes. Verificou-se que alguns tipos de antocianinas, advindas de fontes como mirtilo, rabanete, arroz preto e *goji berry*, apresentam uma maior amplitude de cor na faixa de pH entre 2 e 10. Além disso, observou-se que, na faixa de pH de 5 a 7, há uma redução na variação de cor para a maioria das antocianinas avaliadas, o que pode resultar em dificuldades do ponto de vista de aplicação dos filmes como embalagens inteligentes para alimentos, visto que mudanças importantes acontecem nesta faixa.

Em relação às características físicas dos filmes é importante avaliar quais são mais relevantes para uma determinada aplicação, visto que o tipo de polímero impacta diretamente nas propriedades mecânicas e de barreira dos filmes.

Para que o indicador produzido ofereça uma informação ao consumidor com a maior confiabilidade possível, sugere-se que os filmes sejam testados em alimentos para verificação de uma reposta real, assim como testes de estabilidade de cor com o tempo de armazenamento. O impacto das condições do meio (temperatura, concentração de oxigênio, luz, etc.) também deve ser avaliado, visto que pode influenciar na degradação das antocianinas. Para a faixa de pH entre 5 e 7, seria interessante avaliar formas de fazer com

que as respostas de cor sejam mais perceptíveis ao olho humano, seja misturando compostos ou através de do uso da nanotecnologia.

## REFERÊNCIAS

ABRE. Estudo ABRE Macroeconômico da Embalagem e Cadeia de Consumo. **Associação Brasileira de Embalagem (ABRE)**, 2020. Disponível em: https://www.abre.org.br/dados-do-setor/ano2019/. Acesso em: 9 de set. de 2020.

ANDRETTA, R. et al. Development and characterization of pH-indicator films based on cassava starch and blueberry residue by thermocompression. **Food Hydrocolloids**, *[S. l.]*, v. 93, n. November 2018, p. 317–324, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.02.019

ANVISA**. Resolução - RDC Nº 259/2002**. Disponível em: https://files.cercomp.ufg.br/weby/up/912/o/resoluo_rdc_n_259_2002__rotulagem_em_geral.pdf. Acesso em: 13 de set. de 2020.

AZEVEDO, V. V. C. et al. Quitina e Quitosana: aplicações como biomateriais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, *[S. l.]*, v. 2.3, p. 27–34, 2007.

BAKOWSKA-BARCZAK, A. Acylated anthocyanins as stable, natural food colorants : A review. **Polish journal of food and nutrition sciences**, *[S. l.]*, v. 14, n. 2, p. 107–116, 2005.

BERK, Z. **Food Process Engineering and Technology**. Second ed. Amsterdam: Elsevier/Academic Press, 2013. v. 53*E-book*. Disponível em: https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004

BORDIGNON, C. L. et al. Influence of the extraction solution pH on the content of anthocyanins in strawberry fruits. **Ciencia e Tecnologia de Alimentos**, *[S. l.]*, v. 29, n. 1, p. 183–188, 2009. Disponível em: https://doi.org/10.1590/s0101-20612009000100028

BRITO, G. F. et al. Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, *[S. l.]*, v. 6, n. 2, p. 127–139, 2011. Disponível em: https://doi.org/10.1922/IDJ-2210-Bourgeois08

CASTAÑEDA-OVANDO, A. et al. Chemical studies of anthocyanins: A review. **Food Chemistry**,

*[S. l.]*, v. 113, n. 4, p. 859–871, 2009. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.09.001

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**, *[S. l.]*, v. 226, p. 117601, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117601

CHI, W. et al. Developing a highly pH-sensitive κ-carrageenan-based intelligent film incorporating grape skin powder via a cleaner process. **Journal of Cleaner Production**, *[S. l.]*, v. 244, p. 118862, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118862

CHIELLINI, Emo. **Environmentally compatible food packaging**. 1st Edition. Boca Raton: Woodhead Publishing, 2008. Disponível em: https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=tk6kAgAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=food+packaging+materials+choose&ots=Wm554wrJTH&sig=Cko-um9RC602rPHOuOX2Y8xU0Wc#v=onepage&q=food%20packaging%20materials%20choose&f=false

CHOI, I. et al. Intelligent pH indicator film composed of agar/potato starch and anthocyanin extracts from purple sweet potato. **Food Chemistry**, *[S. l.]*, v. 218, p. 122–128, 2017. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.09.050

CHROMATIC TECHNOLOGIES Inc. Colorado Springs, EUA. Disponível em: https://www.ctiinks.com/thermochromic-inks. Acesso em: 12 de set. de 2020.

