



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



Produção e caracterização de filmes inteligentes a partir do bagaço da produção do suco de uva

Autor: Jun Nakatsukasa

Orientador: Jordana Corralo Spada

Porto Alegre, maio de 2021

Autor: Jun Nakatsukasa

Produção e caracterização de filmes inteligentes a partir do bagaço da produção do suco de uva

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

Orientador: Jordana Corralo Spada

Banca Examinadora:

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

Prof.^a Dra. Patrícia Benelli, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Porto Alegre

2021

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha orientadora Jordana, por me dar todo o suporte necessário e atenção ao longo deste trabalho, mesmo estando em um ano atípico. Além de sempre mostrar preocupação não só por mim, mas por todos os orientandos.

Para minha mulher Lua Bragatto Ferreira, por estar ao meu lado durante toda minha jornada universitária, me apoiando nos momentos bons e ruins e sendo um pilar na minha vida.

À minha Vó, Tia, Mãe e Pai, minha base familiar, que foram a inspiração para o caminho que resolvi trilhar na engenharia química. Agradeço por estarem sempre ao meu lado durante minhas escolhas e me apoiarem ao longo de todos os anos.

RESUMO

Debates a respeito da preservação ambiental e sustentabilidade tem aumentado ao longo dos anos. Entre as pautas abordadas está o impacto causado pelas embalagens plásticas ao ambiente. Em paralelo, estudos focados no desenvolvimento de embalagens inteligentes estão emergindo no meio acadêmico, visto que são uma solução para problemas como o monitoramento do frescor de produtos, já que são capazes de fornecer informações sobre a qualidade do produto, do produtor ao consumidor. Dessa forma, a utilização de matérias-primas renováveis e biodegradáveis tem sido o alvo no desenvolvimento dessas embalagens, pois são uma substituição sustentável ao plástico. Dentre as embalagens inteligentes, existem os filmes indicadores, compostos por polímeros que servem como matriz para a incorporação de um indicador, possivelmente de fonte natural que reage a variações de pH, como é o caso das antocianinas. Existem diversas fontes naturais de antocianinas, sendo que muitas podem ser advindas de resíduos agroindustriais, como o bagaço da produção de suco de uva. Esse resíduo é largamente produzido na serra gaúcha proveniente da produção de vinhos e sucos, sendo normalmente utilizado como adubo, tendo pouco valor agregado. Portanto, o objetivo desse trabalho foi produzir e caracterizar filmes inteligentes a partir do bagaço advindo da produção do suco de uva. Os filmes foram produzidos com amido de mandioca como matriz polimérica, glicerol como agente plastificante, e foram utilizados tanto o pó do bagaço como o extrato do bagaço de uva como indicadores. Visto que o trabalho tem um caráter sustentável, também foi utilizado o filtro de papel empregado no processo de filtração do extrato para produção de um potencial indicador. Os filmes foram caracterizados através de análises colorimétricas com o intuito de verificar a diferença total de cor frente a diversas soluções tampão de pH entre 2 e 10, de forma a identificar as características indicadoras dos filmes inteligentes. Verificou-se que os filmes com extratos ácidos não são indicados para utilização como filmes indicadores, devido a sua alta adesividade, sendo necessários estudos futuros para minimizar esse efeito. Quanto aos filmes com extratos aquosos, observou-se uma ótima resposta às variações de pH, assim como para os filmes produzidos com pó do bagaço. Por meio da plataforma de simulação de cores utilizando os parâmetros de cor CIE Lab*, assim como dos resultados de ΔE^* , foi possível definir que os filmes contendo o pó de bagaço apresentaram melhores variações de cor ao longo das faixas de pH, sendo estas visíveis ao olho humano. Quanto aos papéis indicadores, conclui-se que são potenciais indicadores, apresentando variações perceptivas de cor em faixas de pH entre 6 e 7, mas pesquisas futuras necessitam ser realizadas de forma a obter mais dados.

Palavras-chave: antocianinas, embalagens inteligentes, sustentabilidade, bagaço de uva, filmes

ABSTRACT

Debates about environmental preservation and sustainability have increased over the years. Among the guidelines covered is the impact caused by plastic packaging to the environment. In parallel, studies focused on the development of smart packaging are emerging in academia, as they are a solution to problems such as monitoring the freshness of products, since they are able to provide information about the quality of the product, from the producer to the consumer. Thus, the use of renewable and biodegradable raw materials has been the target in the development of these packages, as they are a sustainable replacement for plastic. Among the smart packaging, there are indicator films, composed of polymers that serve as a matrix for the incorporation of an indicator, possibly from a natural source that reacts to pH variations, as is the case of anthocyanins. There are several natural sources of anthocyanins, many of which may come from agro-industrial residues, such as bagasse from the production of grape juice. This residue is largely produced in the mountains of Rio Grande do Sul from the production of wines and juices, and is normally used as fertilizer, with little added value. Therefore, the objective of this work was to produce and characterize intelligent films from the bagasse resulting from the production of grape juice. The films were produced with cassava starch as a polymeric matrix, glycerol as a plasticizer, and both pomace powder and grape pomace extract were used as indicators. Since the work has a sustainable character, the paper filter used in the extract filtration process was also used to produce a potential indicator. The films were characterized by colorimetric analysis in order to verify the total color difference in the presence of several buffer solutions of pH between 2 and 10, in order to identify the indicator characteristics of intelligent films. It was found that films with acid extracts are not suitable for use as indicator films, due to their high tackiness, and future studies are needed to minimize this effect. As for the indicator papers, it is concluded that they are potential indicators, with perceptual variations in color in pH ranges between 6 and 7, but future research needs to be done in order to obtain more data. Finally, the reduction of anthocyanins migration to the external environment and the use of secondary dyes to improve the visualization of the color transition between the pH ranges are topics that can be better explored. As for films with aqueous extracts, there was an excellent response to pH variations, as well as for films sought with bagasse powder. Through the color simulation platform using the CIELab * color parameters, as well as the ΔE^* results, it was possible to define that the films containing the bagasse powder better color variations along the pH ranges, being these to the eye human. As for the indicator roles, we conclude that they are potential indicators, perceptual changes in color in pH ranges between 6 and 7, but future research should be carried out in order to obtain more data.

Keywords: *anthocyanins, intelligent packaging, sustainability, grape pomace, films*

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Exemplo de indicadores usados em embalagens inteligentes comercialmente: a) Indicador de tempo temperatura <i>Checkpoint</i> [®] (VITSAB, 2021) utilizado para monitorar a qualidade de frutos do mar; b) Indicador de frescor para frutas <i>RipeSense</i> [®] (RIPESENSE, 2021); c) Indicador de tempo temperatura <i>TT Sensor Plus 2</i> [®] (“TTB SENSOR PLUS [™] 2 TECHNOLOGY”, 2019) que grava a temperatura que um material está exposto na cadeia de suprimentos e através da tecnologia NFC consegue transmitir isso para o consumidor via smartphone, d) Indicador de temperatura <i>MonitorMark</i> [®] (3M, 2021) ideal para identificar se houve a passagem do limite de controle de tempo-temperatura.....	6
Figura 2.2: Estruturas moleculares dos componentes do amido: a) Amilose e b) Amilopectina (adaptado de DENARDIN; DA SILVA, 2009).	8
Figura 2.3: Estrutura química básica das antocianinas (adaptado de YONG; LIU, 2020).	10
Figura 2.4: Estruturas químicas da antocianina em diferentes valores de pH (adaptado de CASTAÑEDA-OVANDO ET AL., 2009).	11
Figura 3.1: Fluxograma simplificado do processo de produção dos indicadores que serão usados como embalagens inteligentes.	15
Figura 3.2: Representação esquemática do espaço de cores CIELab* (Fonte: CHEUNG, 2012).	19
Figura 4.1: Fotografias dos filmes à base de amido de mandioca com pó do bagaço de uva. Na sequência, da esquerda para a direita, são apresentadas a amostra padrão e as amostras no pH 2 ao 10.	21
Figura 4.2: Fotografias dos filmes à base de amido de mandioca com extrato ácido do bagaço de uva com glicerol (a), e sem glicerol (b) na formulação.	22
Figura 4.3: Fotografias dos filmes à base de amido de mandioca com extrato aquoso do bagaço de uva. Na sequência, da esquerda para a direita, são apresentadas a amostra padrão e as amostras no pH 2 ao 10.	24
Figura 4.4: Simulação de cor dos filmes feitos com o pó e o extrato do bagaço de uva.	25
Figura 4.5: Amostras de papel indicador imersos em soluções tampão de 5 a 10, desenvolvidos com o papel filtro reutilizado da filtração do extrato aquoso de bagaço de uva.	27

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Radicais e cores das seis antocianidinas mais comuns nas frutas e vegetais.	10
Tabela 3.1: Formulação usada para a preparação dos filmes com pó do bagaço de uva.	16
Tabela 3.2: Formulação usada para a preparação dos filmes com extrato ácido e extrato aquoso do bagaço de uva.	17
Tabela 3.3: Formulação dos papéis indicadores preparados de acordo com o extrato filtrado e a solução filmogênica utilizada.	17
Tabela 4.1: Parâmetros colorimétricos dos filmes à base de amido de mandioca com o pó do bagaço do suco de uva.	20
Tabela 4.2: Dados qualitativos dos filmes feitos com extrato ácido do bagaço do suco de uva.	21
Tabela 4.3: Parâmetros colorimétricos dos filmes à base de amido de mandioca com extrato não ácido do bagaço de uva.	23
Tabela 4.4: Diferença total de cor entre os filmes produzidos com pó e extrato de bagaço de uva nas mesmas condições de pH.	25

LISTA DE SÍMBOLOS

L^* - Luminosidade

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

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

ΔE^* - Variação total de cor

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1	O CONCEITO DE EMBALAGEM E SEUS IMPACTOS AMBIENTAIS	3
2.2	EMBALAGENS INTELIGENTES	4
2.2.1	Indicadores de Qualidade	4
2.2.2	Provedores de Conveniência	6
2.2.3	Provedores de Segurança e Proteção	7
2.3	BIOPOLÍMEROS USADOS EM EMBALAGENS INTELIGENTES	7
2.3.1	Amido	8
2.4	ANTOCIANINAS	9
2.5	BAGAÇO DE UVA	12
3	MATERIAIS E MÉTODOS	14
3.1	MATÉRIAS-PRIMAS E APRESENTAÇÃO DO FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DO TRABALHO	14
3.2	PREPARO DOS FILMES DE AMIDO E PÓ DO BAGAÇO DE UVA	16
3.3	PREPARO DE FILMES DE AMIDO COM EXTRATO DO BAGAÇO DE UVA	16
3.4	PREPARO DO PAPEL INDICADOR IMPREGNADO COM SOLUÇÃO FILMOGÊNICA	17
3.5	TESTES COLORIMÉTRICOS PARA AVALIAÇÃO DOS FILMES E PAPÉIS COMO INDICADORES DE MUDANÇA DE PH	18
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
4.1	ANÁLISE COLORIMÉTRICA DOS FILMES COM PÓ DE BAGAÇO DE UVA	20
4.2	FILMES COM EXTRATO ÁCIDO DO BAGAÇO DE UVA	21
4.3	ANÁLISE COLORIMÉTRICA DOS FILMES COM EXTRATO AQUOSO DO BAGAÇO DE UVA	22
4.4	COMPARAÇÃO ENTRE OS FILMES FEITOS COM PÓ DE BAGAÇO E EXTRATO AQUOSO	24
4.5	INDICADORES DE PAPEL FILTRO IMPREGNADOS COM SOLUÇÃO FILMOGÊNICA	26
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	28
	REFERÊNCIAS	29

1 INTRODUÇÃO

O crescente aumento da preocupação ambiental em especial com a disposição de embalagens plásticas de maneira incorreta, traz à tona novas tendências e inovações para a área de biopolímeros biodegradáveis. Aliado a isso, existe a demanda dos consumidores por embalagens *eco-friendly*. Além de questões relacionadas ao meio-ambiente, o consumidor tem mostrado uma preocupação com a sua saúde, exigindo, por exemplo, alimentos mais seguros e embalagens com menos aditivos passíveis de contaminação. Neste contexto, também se enquadram as embalagens ativas e inteligentes, que monitoram a qualidade de alimentos embalados, onde o uso de muitos corantes e reagentes químicos como indicadores nas embalagens não são adequados para alimentos devido ao seu alto nível de toxicidade e efeitos negativos à saúde humana e ao meio ambiente.

Os polímeros plásticos são largamente utilizados na área de embalagens alimentícias devido as suas características de alta flexibilidade para moldagem, baixo custo, resistência mecânica, propriedades de barreira e boa superfície para impressão. Entretanto, esse tipo de embalagem afeta muito o meio ambiente, pois sua degradação demanda muitos anos. Além disso, existe a possibilidade de migração de monômeros e outros compostos usados como aditivos da embalagem plástica para o alimento.

Como uma saída às embalagens plásticas convencionais, existem as embalagens biodegradáveis; tais embalagens podem ser feitas com biopolímeros advindos de fontes naturais como proteínas, lipídios e polissacarídeos. Esses materiais são decompostos em curtos períodos de tempo sob condições específicas, são não tóxicos e não agressivos ao meio ambiente, e dependendo do tipo de material, também podem ser considerados recicláveis.

Diversos tipos de tintas e corantes sintéticos são utilizados na produção de embalagens inteligentes como cresol, vermelho de metila, verde de bromocresol e azul de bromotimol. Tais compostos podem ser potencialmente tóxicos e mutagênicos, podendo ser liberados da embalagem para o produto, sendo assim inadequados para embalagens alimentícias. Em contrapartida, novos estudos têm sido desenvolvidos com foco na utilização de pigmentos naturais derivados de plantas e até mesmo de alimentos ou resíduos rejeitados ao longo do processo produtivo. Alguns exemplos destes pigmentos são as betalaínas, clorofila, taninos, brasilina, quercetina, curcumina e por fim as antocianinas. Dentre as possíveis utilizações dos pigmentos naturais de fontes renováveis, o seu uso como indicador de pH em filmes poliméricos inteligentes biodegradáveis para verificação do frescor de alimentos é um tema que tem crescido no meio acadêmico.

Embalagens inteligentes com indicadores de pH normalmente consistem de duas partes, uma base sólida e um corante sensível às mudanças de pH. Os corantes são extraídos de frutas e vegetais ou até mesmo sintetizados. No início do processo de deterioração dos alimentos, o pH começa a ser alterado, e é essa alteração que os indicadores são capazes de detectar e transmitir ao consumidor. Quanto à base polimérica, pode-se utilizar tanto

polímeros de origem petroquímica como os de origem biológica, no qual os últimos têm características sustentáveis alinhadas com as tendências de preservação do meio ambiente.

Neste trabalho, focou-se no desenvolvimento de filmes inteligentes à base de amido de mandioca com antocianinas provindas do bagaço de uva do processamento do suco. O amido foi escolhido devido a sua elevada disponibilidade, custo acessível e compatibilidade com o indicador em questão. Quanto ao bagaço de uva, ele apresenta elevado teor de pigmentos, sendo amplamente produzido no estado do Rio Grande do Sul, porém esse resíduo ainda é subutilizado, sendo muitas vezes matéria-prima para ração animal ou adubo em fazendas ou plantações.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No presente capítulo serão compiladas as informações e conceitos necessários para proporcionar o bom entendimento, contextualização e a justificativa do trabalho realizado. Serão apresentados temas como sustentabilidade, embalagens inteligentes e biodegradáveis, amido como polímero na produção de filmes e o uso do bagaço da uva como fonte de antocianinas.

2.1 O CONCEITO DE EMBALAGEM E SEUS IMPACTOS AMBIENTAIS

Pode-se dizer que as embalagens começaram a ser utilizadas pelos humanos de forma rudimentar há muito tempo. Durante a movimentação das tribos, a comida era embalada com folhas para que fosse preservada até que uma nova fonte de alimento fosse encontrada. Somente em 8000 a.C., quando a humanidade transitou da cultura nômade para a sedentária, houve a necessidade de estocagem de alimentos, e assim a necessidade de embalagens mais sofisticadas; dessa forma surgiram os primeiros potes de argila (EMBLEM; EMBLEM, 2012).

Atualmente, existem diversos tipos de embalagens que servem para os mais diferentes setores da indústria, como o alimentício, farmacêutico, moveleiro, eletrodoméstico, eletrônico, etc. Segundo Coles e Kirwan (2011), as embalagens tem como função, de forma ampla, proteger, preservar, transmitir informação, além de ser sustentável e ter sinergia com os serviços logísticos até o consumidor. Já Robertson (2013) identifica quatro funções primárias para as embalagens, como contenção, proteção, conveniência e comunicação. Sendo que essas características devem estar interconectadas e precisam ser avaliadas de forma conjunta no processo de desenvolvimento de embalagens. A contenção evita perdas de produto e poluição, portanto a função de conter o produto contribui com a proteção do ambiente. Já a proteção, que por vezes é considerada a função principal, tem como intuito manter o produto embalado seguro das condições extrínsecas do ambiente, como água, gases, poeira, microrganismos, choques físicos, calor, luz, dentre outros fatores. Aspectos como a repartição ótima de um produto, proporções da embalagem, formas de aplicação, oportunidade de abrir e fechar e utilização que minimizem o desperdício, estão enquadrados na conveniência. Por último, tem-se a comunicação e marketing, que é tanto voltada para o consumidor como para o produtor e distribuidor. Como exemplo de comunicação nas embalagens, pode-se citar: informações nutricionais; informações sobre temperatura de armazenamento e modo de preparo; data de validade; composição do produto e presença de códigos de barra ou *QR codes*. Quanto à questão do marketing, rótulos e embalagens com formatos e designs característicos tomaram uma proporção gigantesca, visto que a embalagem se tornou o chamado vendedor silencioso.

Para elucidar a importância das embalagens, mesmo em tempos de pandemia, foi registrado em 2020 que o mercado de embalagens, em especial da indústria de papelão, teve altas devido à crescente demanda do *e-commerce* e do *delivery* de alimentos. Somente no primeiro semestre de 2020 houve uma alta de 1,4 % em relação ao mesmo período de 2019 para a produção de papel cartão (GLOBO, 2020).

O elevado número de embalagens que são utilizadas atualmente devido às funcionalidades citadas anteriormente, acabam gerando problemas à sociedade. Conforme relatório emitido pela Ocean Conservancy (2020), apenas no ano de 2019 foram coletados 20,8 milhões de toneladas de lixo nas praias de 116 países; dentre todo esse lixo coletado, as embalagens de alimentos ficaram em primeiro lugar com mais de 4,7 milhões de embalagens individuais coletadas, em terceiro lugar tem-se as garrafas plásticas com 1,9 milhões de unidades coletas, em quarto lugar, as tampinhas de garrafa com 1,5 milhões de unidades e em sétimo lugar as sacolinhas plásticas de supermercado com 740 mil unidades. Tais dados evidenciam a forma não sustentável de descarte de embalagens, deixando em aberto oportunidades para a área de desenvolvimento de embalagens com caráter mais amigável para o meio ambiente.

Como é do interesse do mercado sempre inovar e ter tecnologias que beneficiem o consumidor, mas que também gerem valor agregado para a cadeia de produção, o desenvolvimento de novas embalagens é algo que estará sempre presente, com uma demanda cada vez maior pela sustentabilidade. Isso está sendo alcançado através do uso de materiais menos agressivos ao meio ambiente e, também, com embalagens que possam transmitir informações para os produtores e os consumidores, as chamadas embalagens inteligentes.

2.2 EMBALAGENS INTELIGENTES

As embalagens inteligentes podem ser caracterizadas como embalagens que contêm um indicador interno ou externo capaz de transmitir informações sobre aspectos históricos e de qualidade para o consumidor final ou produtor. Em outras palavras, as embalagens inteligentes são a junção da embalagem com algum indicador capaz de transmitir uma informação detectada no produto para o consumidor de forma visual e simples. A embalagem pode ser feita de diversos materiais, como plástico, vidro e metal. Já o indicador pode ser físico, químico, biológico ou eletrônico. Além disso, Robertson (2013) diz que as embalagens inteligentes podem ser divididas em três categorias de acordo com a sua finalidade como indicadores de qualidade, provedores de conveniência e provedores de segurança e proteção.

2.2.1 Indicadores de Qualidade

Dentro dos indicadores de qualidade, existem os indicadores de frescor; nesta aplicação, o indicador tem como função transmitir ao consumidor se o produto ultrapassou os parâmetros mínimos para consumo, durante o transporte, estocagem, venda e na própria casa do consumidor. Normalmente, a transmissão da informação é feita através de uma mudança de cor permanente facilmente perceptível pelo consumidor.

Como exemplos desse tipo de indicador, pode-se citar o *Ripe Sense*[®] desenvolvido pela *Jenkins*, que responde aos gases voláteis emitidos por diversas frutas ao longo do seu amadurecimento mudando de cor de acordo com o quão madura a fruta está. Dessa forma,

dá ao consumidor a opção de escolher a fruta da maneira que melhor atenda seu gosto (GHAANI ET AL., 2016).

Ainda dentre os indicadores de frescor temos os indicadores colorimétricos de pH, que transmitem ao consumidor o nível de frescor do alimento antes de realizar a compra por meio de uma mudança de coloração do indicador frente a variação de pH do produto. Estudos recentes exploram o uso de filmes poliméricos contendo pigmentos capazes de detectar a mudança de pH de alimentos, em grande parte para os produtos cárneos (BALBINOT-ALFARO ET AL., 2019).

Uma das categorias de indicadores para embalagens inteligentes com uma gama maior de tecnologias e finalidades são os indicadores de tempo-temperatura. Atualmente, existem diversos tipos de indicadores disponíveis no mercado e menções na bibliografia, sendo muito utilizados no ramo alimentício (HAN ET AL., 2005). As variações de temperatura em um produto alimentar podem acarretar mudanças de qualidade e segurança, sendo assim importante monitorar as oscilações dessa variável. Dentro da categoria dos indicadores de temperatura, citam-se os indicadores de temperatura simples, que mostram somente se um produto foi aquecido acima ou resfriado abaixo de um referencial crítico. Diferentemente, há os integradores de tempo-temperatura, que são capazes de mostrar uma resposta termo dependente contínua do produto; tal resposta pode ser produzida por mudanças químicas, biológicas ou enzimáticas devendo ser visível e irreversível, sendo também dependente da temperatura. Esses são indicados para mensurar as mudanças de *shelf life* de um produto alimentício ou no caso de monitoramento de vacinas (HAN ET AL., 2005). Segundo Robertson (2013), dentro dos indicadores de tempo-temperatura (TTIs), existem os indicadores químicos, os físicos, os físico-químicos e os bioquímicos. Tais distinções são em função da forma que a resposta de temperatura é medida e repassada para o consumidor. Alguns exemplos de TTI's são: *OnVu*® da BASF, *MonitorMark*® da 3M, o *TT Sensor Plus 2*® da Avery Dennison e por fim o *CheckPoint*® da VITSAB (GHAANI ET AL., 2016; HAN ET AL., 2005).

Por fim, pode-se citar outros tipos de indicadores de qualidade, como os indicadores de concentração de gás e os biossensores. Os indicadores de concentração de gás têm como intenção detectar e indicar a presença de gases ou compostos voláteis como o dióxido de carbono, oxigênio, aminas voláteis, entre outros gases específicos. Entre as tecnologias utilizadas nessa categoria de indicadores temos a colorimetria e a luminescência (KALPANA ET AL., 2019). Já os biossensores surgiram como uma forma de contornar a utilização de técnicas tradicionais de demandavam muito tempo para obtenção de resultados. Os biossensores são dispositivos compactos que possibilitam a detecção e transmissão da presença de atividade biológica em um determinado produto. Eles são compostos por um bioreceptor, que pode ser um composto biológico ou orgânico e é específico para cada tipo de analito e de um transdutor que converte o sinal biológico em uma resposta elétrica mensurável (ROBERTSON, 2013).

Na Figura 2.1 são apresentados alguns tipos de embalagens inteligentes mencionadas anteriormente e que são utilizadas comercialmente.