COLES, R.; KIRWAN, M. **Food and Beverage Packaging Techonology**. Second ed. Ames: John Wiley & Sons, Ltd., 2011. *E-book*. Disponível em: https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=fUJE4Vvzup8C&oi=fnd&pg=PT8&dq=Food+and+Beverage+Packaging+Technology&ots=zXiMhQmPkz&sig=hPdg_E3lInjfgD6c_sbbin_0nKI#v=onepage&q=Food and Beverage Packaging Technology&f=false

EUROPEAN (The European Organization for Packaging and the Enviroment). **What is Packaging?** Disponível em: https://europen-packaging.eu/sustainability/what-is-packaging.html. Acesso em: 13 de set. de 2020.

GALDEANO, M. C. et al. Effects of plasticizers on the properties of oat starch films. **Materials Science and Engineering C**, *[S. l.]*, v. 29, n. 2, p. 532–538, 2009. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.msec.2008.09.034

GHAANI, M. et al. Trends in Food Science & Technology An overview of the intelligent packaging technologies in the food sector. **Trends in Food Science & Technology**, *[S. l.]*, v. 51, p. 1–11, 2016. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.tifs.2016.02.008

GÓMEZ, E. F.; MICHEL, F. C. Biodegradability of conventional and bio-based plastics and natural fiber composites during composting, anaerobic digestion and long-term soil incubation. **Polymer Degradation and Stability**, *[S. l.]*, v. 98, n. 12, p. 2583–2591, 2013. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.09.018

HAN, J. **Innovations in Food Packaging**. 1st. ed. *[S. l.]*: Elsevier Science & Technology Books,

2005. *E-book*. Disponível em: https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=MbVtx091tCUC&oi=fnd&pg=PP1&dq=Innovations+in+food+packaging+materials+han&ots=-2S4-qO9-R&sig=jSX5E5ljb1T6PpkDLvT-whb1jT8#v=onepage&q=Innovations in food packaging materials han&f=false

HAN, J. W. et al. Food Packaging: A Comprehensive Review and Future Trends. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, *[S. l.]*, v. 17, n. 4, p. 860–877, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1111/1541-4337.12343

INSIGNIA TECHNOLOGIES Ltd. Chapelhall, Reino Unido. Disponível em: https://www.insigniatechnologies.com/products_foodretailsolutions.php. Acesso em: 12 de set. de 2020.

KALE, S. K. et al. Microbial degradation of plastic: a review. *[S. l.]*, v. 6, n. November, p. 952–961, 2015. Disponível em: https://jbiochemtech.com/storage/models/article/RLVOybv0ejQcKcpQrrJRX6AaXOgj4YN8AcbTDS2FzqLBjMD84buciQL8J332/microbial-degradation-of-plastic-a-review.pdf

KALPANA, S. et al. Intelligent packaging: Trends and applications in food systems. **Trends in Food Science and Technology**, *[S. l.]*, v. 93, n. October 2018, p. 145–157, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.09.008

LEJA, K.; LEWANDOWICZ, G. Polymer biodegradation and biodegradable polymers - A review. **Polish Journal of Environmental Studies**, *[S. l.]*, v. 19, n. 2, p. 255–266, 2010. Disponível em: http://yunus.hacettepe.edu.tr/~damlacetin/kmu407/index_dosyalar/2. makale.pdf

LUCHESE, C. L. et al. Effect of blueberry agro-industrial waste addition to corn starch-based films for the production of a pH-indicator film. **International Journal of Biological Macromolecules**, *[S. l.]*, v. 104, p. 11–18, 2017. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.05.149

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, *[S. l.]*, v. 31, n. 1, p. 137, 2010. Disponível em: https://doi.org/10.5433/1679-0359.2010v31n1p137

MERCALI, Giovana Domeneghini et al. Physical properties of acerola and blueberry pulps. **Journal of Food Engineering**, v. 106, n. 4, p. 283-289, 2011. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S026087741100255X

MEDINA JARAMILLO, C. et al. Biodegradability and plasticizing effect of yerba mate extract on cassava starch edible films. **Carbohydrate Polymers**, *[S. l.]*, v. 151, p. 150–159, 2016. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.05.025

MENG, W. et al. Effects of peanut shell and skin extracts on the antioxidant ability, physical and structure properties of starch-chitosan active packaging films. **International Journal of Biological Macromolecules**, *[S. l.]*, v. 152, p. 137–146, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.02.235

NIX SENSOR Ltd. Ontario, Canadá. Disponível em: https://www.nixsensor.com/free-color-converter/. Acesso em: 23 de set. de 2020

NOGUEIRA, G. F. et al. Bioactive films of arrowroot starch and blackberry pulp: Physical, mechanical and barrier properties and stability to pH and sterilization. **Food Chemistry**, *[S. l.]*, v. 275, n. September 2018, p. 417–425, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.09.054