Figura 2.1: Exemplo de indicadores usados em embalagens inteligentes comercialmente: a) Indicador de tempo temperatura *Checkpoint*[®] (VITSAB, 2021) utilizado para monitorar a qualidade de frutos do mar; b) Indicador de frescor para frutas *RipeSense*[®] (RIPESENSE, 2021); c) Indicador de tempo temperatura *TT Sensor Plus 2*[®] (“TTB SENSOR PLUS™ 2 TECHNOLOGY”, 2019) que grava a temperatura que um material está exposto na cadeia de suprimentos e através da tecnologia NFC consegue transmitir isso para o consumidor via smartphone, d) Indicador de temperatura *MonitorMark*[®] (3M, 2021) ideal para identificar se houve a passagem do limite de controle de tempo-temperatura.



2.2.2 Provedores de Conveniência

De acordo com Han et al. (2005), a conveniência se tornou uma prioridade para os consumidores com o passar dos tempos, devido as suas rotinas ocupadas. As pessoas tem buscado formas mais rápidas e fáceis de adquirir e acessar sua comida. Não só isso, a conveniência é visada também para os produtores e distribuidores que se beneficiam dessa tecnologia adquirindo informações de localização e rastreabilidade.

De forma prática, uma aplicação de conveniência para embalagens inteligentes é a tecnologia de tintas termocrômicas. Com essa tecnologia é possível imprimir a tinta em um rótulo, tampa ou recipiente que será posteriormente aquecido ou refrigerado para indicar a temperatura exata de consumo do produto. Um exemplo disso é a *Skol*[®], que lançou em 2008 uma embalagem contendo uma seta impressa com uma tinta termo crômica branca, que ao atingir a temperatura ideal de consumo ficava azul (G1, 2008).

Também pode-se citar os indicadores de cozimento para micro-ondas; esta classe de indicadores tem como função mostrar para o consumidor o ponto ideal de cozimento dos alimentos. Entretanto, não é uma tecnologia com total confiabilidade, pois é difícil medir a temperatura média do alimento devido ao seu aquecimento não uniforme. A técnica mais plausível para este tipo de aplicação foi criada no Japão, onde se utiliza uma embalagem com um sensor de calor que emite sons audíveis; consiste basicamente em um apito que é acionado com a pressão gerada pelo vapor de água ao ser aquecido, entretanto, essa tecnologia fica restrita a alimentos com umidade elevada (ROBERTSON, 2013).

2.2.3 Provedores de Segurança e Proteção

A área de embalagens inteligentes voltada para proteção contra roubos e falsificações é muito desenvolvida, em específico para bens de consumo de alto valor agregado, eletrônicos e roupas. Segundo Robertson (2013), no âmbito dos produtos alimentícios, esse tipo de embalagem inteligente não tem aplicações tão difundidas em comparação com os anteriores, isso devido ao valor unitário baixo do alimento embalado. Ainda assim, de forma a prevenir os roubos e falsificações foram desenvolvidas tintas, hologramas e etiquetas eletrônicas, mas pouco utilizadas em alimentos.

Para a indústria alimentícia, o problema mais crucial é a adulteração do produto. Segundo Han et al. (2005), deve-se primeiro eliminar as adulterações e em segundo lugar localizar os produtos adulterados nas prateleiras. Um exemplo prático de controle de adulteração é o uso de tampas com um filme plástico termoencolhível também conhecido como anel de segurança, que consiste de um anel ligado à tampa; quando rompido indica que o produto foi aberto. Esse tipo de tecnologia é amplamente utilizado nas tampas de garrafa PET para refrigerantes, água e sucos.

2.3 BIOPOLÍMEROS USADOS EM EMBALAGENS INTELIGENTES

Os chamados biopolímeros podem ser classificados em três classes de acordo com a sua fonte e sua biodegradabilidade como (GÓMEZ; MICHEL, 2013):

- a) Biopolímeros de fonte petroquímica biodegradáveis: butileno adipato co-tereftalato (PBAT) e policaprolactona (PCL), por exemplo;
- b) Biopolímeros de fonte renovável não biodegradáveis: PE, PET e poliamida (PA) produzidos a partir de biomassa, como etanol, por exemplo, e;
- c) Biopolímeros de fonte renovável biodegradáveis: ácido polilático (PLA), polihidroxialcanoatos (PHA) e amido, por exemplo.

Cabe ressaltar que alguns biopolímeros como o ácido polilático não apresentam afinidade com pigmentos naturais hidrossolúveis como as antocianinas. Devido a isso outros

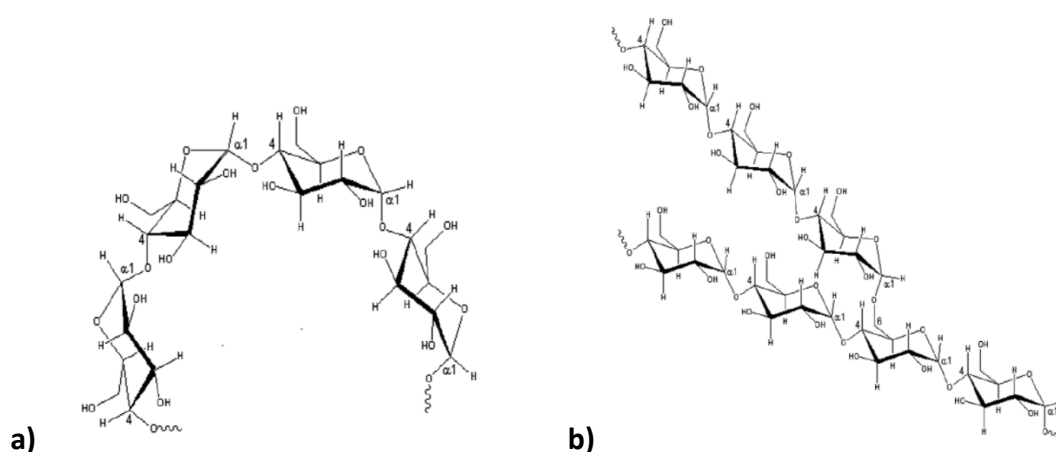
biopolímeros com características mais hidrofílicas vem sendo estudadas na produção de filmes inteligentes, como a quitosana (KOOSHA; HAMED, 2019), a metilcelulose (DA SILVA FILIPINI ET AL., 2020) e as k-carrageninas (CHI ET AL., 2020).

Na próxima seção serão trazidas informações apenas sobre amido, que será o polímero base utilizado neste estudo.

2.3.1 Amido

O amido é um polissacarídeo natural de origem biológica e com características biodegradáveis, se enquadrando como um dos polímeros que podem formar filmes plásticos. Ele é utilizado como reserva energética pelos vegetais, podendo ser encontrado em raízes, tubérculos e sementes. Quanto à sua estrutura, o amido é formado por dois polissacarídeos, sendo composto de aproximadamente 30 % de amilose, uma macromolécula essencialmente linear que apresenta ligações α (1,4), e de 70 % de amilopectina que possui ramificações do tipo α (1,6). Na Figura 2.2 é apresentada a estrutura da amilose (Figura 2.2 A) e da amilopectina (Figura 2.2 B) (RINDLAV-WESTLING; GATENHOLM, 2003). As proporções de amilose e amilopectina variam de acordo com a origem do amido, podendo até mesmo ser desprovido de amilose como alguns cereais cerosos, como o milho e trigo. Além do mais, a proporção de amilose é um dos maiores atributos de qualidade do amido para a área de embalagens inteligentes, visto que ela determina diversas propriedades como a formação de filme e, eventualmente, o uso final do amido (SRICHUWONG E JANE, 2007).

Figura 2.2: Estruturas moleculares dos componentes do amido: a) Amilose e b) Amilopectina (adaptado de DENARDIN; DA SILVA, 2009).



Segundo Mali et al. (2010), uma importante propriedade do amido é sua capacidade de gelatinização e posterior formação de filmes. Para a gelatinização ocorrer, o amido deve ser processado em excesso de água e na presença de calor, estando a temperatura acima da temperatura de gelatinização, para que então as áreas amorfas se hidratem e as áreas cristalinas sejam rompidas. Dessa forma os grânulos de amido perdem sua ordem de

crystalinidade nativa e crescem irreversivelmente, muitas vezes seu tamanho original, formando uma pasta gelatinosa com alta viscosidade (PARKER; RING, 2001).

Após a gelatinização, a tendência é que aconteça novamente a associação das moléculas de amido através de ligações de hidrogênio, que dependendo das condições, podem formar novamente uma estrutura cristalina; denomina-se este efeito de retrogradação, sendo a recristalização um dos principais fatores que levam ao envelhecimento dos filmes de amido (MALI ET AL., 2010).

Dentre os métodos de produção de filmes de amido em pequena escala tem-se a técnica de *casting*, em que os grânulos são dispersos em água e gelatinizados via aquecimento sob agitação em banho-maria; a solução filmogênica de amido gelatinizado é espalhada em placas e, em seguida, é seca naturalmente ou em estufa com circulação forçada de ar, se reorganizando e formando uma estrutura contínua denominada de filme (MALI ET AL., 2010).

Alguns pontos fracos dos filmes de amido correspondem à presença de ligações multi-hidroxila e a sua estrutura cristalina regular. Dessa forma, filmes de amido puro apresentam fragilidade mecânica, tornando-se quebradiços após a secagem. Portanto, o amido deve ser modificado por algum agente aditivo, sendo muito comum o uso de plastificantes (ZHANG ET AL., 2012). Dentre os plastificantes mais comumente utilizados, serão elencados o glicerol e o PVA; os dois são polares contendo muitos grupos hidroxila em suas estruturas químicas, assim como o amido. Dessa forma, os grupos hidroxila altamente polares presentes nos plastificantes tendem a formar ligações inter e intramolecular com o amido, ocasionando estabilidade local, levando a uma ótima miscibilidade do filme em água. Assim, as ligações hidroxilas presentes no amido, aliadas ao uso do plastificante, acabam limitando a aplicação dos filmes de amido em ambientes de elevada umidade ou na presença de água (LIM ET AL., 2020; MALLICK ET AL., 2021).

2.4 ANTOCIANINAS

As antocianinas são os pigmentos mais importantes das plantas vasculares e estão classificados dentro de um subgrupo de composto fenólicos chamados de flavonoides (KONCZAK; ZHANG, 2004). São inofensivos e de fácil solubilização em meios aquosos, sendo muito utilizados como pigmentos naturais. Esses pigmentos são responsáveis pelas cores laranja, rosa, vermelho, violeta e azul em muitas flores e frutas de algumas plantas (CASTAÑEDA-OVANDO ET AL., 2009). Segundo Castañeda-Ovando et al. (2009), as antocianinas tem diversos usos, sendo aplicadas como antioxidantes, suplementos alimentares, e como indicadores de pH.

A antocianina é a forma glicosídica da antocianidina com uma conformação típica C6-C3-C6, que é composta de dois anéis aromáticos nas extremidades (estruturas A e B da Figura 2.3) separado por um anel heterocíclico de seis membros contendo um oxigênio (estrutura C da Figura 2.3) positivamente carregado; essa estrutura carregada dá à antocianina a capacidade doadora de hidrogênio e antioxidante, assim como uma cor intensa vermelho-laranja que vai até o azul-violeta em ambiente com pH baixo (ONGKOWIJOYO ET AL., 2018;

YONG; LIU, 2020). Na Figura 2.3 é possível conferir a estrutura básica da antocianina, e na Tabela 2.1 são apresentadas as seis antocianidinas mais comuns presentes em frutas e vegetais e seus radicais, assim como suas respectivas cores.

Figura 2.3: Estrutura química básica das antocianinas (adaptado de YONG; LIU, 2020).

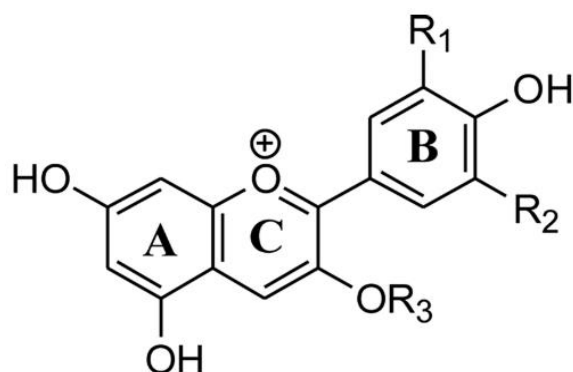


Tabela 2.1: Radicais e cores das seis antocianidinas mais comuns nas frutas e vegetais.

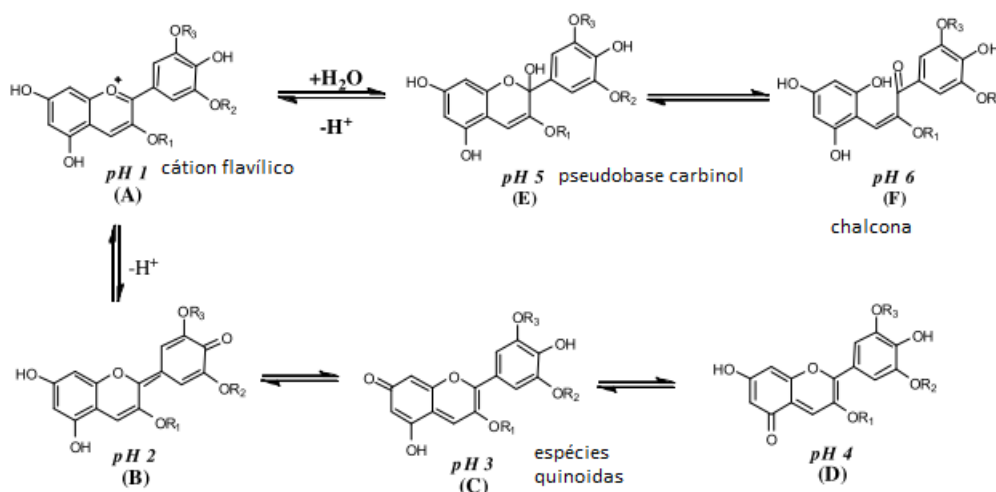
Antocianidina	R1	R2	R3	Cor
Pelargonidina	H	H	H	Laranja
Cianidina	OH	H	H	Laranja vermelho
Delfinidina	OH	OH	H	Vermelho azul
Peonidina	OCH3	H	H	Laranja vermelho
Petunidina	OCH3	OH	H	Vermelho azul
Malvidina	OCH3	OCH3	H	Vermelho azul

Uma característica importante das antocianinas corresponde à sua elevada instabilidade quando estão isoladas, sendo facilmente suscetíveis à degradação; a estabilidade da cor é fortemente afetada pelo pH, temperatura, concentração de antocianina, oxigênio, luz, enzimas, entre outros componentes que o acompanham na sua matriz. Dessa forma, essa capacidade de mudança de cor torna as antocianinas potenciais indicadores de qualidade dos alimentos quando incorporadas em filmes poliméricos (CAVALCANTI ET AL., 2011).

Como explicado anteriormente, as antocianinas apresentam cores diferentes em determinados pHs. Isso pode ser explicado pela mudança da sua estrutura química para cada faixa de pH. Segundo Castañeda-Ovando et al. (2009), no pH 1 o cátion flavílio é predominante (Figura 2.4 A) e contribui para dar cores roxas e avermelhadas. Entre os pHs 2 e 4 as espécies quinoidais azuis predominam (Figura 2.4 B-D). Em pHs entre 5 e 6 somente duas espécies incolores se encontram, que é a pseudobase carbinol (Figura 2.4 E) e a

chalcona (Figura 2.4 F). Em pHs acima de 7 as antocianinas são degradadas dependendo do seu grupo substituinte.

Figura 2.4: Estruturas químicas da antocianina em diferentes valores de pH (adaptado de CASTAÑEDA-OVANDO ET AL., 2009).



No caso dos filmes com antocianinas, a mudança de cor pode ser medida através de colorímetros, que utilizam a conhecida escala de cor CIELab*, onde a variação de cor é traduzida em termos de espaço de cor, tal metodologia é bem difundida e utilizada em diversos estudos (CHOI ET AL., 2017; GOLASZ ET AL., 2013). O parâmetro L* indica o valor de luminosidade, sendo 0 totalmente escuro e 100 totalmente claro; a* representa a posição entre vermelho e verde, onde valores negativos indicam verde e valores positivos indicam vermelho; por último b* refere-se a sua posição entre amarelo e azul, em que valores negativos representam o azul e os valores positivos o amarelo (KHAN ET AL., 2009).

Cabe ressaltar que as antocianinas também são capazes de influenciar nas características do filme no qual estão inseridas, ocasionando, por exemplo, aumento da resistência à tensão do filme (KOOSHA; HAMED, 2019), maior resistência à passagem da luz, aumento da espessura do filme (CHI ET AL., 2020), aumento da permeabilidade ao oxigênio e ao vapor d'água (WU ET AL., 2019).

Por fim, as fontes de antocianinas, frutas e vegetais, também são biodegradáveis (CASTAÑEDA-OVANDO ET AL., 2009), mais um motivo para compor os filmes inteligentes. Além disso, as antocianinas também podem ser encontradas em resíduos industriais alimentícios, como é o caso do bagaço de uva e cascas de frutas provenientes do processamento de tais vegetais. No presente trabalho, será utilizado o bagaço de uva como fonte de antocianinas, maiores informações sobre esse resíduo serão elencadas no próximo item.

Diversos estudos relatam o desenvolvimento de embalagens inteligentes com extratos ou pós ricos em antocianinas providas de resíduos. Dentre estes estudos, serão elencados alguns recentes como o de Xin Zhang et al. (2021) que usaram o extrato do bagaço de amoras em um biofilme de goma de semente de psílio. Já Singh et al. (2021) utilizaram para seu estudo duas fontes naturais de antocianinas, extratos das flores de *Clitoria ternatea* e das frutas de *Carissa carandas* para produzir filmes inteligentes a base de quitosana e polivinil-Álcool (PVA). Por fim Chi et al. (2020) desenvolveram um filme de k-carregina incorporada com pó e extrato do bagaço de uva.

Através da análise dos estudos recentes fica claro que existem oportunidades promissoras na utilização de filmes inteligentes capazes de detectar a variação do pH de alimentos. No caso de Singh et al. (2021) os filmes contendo o extrato da flor *Clitoria ternatea* demonstraram boas qualidades para determinar a deterioração de bebidas como leite e suco. Xin Zhang et al. (2021) conclui que os filmes contendo o extrato de amora demonstraram boa resposta as variações de pH e conteúdo fenólico total. Nas análises de Chi et al., (2020) foi possível mostrar que ambos os filmes com pó e extrato de bagaço de uva apresentam boa resposta colorimétrica, entretanto o filme contendo o pó de bagaço é o filme mais promissor para uso como possível filme indicador em estudos futuros.

2.5 BAGAÇO DE UVA

O bagaço de uva é considerado o resíduo agroindustrial principal originário da produção de vinho e suco de uva, sendo composto de cascas e sementes. Segundo Sirohi et al. (2020), esse resíduo contém diversos componentes bioativos de natureza polifenólica, entre eles citam-se as antocianinas. Portanto, um dos possíveis usos do bagaço de uva é no desenvolvimento de filmes inteligentes através da incorporação do bagaço na matriz do filme (SAURABH ET AL., 2018).

Quanto à composição, o bagaço de uva contém lipídios, proteínas, carboidratos, fenóis, polifenóis e fibras alimentares, sendo que as fibras constituem a maior parte do bagaço. Além disso, minerais como ferro, potássio, zinco, manganês e cálcio estão presentes no resíduo em maior quantidade. Os compostos bioativos como os polifenóis representam os componentes de maior interesse no bagaço de uva, dentre eles destacam-se a vitamina C e as antocianinas. Ainda sobre compostos fenólicos, dentro dessa categoria temos em ordem de quantidade os flavonóis, ácidos fenólicos, as já abordadas antocianinas e os flavanóis (PERTUZATTI ET AL., 2020; REVILLA ET AL., 1998; SIROHI ET AL., 2020; SOUSA ET AL., 2014).

Segundo Mello e Machado (2020) a produção de uvas no Brasil em 2019 foi de 1,4 milhões de toneladas, sendo que desse montante o Rio Grande do Sul lidera os estados produtores de uva com uma participação de 46 % da produção total do Brasil. Ainda é necessário complementar que o mercado da viticultura tem pequenas oscilações ao longo dos anos, com leve queda de 2019 para 2020, em grande parte por problemas climáticos ocorridos na região sul, como excessos de chuva na época da floração e seca durante o período do enchimento da baga e na maturação (SAPDR, 2020).

No Rio Grande do Sul segundo estudos de Mello e Silva (2014) a porcentagem de bagaço de uva gerado no ano de 2011 em relação ao total de uvas produzidos nesse mesmo período em peso foi de aproximadamente 20 %, ou seja das 709,7 mil toneladas de uva produzidas em 2011 141, 9 mil toneladas equivale aos resíduos gerados. Há alguns anos atrás esse tipo de resíduo era usado na própria propriedade dos agricultores como alimentação animal e adubo. Atualmente os agricultores tem alocado os resíduos para destinos mais sustentáveis, entretanto, com baixo valor agregado e gerando custos com frete, como é o caso do envio para empresas de ração e compostagem. Dessa forma há uma abundância de resíduo que pode ser utilizado como matéria prima sustentável na criação dos filmes inteligentes.

É importante diferenciar as características do bagaço advindo da produção do vinho e da produção de suco. O bagaço de uva proveniente das produções de vinho é um resíduo que contém proporcionalmente menos casca de uva que o resíduo proveniente da produção de suco, isso porque os cultivares utilizados para produção de vinho e suco são distintos (MELLO; SILVA, 2014). Ainda, Sirohi et al. (2020) comentam que a casca da uva presente no bagaço apresenta os maiores teores de antocianinas, evidenciando o potencial sustentável desse resíduo para utilização em atividades nobres, como na indústria de cosméticos, alimentos ou de embalagens (CHI ET AL., 2020).

Portanto, através da produção de filmes inteligentes utilizando amido e bagaço de uva como matérias-primas principais, este trabalho apresenta uma forma sustentável de criar uma embalagem inteligente e não só isso, demonstrar as características dos indicadores criados verificando suas qualidades como possíveis embalagens inteligentes indicadoras de qualidade.

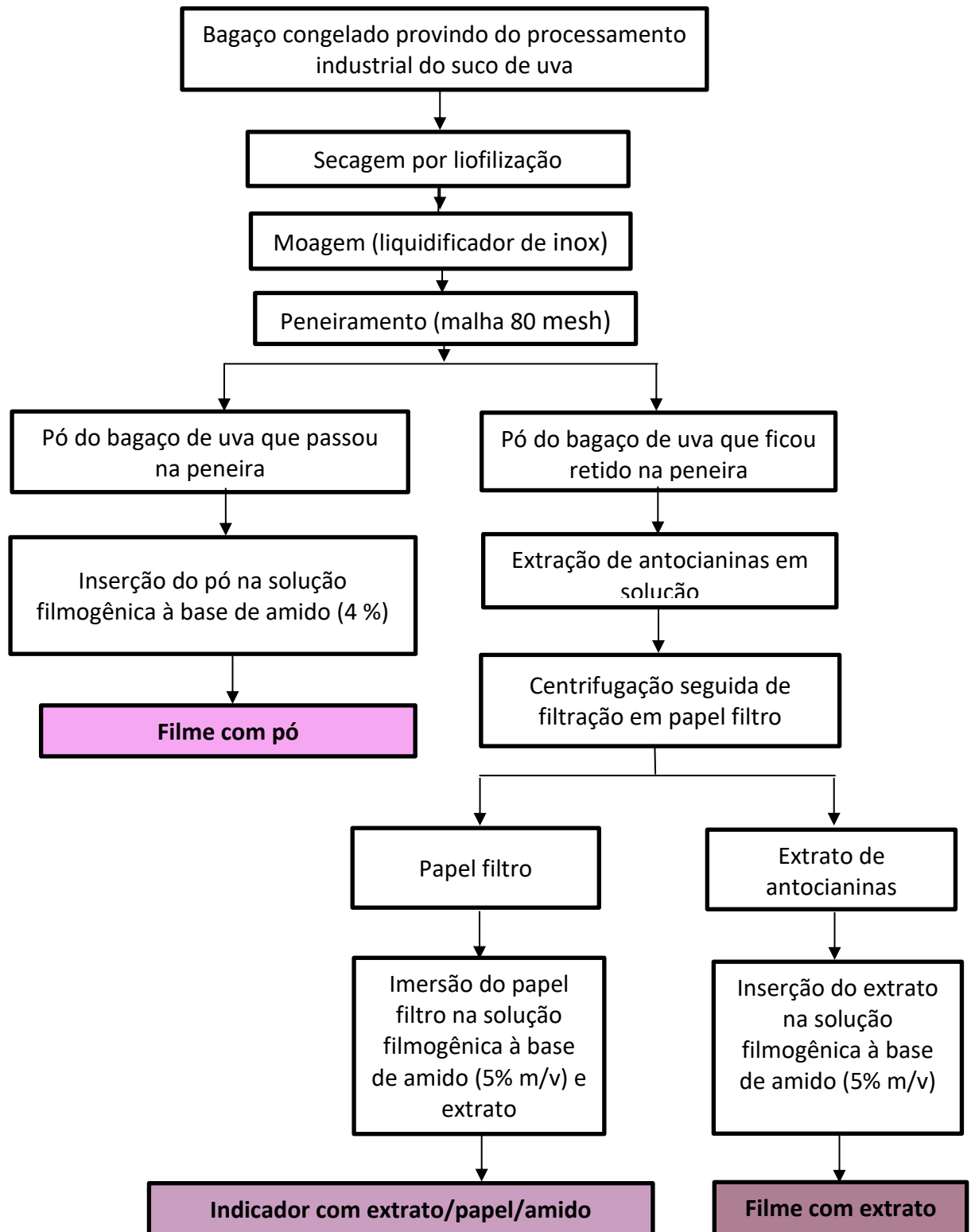
3 MATERIAIS E MÉTODOS

No presente capítulo serão apresentados os métodos utilizados para produção de filmes indicadores à base de amido, com inserção do pó e extrato do bagaço proveniente do resíduo da indústria de sucos de uva. Além disso, será abordado quais as matérias-primas e equipamentos utilizados, assim como os testes colorimétricos realizados.