ONGKOWIJOYO, P.; LUNA-VITAL, D. A.; GONZALEZ DE MEJIA, E. Extraction techniques and analysis of anthocyanins from food sources by mass spectrometry: An update. **Food Chemistry**, *[S. l.]*, v. 250, n. January, p. 113–126, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.01.055

PRIETTO, L. et al. pH-sensitive films containing anthocyanins extracted from black bean seed coat and red cabbage. **LWT - Food Science and Technology**, *[S. l.]*, v. 80, p. 492–500, 2017. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.lwt.2017.03.006

QIN, Y. et al. Preparation and characterization of active and intelligent packaging films based on cassava starch and anthocyanins from Lycium ruthenicum Murr. **International Journal of Biological Macromolecules**, *[S. l.]*, v. 134, p. 80–90, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.05.029

QIN, Y. et al. Development of active and intelligent packaging by incorporating betalains from red pitaya (Hylocereus polyrhizus) peel into starch/polyvinyl alcohol films. **Food Hydrocolloids**, *[S. l.]*, v. 100, n. August 2019, p. 105410, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.105410

RAHMAN, M. S. **Handbook of Food Preservation**. Second ed. *[S. l.: s. n.]*. *E-book*. Disponível em: https://doi.org/10.1016/S0963-9969(00)00143-5

RIPESENSE Ltd. Auckland, Nova Zelândia. Disponível em: http://www.ripesense.co.nz/ripesense_howitworks.html. Acesso em: 12 de set. de 2020.

ROBERTSON, G. L. **Food Packaging: Principles and Practice, Third Edition**. Third ed. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2013. *E-book*. Disponível em: https://d1wqtxts1xzle7.cloudfront.net/40443026/Food_Packaging_-_Principles_and_Practice_3rd_Edition_Robertson_2012.pdf?1448678141=&response-content-disposition=inline%3B+filename%3DFood_Packaging_-_Principles_and_Practice.pdf&Expires=1592910290&Signature=

SHOJAEE-ALIABADI, S. et al. Characterization of antioxidant-antimicrobial κ-carrageenan films containing Satureja hortensis essential oil. **International Journal of Biological Macromolecules**, *[S. l.]*, v. 52, n. 1, p. 116–124, 2013. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2012.08.026

TESTER, R. F.; KARKALAS, J.; QI, X. Starch - Composition, fine structure and architecture. **Journal of Cereal Science**, *[S. l.]*, v. 39, n. 2, p. 151–165, 2004. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jcs.2003.12.001

TIMESTRIP UK Ltd. Cambridge, Reino Unido. Disponível em: https://timestrip.com/products/seafood-3-degree/. Acesso em: 12 de set. de 2020.

VANDERROOST, M. et al. Intelligent food packaging: The next generation. **Trends in Food**

**Science and Technology**, *[S. l.]*, v. 39, n. 1, p. 47–62, 2014. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.tifs.2014.06.009

WEATHERALL, I. L.; COOMBS, B. D. Skin color measurements in terms of CIELAB color space values. **Journal of Investigative Dermatology**, *[S. l.]*, v. 99, n. 4, p. 468–473, 1992. Disponível em: https://doi.org/10.1111/1523-1747.ep12616156

WU, C. et al. Preparation of an intelligent film based on chitosan/oxidized chitin nanocrystals incorporating black rice bran anthocyanins for seafood spoilage monitoring. **Carbohydrate Polymers**, *[S. l.]*, v. 222, n. February, p. 115006, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115006

YAM, K. L., TAKHISTOV, P. T. E MILTZ, J. Intelligent Packaging: Concepts and Applications. **Journal of Food Science**, *[S. l.]*, v. 70–1, p. R1–R10, 2005.

YOUSEFI, H. et al. Intelligent Food Packaging: A Review of Smart Sensing Technologies for Monitoring Food Quality. **ACS Sensors**, *[S. l.]*, v. 4, n. 4, p. 808–821, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1021/acssensors.9b00440

ZHANG, C. et al. Accurately intelligent film made from sodium carboxymethyl starch/κ-carrageenan reinforced by mulberry anthocyanins as an indicator. **Food Hydrocolloids**, *[S. l.]*, v. 108, n. February, p. 106012, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.106012

# APÊNDICE A

Tabela A.1 – Grupo 2: Dados colorimétricos obtidos após testes das amostras de filmes em diferentes pHs. Os dados seguem a escala de cor CIELab* (L*, a* e b*).