3.1 MATÉRIAS-PRIMAS E APRESENTAÇÃO DO FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DO TRABALHO

Para a preparação dos filmes inteligentes foi utilizado o amido de mandioca como polímero base, o pó do bagaço de uva como indicador natural e o glicerol (Êxodo Científica, Brasil) como plastificante. O amido de mandioca (Fritz e Frida) foi comprado em um mercado de Porto Alegre (RS), já o bagaço de uva, resíduo proveniente da produção de suco, foi fornecido de um produtor localizado na cidade de Ivoti na Serra gaúcha. O bagaço de uva foi inicialmente congelado em ultrafreezer a -30°C (modelo CL 120-40, Coldlab, Brasil) até o momento da secagem. Esse resíduo foi posteriormente seco em liofilizador (modelo LS 6000, Terroni Equipamentos, Brasil) por 48 horas. O bagaço já seco foi triturado em liquidificador de inox doméstico e, em seguida, peneirado em uma peneira *mesh* 80, sendo utilizado tanto o pó mais grosseiro que ficou retido na peneira quanto o pó mais fino que passou pela malha. O pó grosseiro foi utilizado na produção de extrato de antocianinas, quanto aos papeis filtro utilizados no processo, foram reutilizados para criação de indicadores. O fluxograma apresentado na Figura 3.1 mostra as principais etapas do presente trabalho; as etapas referentes à produção dos indicadores serão detalhadas a seguir.

Figura 3.1: Fluxograma simplificado do processo de produção dos indicadores que serão usados como embalagens inteligentes.



3.2 PREPARO DOS FILMES DE AMIDO E PÓ DO BAGAÇO DE UVA

Os filmes foram preparados pela técnica de *casting*, de acordo com a metodologia de Talja et al. (2008), com adaptações. Para os filmes compostos com o pó mais fino do resíduo de uva, ou seja, aquele que passou pela malha 80 *mesh*, a composição utilizada está representada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Formulação usada para a preparação dos filmes com pó do bagaço de uva.

Matéria-Prima	Quantidade
Amido de Mandioca	4 g
Glicerol	1,2 g
Água Destilada	96 mL
Pó fino do bagaço de uva	1 g

O pó do bagaço, o amido e o glicerol foram pesados em balança eletrônica semi-analítica (modelo AD330, Marte, Brasil) e transferidos para um béquer, onde foi adicionado o volume de 100 mL de água destilada, acompanhado de agitação manual para evitar formação de grumos. Na sequência, a mistura foi levada a um banho termostático (modelo 562, Fisatom, Brasil) a 90 °C por 8 minutos, mantendo a agitação manual até gelatinização do amido. Na próxima etapa, a solução filmogênica resfriada naturalmente foi espalhada em placas de Petri, seguindo o padrão de 0,34 g/cm². As placas com a solução filmogênica foram dispostas em um secador com circulação de ar forçada (De Leo A5AFD/0915, Brasil) por 24h a uma temperatura de 35 °C. Após a secagem dos filmes, eles foram colocados em uma câmara de vidro com atmosfera controlada com nitrato de magnésio (UR = 55%, T = 25 °C) até o momento da análise.

3.3 PREPARO DE FILMES DE AMIDO COM EXTRATO DO BAGAÇO DE UVA

Para produzir o filme com extrato proveniente do bagaço de uva, foi necessário inicialmente preparar esse extrato. Para tanto, foi utilizado o pó de granulometria mais grosseira, ou seja, o material que ficou retido na malha 80 *mesh*. A extração foi feita com uma solução aquosa de ácido cítrico na concentração de 0,1 M, com base no método proposto por Machado et al. (2017) com modificações. Para isso, 5 g do pó foram postos em contato com a solução de ácido cítrico 0,1 molar em um béquer sob agitação magnética (Fisatom 752-A, SP, Brasil) por 1h à temperatura ambiente. Na sequência, a solução foi centrifugada (9000 g, 10 min, 25 °C) e filtrada (papel de filtro n° 42) para remoção do resíduo sólido. Além do extrato em meio ácido, foi preparado um segundo extrato, em que 5 g do pó grosseiro de bagaço de uva foram postos em contato com 100 mL de água destilada sob agitação magnética por 1h, para posterior centrifugação e filtração.

O próximo passo foi a preparação dos filmes com os extratos filtrados ácido e aquoso. As formulações estão apresentadas na Tabela 3.2.

Nas formulações com extrato aumentou-se a quantidade de amido para 5 g e o glicerol manteve-se em 1,2 g, ou seja, a relação mássica amido: glicerol que era de 30 % foi reduzida para 24 %. Na formulação com extrato ácido, como a extração das antocianinas é mais forte e o ácido cítrico pode interferir nas propriedades filmogênicas, foram utilizados apenas 10 ml de extrato. Nos filmes com extrato aquoso foram utilizados 90 ml, sendo o restante do volume completado com água destilada até os 100 ml.

Tabela 3.2: Formulação usada para a preparação dos filmes com extrato ácido e extrato aquoso do bagaço de uva.

Matéria-Prima	Filme com extrato ácido	Filme com extrato aquoso
	Quantidade	Quantidade
Amido de Mandioca	5 g	5 g
Glicerol	1,2 g	1,2 g
Água Destilada	85 ml	5 ml
Extrato filtrado	10 ml	90 ml

As formulações preparadas conforme as quantidades apresentadas na Tabela 3.2 foram levadas a um banho termostático (modelo 562, Fisatom, Brasil) a 90 °C por 8 minutos sob agitação manual até gelatinização do amido. Na sequência, a solução filmogênica foi espalhada em placas de Petri, seguindo o padrão de 0,34 g/cm². As placas com a solução filmogênica foram dispostas em um secador com circulação de ar forçada (De Leo A5AFD/0915, Brasil) por 24 h a uma temperatura de 35 °C. Após secos, os filmes foram passados para uma câmara de vidro com atmosfera controlada com nitrato de magnésio (UR = 55%, T = 25 °C) até o momento da análise. Uma formulação variante sem a presença de glicerol também foi feita, o porquê será apresentado na seção de resultados.

3.4 PREPARO DO PAPEL INDICADOR IMPREGNADO COM SOLUÇÃO FILMOGÊNICA

Os papéis filtros provenientes da filtração do extrato ácido e aquoso também foram utilizados como indicadores. Para isso, os filtros (papel de filtro n° 42) foram recortados em pequenos pedaços de aproximadamente 2 cm x 2 cm e imersos nas soluções filmogênicas por 5 minutos, seguindo as formulações expostas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Formulação dos papéis indicadores preparados de acordo com o extrato filtrado e a solução filmogênica utilizada.

Papel indicador	Extrato	Solução Filmogênica
1	Ácido	Ácida sem glicerol
2	Não ácido	Não ácido com glicerol

Os dois tipos de papel indicador foram postos em placas de Petri e secos por 24 h em um secador com circulação de ar forçada (De Leo A5AFD/0915, Brasil) a 35 °C, para posteriormente, após secos, serem transferidos a uma câmara de vidro com atmosfera controlada com nitrato de magnésio (UR = 55%, T = 25°C) até o momento da análise.

3.5 TESTES COLORIMÉTRICOS PARA AVALIAÇÃO DOS FILMES E PAPÉIS COMO INDICADORES DE MUDANÇA DE PH

Os papéis indicadores e os filmes preparados foram cortados em pequenos pedaços para serem colocados em seis soluções tampão (Dinâmica® e Synth®) desde o pH 2 até o 10, com o intuito de avaliar o potencial dos mesmos como possíveis indicadores colorimétricos. Para tanto, foi padronizado um tempo de 8 minutos das amostras nas soluções tampão, de forma a minimizar possíveis diferenças de variação de cor em função dos diferentes tempos de contato.

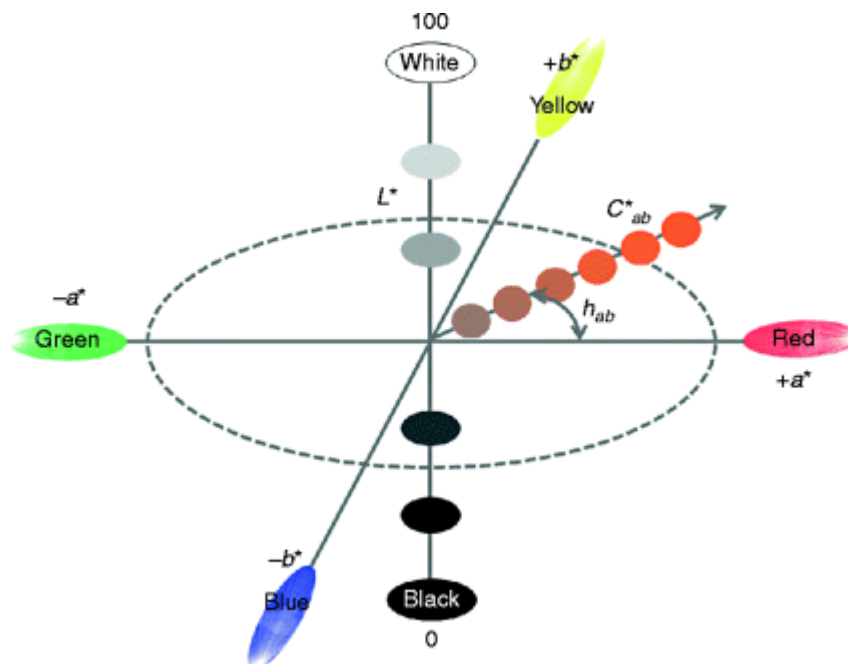
Para mensurar a cor das amostras, assim como as diferenças de cor e tonalidade entre os filmes, análises colorimétricas foram realizadas em um colorímetro de bancada ColorQuest XE (Hunter Laboratory, USA), utilizando-se da escala *CIE Lab**, com D65 como iluminante e ângulo de 10° (CIE, 1977). Para realizar as leituras, os filmes foram dispostos ente placas de vidro a frente de uma superfície plana de cor branca padronizada ($L^* = 97,39$, $a^* = 0,03$ e $b^* = 1,77$), que foi usada como superfície controle de calibração. Outro ponto importante é que os parâmetros de análise de cor correspondem a média de uma triplicata.

A coordenada L^* representa a medida de luminosidade, tendo valores que variam de 0 a 100 (preto ao branco). Já a coordenada cromática a^* pode assumir valores negativos (cor verde) assim como valores positivos (cor vermelha), e a coordenada b^* pode também variar de valores negativos (cor azul) a positivos (cor amarela). Para mensurar a diferença de cor, utiliza-se o parâmetro ΔE^* que pode ser calculado através dos parâmetros L^* , a^* e b^* , com base na Equação (3.1). Sendo que L^*_0 , a^*_0 e b^*_0 referem-se à amostra padrão. Dependendo da análise, o valor da amostra padrão variou, pois em alguns casos, o controle foi a amostra seca (antes da imersão), e em outros casos, foi a amostra imersa no valor de pH subsequente.

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

Para um melhor entendimento de como funciona a medição das cores no sistema *CIE Lab**, foi inserida a Figura 3.2 que mostra o espaço de cores com as coordenadas cromáticas L^* , a^* e b^* .

Figura 3.2: Representação esquemática do espaço de cores CIELab* (Fonte: CHEUNG, 2012).



Por fim, de forma a comparar os parâmetros obtidos do CIELab* com o espectro RGB foi utilizado a ferramenta de conversão de cores NIXSENSOR (NIX SENSOR LTD., 2021), com ela é possível obter as cores de forma mais fiel segundo as análises quantitativas em colorímetro, sem interferências da câmera utilizada para fotografar as amostras.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos através das análises colorimétricas dos filmes e papéis em relação a sua capacidade de mudança de cor em meios com diferentes valores de pH. Serão discutidas as características quantitativas e qualitativas dessas amostras.

4.1 ANÁLISE COLORIMÉTRICA DOS FILMES COM PÓ DE BAGAÇO DE UVA

Conforme comentado na seção de Material e Métodos, foram produzidos filmes de amido com o pó do bagaço de uva e também com o extrato deste resíduo. Neste primeiro momento, serão mostrados os resultados dos parâmetros colorimétricos dos filmes com pó do bagaço de uva na Tabela 4.1. Os resultados se referem aos valores de cor da amostra padrão (filme seco) e das amostras que foram submetidas a seis soluções tampão diferentes com pHs variando de 2 a 10. Na Figura 4.1 é possível observar a evolução das cores desses filmes de acordo com os pHs em que as amostras ficaram em contato.

Tabela 4.1: Parâmetros colorimétricos dos filmes à base de amido de mandioca com o pó do bagaço do suco de uva.

Amostra	L^*	a^*	b^*	ΔE^* vs padrão	ΔE^* vs pH anterior
PADRÃO	44,4 ± 0,6	8,7 ± 0,04	9,7 ± 0,03	0	-
pH 2	45,0 ± 0,4	17,2 ± 0,5	13,4 ± 0,1	9,4	-
pH 4	50,6 ± 0,9	11,0 ± 0,6	8,2 ± 0,8	6,8	9,9
pH 5	45,3 ± 1,2	9,5 ± 0,2	8,5 ± 0,4	1,8	5,5
pH 6	51,8 ± 0,7	7,7 ± 0,2	8,5 ± 0,2	7,7	6,8
pH 7	47,0 ± 1,1	4,5 ± 0,2	7,2 ± 0,3	5,6	6,0
pH 10	46,1 ± 0,4	-5,1 ± 0,1	9,1 ± 0,2	13,9	9,8

A partir dos resultados obtidos no colorímetro foi possível avaliar quantitativamente a variação da cor de acordo com o aumento de pH. Nota-se que na faixa de pH entre 4 e 7 os valores de ΔE^* em relação ao padrão são os menores, mas ainda assim é possível a olho nu perceber a diferença entre o padrão e essas amostras, isso porque segundo Prietto et al. (2017), o olho humano é capaz de perceber variações de ΔE^* de no mínimo 5. Com exceção da amostra no pH 5, todos valores foram superiores a 5 em relação ao padrão, talvez porque o pH do próprio filme padrão já tenha esse valor de pH. Quanto ao ΔE^* entre as amostras com pH subsequente, a diferença de cor se mostra promissora, sendo possível ser diferenciada a olho nu, mesmo que com uma variação leve. Visualmente a diferença de cor mais difícil de perceber corresponde a passagem do pH 4 para o 5, o que corrobora com o valor de ΔE^* próximo a 5.

Figura 4.1: Fotografias dos filmes à base de amido de mandioca com pó do bagaço de uva. Na sequência, da esquerda para a direita, são apresentadas a amostra padrão e as amostras no pH 2 ao 10.



Neste trabalho não foram analisadas propriedades físico-químicas das amostras, entretanto alguns pontos qualitativos foram notados. Percebeu-se que o filme contendo o pó do bagaço de uva apresentou baixo alongamento, baixa adesividade, boa continuidade do filme, ou seja, homogeneidade da matriz, além de apresentar certa opacidade, o que vai ao encontro do estudo de Chi et al. (2020) que concluiu que a presença do pó de bagaço de uva reduziu características como hidrofiliabilidade, alongamento e transmitância à luz.

Comparando a variação de cor com filmes produzidos a partir de outras fontes de antocianina é possível detectar algumas similaridades. No estudo de Andretta et al. (2019) filmes contendo o pó do bagaço de *blueberry* (*Vaccinium corymbosum* L.) em sua estrutura foram produzidos por termocompressão e dispostos em diferentes soluções tampão com faixas de pH entre 2 e 12. O filme apresentou cores violeta avermelhadas, e para faixas de pH maiores a cor tornou-se azul, característica muito similar aos filmes com pó do bagaço de uva. Essa característica pode ser explicada devido à natureza das antocianinas, que tanto a uva quanto o *blueberry* apresentam a antocianina derivada da malvidina como uma de suas principais constituintes, sendo que essa antocianina apresenta a cor violeta como principal coloração (BUNEA ET AL., 2013; LIMA ET AL., 2021).

4.2 FILMES COM EXTRATO ÁCIDO DO BAGAÇO DE UVA

Além de desenvolver filmes com o pó do bagaço de uva, foram feitas formulações com o extrato ácido do bagaço de uva. Para essa categoria de filmes foram feitos alguns testes preliminares, um deles contendo glicerol na formulação e o outro não. Os resultados qualitativos observados estão descritos na Tabela 4.2.

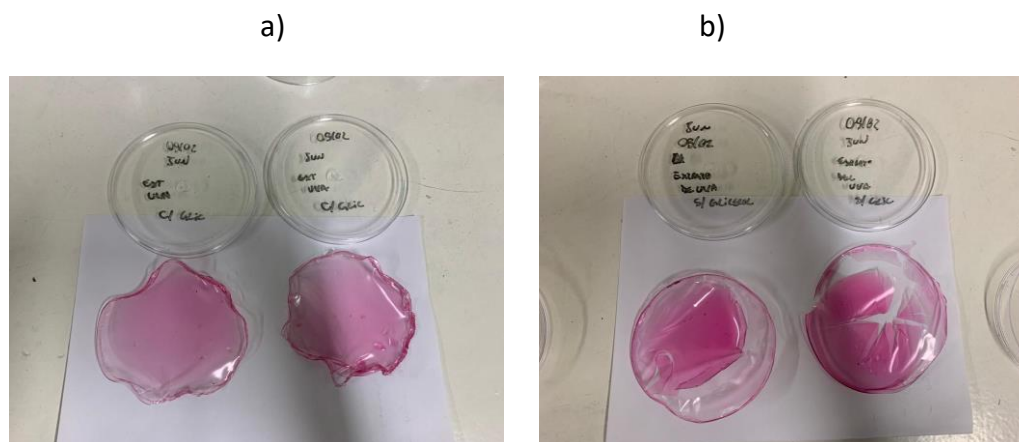
Tabela 4.2: Dados qualitativos dos filmes feitos com extrato ácido do bagaço do suco de uva.

Glicerol	Adesividade	Resistência
Sim	Alta	Boa
Não	Média	Quebradiço

Com bases nos dados qualitativos obtidos, percebe-se que o glicerol é fundamental para dar as características plásticas, evitando que o filme seja quebradiço. Entretanto, a característica de adesividade foi algo presente também no filme com extrato ácido e sem glicerol. Um dos motivos para que o filme fique pegajoso ao utilizar a extração com ácido cítrico foi a possível ocorrência da hidrólise ácida do amido, mais especificamente da amilopectina, o que faz com que mais grupos polares hidroxila fiquem disponíveis na matriz polimérica. Esse comportamento promove uma maior penetração de moléculas de água no filme. Além disso, as cadeias poliméricas responsáveis pela formação da matriz do filme se tornaram menores, com uma menor massa molar, facilitando a penetração das moléculas de água e levando ao aumento da adesividade do filme (DA ROZ ET AL., 2016; ZHANG ET AL., 2018). Ainda assim, esperava-se obter melhores resultados mecânicos devido a presença do ácido cítrico, visto que o mesmo é um agente *crosslinker*, entretanto a concentração de ácido pode ter sido usada em demasia, o que acarretou na adesividade e também não influenciou positivamente nas propriedades mecânicas.

Sendo assim, os filmes desta etapa do trabalho foram descartados, ou seja, não foi feito o teste colorimétrico após imersão nas soluções tampão. Na Figura 4.2a é possível visualizar o filme com extrato ácido e glicerol, e na Figura 4.2b, o filme com extrato ácido sem glicerol.

Figura 4.2: Fotografias dos filmes à base de amido de mandioca com extrato ácido do bagaço de uva com glicerol (a), e sem glicerol (b) na formulação.



Diante destes resultados, optou-se por trabalhar com a extração não ácida para produção do extrato do bagaço de uva, visto que a característica de adesividade não estava presente nos filmes feitos com extrato aquoso.

4.3 ANÁLISE COLORIMÉTRICA DOS FILMES COM EXTRATO AQUOSO DO BAGAÇO DE UVA

Assim como os filmes com pó do bagaço de uva, os filmes feitos com o extrato não ácido de bagaço de uva também foram submetidos a seis soluções tampão para posterior

avaliação colorimétrica e cálculo das diferenças de cor ΔE^* . Os dados obtidos se encontram na Tabela 4.3. Na Figura 4.3 é possível observar a evolução de cor das amostras de filmes feitos com extrato aquoso do bagaço de uva frente ao padrão.

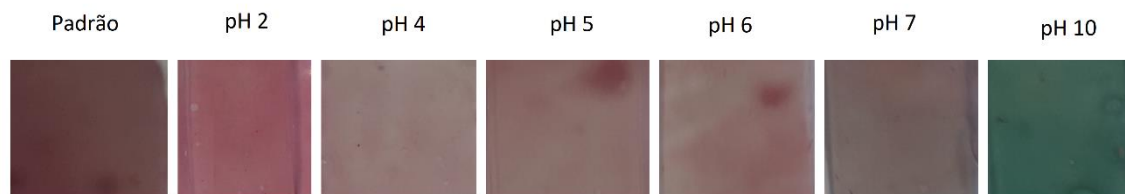
Tabela 4.3: Parâmetros colorimétricos dos filmes à base de amido de mandioca com extrato não ácido do bagaço de uva.

Amostra	L^*	a^*	b^*	ΔE^* vs padrão	ΔE^* vs pH anterior
PADRÃO	61,4 ± 0,8	10,8 ± 0,5	3,1 ± 0,8	0	-
pH 2	53,8 ± 0,2	20,0 ± 0,5	0,4 ± 0,3	12,3	-
pH 4	70,0 ± 0,2	7,1 ± 0,7	4,3 ± 0,5	9,4	21,0
pH 5	70,5 ± 1,5	7,2 ± 0,5	4,0 ± 0,2	9,8	0,7
pH 6	68,4 ± 1,3	7,8 ± 1,0	5,0 ± 0,4	7,8	2,4
pH 7	65,8 ± 1,3	1,8 ± 0,5	4,7 ± 0,9	10,2	6,6
pH 10	56,5 ± 1,2	-18,4 ± 0,2	3,0 ± 0,7	29,6	22,3

Através dos dados obtidos, observa-se que para os filmes feitos com o extrato aquoso, a faixa de pH entre 4 e 6 é a que apresenta menor diferença da cor total em relação à amostra padrão. Quanto à diferença de cor total referente às amostras de pH anteriores, a faixa de pH entre 5 e 7 se mostra com as menores variações, ou seja, nestes casos, a cor dos filmes ficou muito semelhante conforme pode se observar na Figura 4.3. Tal comportamento é percebido em estudos como os de Zhang et al. (2021) e Chayavanich et al. (2020), realizados com outros indicadores naturais como a casca de rabanete e a amora. No entanto, estes autores relataram amostras incolores, fato que pode estar relacionado à estrutura da antocianina. Espécies do gênero *Vitis* geralmente apresentam formas aciladas, sendo pouco comum em outras plantas. Bridle e Timberlake (1997) observaram que a presença de um ou mais grupos acila na molécula de antocianina inibe a hidrólise do cátion flavílico (vermelho) para formar a base carbitol (incolor), permitindo a formação preferencial da base quinoidal (azul), mantendo a coloração em meios levemente ácidos e neutros.