| CÓDIGO DO ARTIGO | FONTE DE ANTOCIANINA | CONCENTRAÇÃO DE INDICADOR (% BASE MÁSSICA POLÍMERO) | pH | IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA | L* | a* | b* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A | Mirtilo | 10 | 2 | A2 | 41,9 | 35 | 7,9 |
| | | | 3 | A3 | 46,8 | 22,2 | 6,1 |
| | | | 4 | A4 | 44,7 | 19 | 4,2 |
| | | | 5 | A5 | 53,3 | 9,3 | 6,9 |
| | | | 6 | A6 | 52,8 | 5,9 | 5,4 |
| | | | 7 | A7 | 52,1 | 0,4 | 4,4 |
| | | | 8 | - | - | - | - |
| | | | 9 | A9 | 52,8 | 2,2 | 7,3 |
| | | | 10 | A10 | 46,1 | 0,7 | 8,4 |
| B | Rabanete | Não informada | 2 | B2 | 55,18 | 39,44 | 43,21 |
| | | | 3 | B3 | 59,04 | 31,3 | 15,83 |
| | | | 4 | B4 | 67,63 | 20,77 | -0,28 |
| | | | 5 | B5 | 73,61 | 10,75 | -5,77 |
| | | | 6 | B6 | 75,79 | 5,4 | -5,41 |
| | | | 7 | B7 | 74,15 | 5,04 | -7,77 |
| | | | 8 | B8 | 69,74 | 8,76 | -15,24 |
| | | | 9 | B9 | 62,62 | 9,92 | -23,96 |
| | | | 10 | B10 | 53,16 | 14,67 | -31,3 |
| D | Batata doce | Não informada | 2 | D2 | 70,57 | 32,25 | 11,49 |
| | | | 3 | D3 | 74,19 | 24,78 | 9,14 |
| | | | 4 | D4 | 76,13 | 15,27 | 8,84 |
| | | | 5 | D5 | 76,72 | 11,09 | 9,29 |
| | | | 6 | D6 | 72,24 | 9,38 | 8,64 |
| | | | 7 | D7 | 73,78 | 6,34 | 9,49 |
| | | | 8 | D8 | 73,50 | 5,39 | 7,71 |
| | | | 9 | D9 | 69,45 | 0,73 | 6,93 |
| | | | 10 | D10 | 66,30 | -2,67 | 5,95 |
| E | Mirtilo | 12,5 | 2 | E2 | 28,10 | 16,70 | 3,70 |
| | | | 3 | E3 | 29,30 | 17,80 | 0,8 |
| | | | 4 | E4 | 29,10 | 14,90 | 1,2 |
| | | | 5 | E5 | 25,70 | 9,80 | -0,56 |
| | | | 6 | E6 | 28,00 | 7,10 | 0,15 |
| | | | 7 | E7 | 29,60 | 4,20 | -0,07 |
| | | | 8 | - | - | - | - |
| | | | 9 | E9 | 25,50 | 3,90 | 1,4 |
| | | | 10 | E10 | 26,20 | 3,40 | 2,2 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C | Uva | 6 | 2 | C2 | 71,05 | 19,67 | 6,54 |
| | | | 3 | C3 | 71,45 | 13,56 | -7,68 |
| | | | 4 | C4 | 73,05 | 10,7 | -7,72 |
| | | | 5 | C5 | 72,02 | 6,15 | -8,70 |
| | | | 6 | C6 | 69,12 | 2,34 | -12,27 |
| | | | 7 | C7 | 68,36 | -1,27 | -10,52 |
| | | | 8 | - | - | - | - |
| | | | 9 | - | - | - | - |
| | | | 10 | - | - | - | - |
| G | Feijão | 0,05 | 2 | G2 | 79,90 | 11,90 | 3,20 |
| | | | 3 | G3 | 79,40 | 15,40 | 3,40 |
| | | | 4 | G4 | 81,10 | 10,40 | 3,60 |
| | | | 5 | G5 | 81,60 | 4,90 | 3,20 |
| | | | 6 | G6 | 82,50 | 5,50 | 3,50 |
| | | | 7 | G7 | 80,20 | 4,40 | 3,60 |
| | | | 8 | G8 | 80,80 | 2,30 | 2,50 |
| | | | 9 | G9 | 75,10 | -1,70 | 4,30 |
| | | | 10 | G10 | 80,60 | 0,10 | 14,10 |
| H | Repolho roxo | 0,05 | 2 | H2 | 79,40 | 23,10 | -3,70 |
| | | | 3 | H3 | 79,10 | 22,80 | -3,30 |
| | | | 4 | H4 | 84,00 | 16,10 | -3,30 |
| | | | 5 | H5 | 83,60 | 7,90 | -4,30 |
| | | | 6 | H6 | 83,90 | 8,60 | -4,30 |
| | | | 7 | H7 | 84,40 | 5,90 | -4,30 |
| | | | 8 | H8 | 83,80 | 1,70 | -5,30 |
| | | | 9 | H9 | 76,40 | -8,50 | -10,80 |
| | | | 10 | H10 | 78,20 | -10,70 | -1,40 |