Outro ponto importante é que os valores de ΔE^* calculados para o filme com extrato aquoso são maiores que aqueles encontrados no filme feito com o pó do bagaço. Qualitativamente é possível observar que os filmes de extrato aquoso apresentam uma aparência límpida devido à ausência de partículas de pó, o que facilita a percepção da mudança de cor. Além disso, a concentração de antocianinas pode interferir na estabilidade do pigmento provocando diferenças de cor diante das alterações de pH. No trabalho de Giusti e Wrolstad (2003) foi verificado que o aumento da concentração das antocianinas promoveu uma maior estabilidade da cor através de auto-associação. As fibras presentes no pó também podem ser consideradas como interferentes.

Figura 4.3: Fotografias dos filmes à base de amido de mandioca com extrato aquoso do bagaço de uva. Na sequência, da esquerda para a direita, são apresentadas a amostra padrão e as amostras no pH 2 ao 10.



Ao comparar a variação de cor com filmes produzidos com outras fontes de antocianina, é possível detectar algumas diferenças. No estudo de Singh et al. (2021) os filmes contendo extrato de *Carissa carandas* apresentaram cores avermelhadas nas faixas de pH ácido e transitando para uma cor marrom amarelada com o aumento do pH, tal característica é totalmente diferente da que ocorre nos filmes baseados no bagaço de uva. Tal efeito pode ser explicado no fato de a *Carissa carandas* apresentar como antocianina principal a cianidina-3-O-glicosídeo, que tem como cor principal o vermelho, diferente da casca de uva que apresenta a malvidina-3-glicosídeo como principal antocianina, sendo a cor violeta sua predominância (LIMA ET AL., 2021; SARKAR ET AL., 2018).

Por fim Yong et al. (2019), em seu estudo, observou que os filmes inteligentes contendo extratos de batata doce roxa apresentaram cores laranjas e marrons em faixas de pH ácidos e cores verdes nas faixas de pH básico, sendo essa característica ligada a antocianina principal da batata doce roxa que é a pelargonidina-3-O-(6-malonil-glicosídeo) que tem como cor principal o laranja. Tal comportamento é diferente do apresentado nos filmes baseados no bagaço de uva, e isso pode ser explicado pela natureza da antocianina, que varia para cada planta.

4.4 COMPARAÇÃO ENTRE OS FILMES FEITOS COM PÓ DE BAGAÇO E EXTRATO AQUOSO

Através dos parâmetros colorimétricos obtidos, outras comparações puderam ser feitas. Foram calculadas as diferenças totais de cor comparando os filmes com extrato e com pó de bagaço nas mesmas soluções tampão. A Tabela 4.4 apresenta os resultados calculados.

Tabela 4.4: Diferença total de cor entre os filmes produzidos com pó e extrato de bagaço de uva nas mesmas condições de pH.

Amostra	ΔE^* entre filmes
Padrão	18,4
pH 2	16,0
pH 4	12,3
pH 5	20,1
pH 6	16,9
pH 7	19,2
pH 10	17,9

É possível verificar a diferença expressiva de cor em cada um dos pHs, assim como no padrão. Como mencionado anteriormente, o filme contendo o extrato apresentou amostras límpidas, sendo mais fáceis de perceber mudanças de cor em comparação aos filmes com o pó do bagaço. Tal fato está em desacordo com o estudo de Chi et al. (2020), visto que os maiores valores de ΔE^* foram para o filme com pó de bagaço de uva. Alguns pontos podem ser levantados, como o fato de a concentração utilizada do extrato ser diferente e o solvente ser o etanol ao invés da água. Também é importante lembrar que a matriz polimérica é outra. Chi et al. (2020) utilizaram em seu estudo a k-carrejenina, que assim como o amido é um biopolímero, porém, segundo Yong e Liu (2020), a cor dos filmes ricos em antocianinas é afetada pela natureza do polímero base. No caso do amido, que é um biopolímero neutro, apresenta um pequeno impacto em relação a cor do filme. Já polímeros como a k-carrejenina podem interagir com as antocianinas, alterando a cor das mesmas.

Utilizando os dados de L^* , a^* e b^* dos filmes, foi possível simular as cores de cada amostra utilizando uma ferramenta de conversão (NIX SENSOR LTD., 2021). Dessa forma, foi possível compará-las sem a interferência da qualidade da fotografia. A simulação está presente na Figura 4.4.

Figura 4.4: Simulação de cor dos filmes feitos com o pó e o extrato do bagaço de uva.

	Pó	Extrato
<u>Padrão</u>		
<u>pH 2</u>		
<u>pH 4</u>		
<u>pH 5</u>		
<u>pH 6</u>		
<u>pH 7</u>		
<u>pH 10</u>		

Com o auxílio da simulação podemos realizar algumas inferências que antes não eram tão claras. Conforme comentado anteriormente, os filmes com pó quando comparados aos filmes com extrato apresentaram ΔE^* menores em relação ao padrão e ΔE^* maiores em relação às amostras de pH antecedentes, o que fica evidente na Figura 4.4. Também se constata que a mudança de tons entre os pHs 4 e 7 no filme com pó é mais nítida que a variação verificada nos filmes contendo o extrato. Segundo Wu et al. (2021), durante a deterioração de alimentos cárneos e frutos do mar ocorre um aumento do pH devido à geração de níveis elevados de bases nitrogenadas totais (TVBN), sendo que o pH desses produtos varia de 5,8 para 7,8 ao longo da deterioração. Dessa forma, os filmes contendo o pó de bagaço teriam maior potencial de serem utilizados como indicadores de frescor para esse tipo de alimentos, por exemplo.

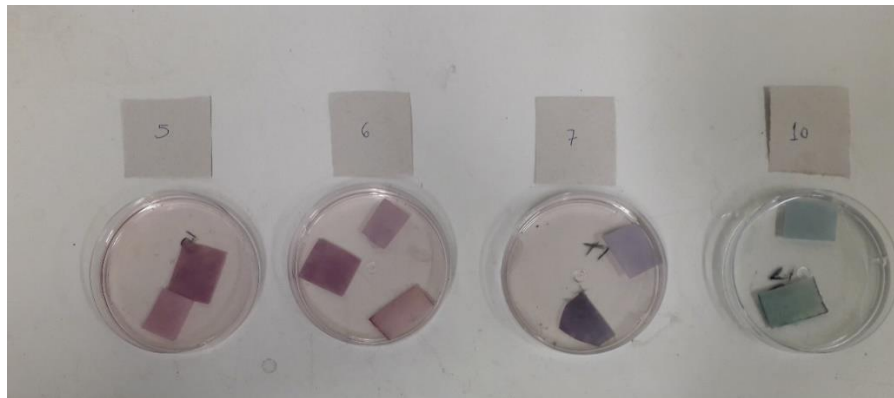
Por fim, um fato importante de se apresentar é que não só os filmes com extrato, mas também os filmes com o pó apresentaram migração de cor para a solução tampão em que estavam em contato. Fato que pode ser explicado pela característica das interações intermoleculares da matriz polimérica e das antocianinas, que varia entre os biopolímeros discutidos por Yong e Liu (2020). As interações entre o amido e as antocianinas acontecem através de ligações de hidrogênio, que acabam sendo mais fracas que as interações presentes em biopolímeros carregados, como é o caso da quitosana, carboximetilcelulose e a k-carregenina. Logo, as antocianinas são facilmente lixiviadas da rede polimérica de amido por apresentarem características hidrofílicas.

4.5 INDICADORES DE PAPEL FILTRO IMPREGNADOS COM SOLUÇÃO FILMOGÊNICA

Um dos focos deste trabalho corresponde à questão da sustentabilidade através da produção de embalagens inteligentes que apresentem a capacidade de medir a variação de pH com matérias-primas renováveis, de baixo custo e menor impacto ambiental possível. Por isso, pensou-se em analisar as características colorimétricas dos papéis filtro utilizados para filtrar o líquido sobrenadante que foi centrifugado do extrato do bagaço de uva.

Os papéis filtro após serem utilizados, foram imbuídos na solução filmogênica, secos e posteriormente testados nas soluções tampão. Como as quantidades de amostra foram pequenas, não foi possível fazer a análise colorimétrica até o presente momento. Na Figura 4.5 é possível verificar as fotografias dos filtros indicadores desenvolvidos em pH 5, 6, 7 e 10.

Figura 4.5: Amostras de papel indicador imersos em soluções tampão de 5 a 10, desenvolvidos com o papel filtro reutilizado da filtragem do extrato aquoso de bagaço de uva.



Através da Figura 4.5 é possível notar que os papéis indicadores apresentaram notável transição de cor entre os pHs, principalmente entre o pH 6 e 7, uma faixa crítica para a determinação da deterioração de produtos cárneos. Ainda assim, apresentam o mesmo problema dos filmes, que é a migração do pigmento para a solução tampão.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Neste trabalho, filmes inteligentes foram produzidos com base em matérias-primas renováveis e resíduos naturais. Os filmes obtidos que se mostraram promissores, foram caracterizados utilizando a técnica colorimétrica que se baseia na escala de cor CIELab*.

Os filmes desenvolvidos com extrato ácido do bagaço de uva demonstraram características não desejadas para esta aplicação, como adesividade alta e resistência baixa do filme, não sendo possível realizar o teste de pH e análise colorimétrica. Já os filmes contendo extrato aquoso e o pó de bagaço de uva demonstraram características preliminares promissoras, sendo pouco pegajosos e com boa resistência do filme, sendo, portanto, analisados e caracterizados quanto aos parâmetros colorimétricos L^* , a^* e b^* . Com posse desses parâmetros e da simulação de cor (NIX SENSOR Ltd., 2021), foi possível concluir que ambos os filmes tem capacidade de indicação da variação de pH na faixa de 2 a 10. Entretanto, os filmes com pó de bagaço mostraram respostas melhores para a faixa de pH ente 5 e 7, faixa em que normalmente ocorre a deterioração de alimentos como os produtos cárneos.

Também foram feitos papéis indicadores advindos da etapa de filtração. Porém, devido à quantidade de amostras, não foi possível fazer a análise colorimétrica. As poucas amostras disponíveis foram postas em algumas soluções tampão, sendo possível observar uma mudança de cor facilmente perceptível entre as faixas de pH, principalmente entre o pH 6 e 7, demonstrando assim, que esses indicadores tem potencial para estudos futuros como indicadores de variação de pH.

Por fim, sugere-se que nos próximos estudos seja avaliada a incorporação de pigmentos secundários, assim como a concentração de antocianinas, já que na faixa de pH entre 4 e 7 as variações de cor são de difícil percepção. Além disso, todas as amostras apresentaram uma característica em comum, que é a migração de antocianinas para o meio externo. Tal fato impacta na análise colorimétrica, visto que o pigmento está sendo liberado da matriz polimérica. Portanto, esse é mais um assunto que pode ser abordado em estudos futuros, como uma forma de potencializar a viabilidade da utilização dos filmes indicadores com amido e resíduo de uva. Neste caso, poderiam ser utilizados outros biopolímeros na matriz em conjunto com o amido.

REFERÊNCIAS

- 3M. **3M™ MonitorMark™ Time Temperature Indicators | 3M United States**. Disponível em: <https://www.3m.com/3M/en_US/company-us/all-3m-products/~MONMARK-3M-MonitorMark-Time-Temperature-Indicators/?N=5002385+3293785721&rt=rud>. Acesso em: 29 abr. 2021.
- ANDRETTA, R.; LUCHESE, C. L.; TESSARO, I. C.; et al. Development and characterization of pH-indicator films based on cassava starch and blueberry residue by thermocompression. **Food Hydrocolloids**, v. 93, p. 317–324, 1 ago. 2019.
- BALBINOT-ALFARO, E.; CRAVEIRO, D. V.; LIMA, K. O.; et al. Intelligent Packaging with pH Indicator Potential. **Food Engineering Reviews**, v. 11, n. 4, p. 235–244, 1 dez. 2019.
- BRIDLE, P.; TIMBERLAKE, C. F. Anthocyanins as natural food colours - Selected aspects. **Food Chemistry**, v. 58, n. 1–2, p. 103–109, 1 jan. 1997.
- BUNEA, A.; POP, R. M.; PINTEA, A.; et al. Anthocyanin determination in blueberry extracts from various cultivars and their antiproliferative and apoptotic properties in B16-F10 metastatic murine melanoma cells. 2013.
- CASTAÑEDA-OVANDO, A.; PACHECO-HERNÁNDEZ, M. DE L.; PÁEZ-HERNÁNDEZ, M. E.; et al. **Chemical studies of anthocyanins: A review** *Food Chemistry* Elsevier, , 15 abr. 2009.
- CAVALCANTI, R. N.; SANTOS, D. T.; MEIRELES, M. A. A. **Non-thermal stabilization mechanisms of anthocyanins in model and food systems-An overview** *Food Research International* Elsevier, , 1 mar. 2011.
- 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**, v. 226, p. 117601, 5 fev. 2020.
- CHEUNG, V. Uniform Color Spaces. In: **Handbook of Visual Display Technology**. [s.l.] Springer Berlin Heidelberg, 2012. p. 161–169.
- CHI, W.; CAO, L.; SUN, G.; et al. Developing a highly pH-sensitive κ-carrageenan-based intelligent film incorporating grape skin powder via a cleaner process. **Journal of Cleaner Production**, v. 244, 20 jan. 2020.
- CHOI, I.; LEE, J. Y.; LACROIX, M.; et al. Intelligent pH indicator film composed of agar/potato starch and anthocyanin extracts from purple sweet potato. **Food Chemistry**, v. 218, p. 122–128, 1 mar. 2017.
- CIE. CIE Recommendations on Uniform Color Spaces, Color-Difference Equations, and Metric Color Terms. **Color Research & Application**, v. 2, n. 1, p. 5–6, 1 mar. 1977.
- COLES, R.; KIRWAN, M. J. **Food and Beverage Packaging Technology**. [s.l.] Blackwell Publishing Ltd., 2011.

DA ROZ, A. L.; VEIGA-SANTOS, P.; FERREIRA, A. M.; et al. Water susceptibility and mechanical properties of thermoplastic starch-pectin blends reactively extruded with edible citric acid. **Materials Research**, v. 19, n. 1, p. 138–142, 1 jan. 2016.

DA SILVA FILIPINI, G.; ROMANI, V. P.; GUIMARÃES MARTINS, V. Biodegradable and active-intelligent films based on methylcellulose and jambolão (*Syzygium cumini*) skins extract for food packaging. **Food Hydrocolloids**, v. 109, p. 106139, 1 dez. 2020.

DENARDIN, C. C.; DA SILVA, L. P. Starch granules structure and its regards with physicochemical properties. **Ciencia Rural**, v. 39, n. 3, p. 945–954, 2009.

EMBLEM, H.; EMBLEM, A. **Packaging Technology: Fundamentals, Materials and Processes**. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2012.

G1. **Empresa lança lata que mostra quando a cerveja está gelada**. Disponível em: <http://g1.globo.com/Noticias/Economia_Negocios/0,,MUL261746-9356,00-EMPRESA+LANCA+LATA+QUE+MOSTRA+QUANDO+A+CERVEJA+ESTA+GELADA.html>. Acesso em: 10 abr. 2021.

GHAANI, M.; COZZOLINO, C. A.; CASTELLI, G.; et al. **An overview of the intelligent packaging technologies in the food sector***Trends in Food Science and Technology* Elsevier Ltd, , 1 maio 2016.

GIUSTI, M. M.; WROLSTAD, R. E. **Acylated anthocyanins from edible sources and their applications in food systems**. *Biochemical Engineering Journal*. **Anais...** Elsevier, 1 jun. 2003

GLOBO, J. O. Consumo de papelão e embalagens aumenta na pandemia, e preços sobem até 20%. 2020.

GOLASZ, L. B.; DA SILVA, J.; DA SILVA, S. B. Film with anthocyanins as an indicator of chilled pork deterioration. **Food Science and Technology**, v. 33, n. SUPPL.1, p. 155–162, fev. 2013.

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**, v. 98, n. 12, p. 2583–2591, 1 dez. 2013.

HAN, J. H.; HO, C. H. L.; RODRIGUES, E. T. Intelligent packaging. In: **Innovations in Food Packaging**. [s.l.] Elsevier Ltd, 2005. p. 138–155.

KALPANA, S.; PRIYADARSHINI, S. R.; MARIA LEENA, M.; et al. **Intelligent packaging: Trends and applications in food systems***Trends in Food Science and Technology* Elsevier Ltd, , 1 nov. 2019.

KHAN, M. A. I.; UENO, K.; HORIMOTO, S.; et al. CIELAB color variables as indicators of compost stability. **Waste Management**, v. 29, n. 12, p. 2969–2975, 1 dez. 2009.

KONCZAK, I.; ZHANG, W. **Anthocyanins - More than nature's colours***Journal of Biomedicine and Biotechnology*, dez. 2004.

KOOSHA, M.; HAMED, S. Intelligent Chitosan/PVA nanocomposite films containing black

carrot anthocyanin and bentonite nanoclays with improved mechanical, thermal and antibacterial properties. **Progress in Organic Coatings**, v. 127, p. 338–347, 1 fev. 2019.

LIM, W. S.; OCK, S. Y.; PARK, G. D.; et al. Heat-sealing property of cassava starch film plasticized with glycerol and sorbitol. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 26, p. 100556, 1 dez. 2020.

LIMA, Á. S.; OLIVEIRA, B. S. DE; SHABUDIN, S. V.; et al. Purification of anthocyanins from grape pomace by centrifugal partition chromatography. **Journal of Molecular Liquids**, v. 326, p. 115324, 15 mar. 2021.

LTD., N. S. **NIX SENSOR Ltd. Ontario, Canadá.** Disponível em: <<https://www.nixsensor.com/free-color-converter/>>. Acesso em: 3 maio. 2021.

MACHADO, A. P. D. F.; PEREIRA, A. L. D.; BARBERO, G. F.; et al. Recovery of anthocyanins from residues of *Rubus fruticosus*, *Vaccinium myrtillus* and *Eugenia brasiliensis* by ultrasound assisted extraction, pressurized liquid extraction and their combination. **Food Chemistry**, v. 231, p. 1–10, 15 set. 2017.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. **Starch films: Production, properties and potential of utilization** *Semina: Ciências Agrárias* Universidade Estadual de Londrina, , 30 abr. 2010. Disponível em: <<http://www.uel.br/revistas/uel/index.php/semagrarias/article/view/4898>>. Acesso em: 25 abr. 2021

MALLICK, N.; PAL, D.; SONI, A. B.; et al. Effect of drying temperature and addition of plasticizer & cross-linker on the properties and stability of corn starch/polyvinyl alcohol/rice husk based bio-composite films. **Materials Today: Proceedings**, v. 44, p. 3106–3109, 1 abr. 2021.

MELLO, L. M. R. DE; MACHADO, C. A. E. **Vitivinicultura brasileira: panorama 2019.** Bento Gonçalves: [s.n.]. Disponível em: <[https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/bitstream/doc/1124189/1/COMUNICAD O-TECNICO-214-Publica-602-versao-2020-08-14.pdf](https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/bitstream/doc/1124189/1/COMUNICAD-O-TECNICO-214-Publica-602-versao-2020-08-14.pdf)>.

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

OCEAN CONSERVANCY. **TEAM OCEAN WE ARE.** Washington: [s.n.].

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* Elsevier Ltd, , 1 jun. 2018.

PARKER, R.; RING, S. G. **Aspects of the physical chemistry of starch** *Journal of Cereal Science* Academic Press, , 1 jul. 2001.

PERTUZATTI, P. B.; MENDONÇA, S. C.; ALCOLÉA, M.; et al. Bordo grape marc (*Vitis labrusca*):

Evaluation of bioactive compounds in vitro and in vivo. **LWT**, v. 129, p. 109625, 1 jul. 2020.

PRIETTO, L.; MIRAPALHETE, T. C.; PINTO, V. Z.; et al. pH-sensitive films containing anthocyanins extracted from black bean seed coat and red cabbage. **LWT - Food Science and Technology**, v. 80, p. 492–500, 1 jul. 2017.

REVILLA, E.; RYAN, J. M.; MARTÍN-ORTEGA, G. Comparison of Several Procedures Used for the Extraction of Anthocyanins from Red Grapes. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 46, n. 11, p. 4592–4597, 1998.

RINDLAV-WESTLING, SA; GATENHOLM, P. Surface Composition and Morphology of Starch, Amylose, and Amylopectin Films. 2003.

RIPESENSE. **RIPESENSE | How Ripe Do You Like It?** Disponível em: <<http://www.ripesense.co.nz/>>. Acesso em: 29 abr. 2021.

ROBERTSON, G. L. **Food Packaging: Principles and Practice**. 3. ed. [s.l: s.n.].

SAPDR. **Secretaria da Agricultura divulga dados preliminares da safra da uva e de produtos vitivinícolas do RS**. Disponível em: <<https://www.agricultura.rs.gov.br/secretaria-da-agricultura-divulga-dados-da-safra-da-uva-e-de-produtos-vitivincolas-do-rs>>. Acesso em: 28 abr. 2021.

SARKAR, R.; KUNDU, A.; BANERJEE, K.; et al. Anthocyanin composition and potential bioactivity of karonda (*Carissa carandas* L.) fruit: An Indian source of biocolorant. **LWT**, v. 93, p. 673–678, 1 jul. 2018.

SAURABH, C. K.; GUPTA, S.; VARIYAR, P. S. Development of guar gum based active packaging films using grape pomace. **Journal of Food Science and Technology**, v. 55, n. 6, p. 1982–1992, 1 jun. 2018.

SINGH, S.; NWABOR, O. F.; SUKRI, D. M.; et al. Biodegradable chitosan-poly(vinyl alcohol) intelligent films fortified with anthocyanins isolated from *Clitoria ternatea* and *Carissa carandas* for monitoring freshness of beverages. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 182, p. 1015–1025, 1 jul. 2021.

SIROHI, R.; TARAFDAR, A.; SINGH, S.; et al. **Green processing and biotechnological potential of grape pomace: Current trends and opportunities for sustainable biorefinery** *Bioresource Technology* Elsevier Ltd, , 1 out. 2020.

SOUSA, E. C.; UCHÔA-THOMAZ, A. M. A.; CARIOCA, J. O. B.; et al. Chemical composition and bioactive compounds of grape pomace (*Vitis vinifera* L.), Benitaka variety, grown in the semiarid region of Northeast Brazil. **Food Science and Technology**, v. 34, n. 1, p. 135–142, 2014.

SRICHUWONG, S.; JANE, J. L. **Physicochemical properties of starch affected by molecular composition and structures: A review** *Food Science and Biotechnology*, 2007.

TALJA, R. A.; HELÉN, H.; ROOS, Y. H.; et al. Effect of type and content of binary polyol mixtures on physical and mechanical properties of starch-based edible films. **Carbohydrate**

Polymers, v. 71, n. 2, p. 269–276, 24 jan. 2008.

TT Sensor Plus™ 2 technology. . [s.l: s.n.].

VITSAB. **TTI Label** › **Vitsab International AB**. Disponível em: <<http://vitsab.com/en/tti-label/>>. Acesso em: 29 abr. 2021.

WU, C.; SUN, J.; ZHENG, P.; et al. Preparation of an intelligent film based on chitosan/oxidized chitin nanocrystals incorporating black rice bran anthocyanins for seafood spoilage monitoring. **Carbohydrate Polymers**, v. 222, p. 115006, 15 out. 2019.

WU, L. T.; TSAI, I. L.; HO, Y. C.; et al. Active and intelligent gellan gum-based packaging films for controlling anthocyanins release and monitoring food freshness. **Carbohydrate Polymers**, v. 254, p. 117410, 15 fev. 2021.

YONG, H.; WANG, X.; BAI, R.; et al. Development of antioxidant and intelligent pH-sensing packaging films by incorporating purple-fleshed sweet potato extract into chitosan matrix. **Food Hydrocolloids**, v. 90, p. 216–224, 1 maio 2019.

YONG, H.; LIU, J. **Recent advances in the preparation, physical and functional properties, and applications of anthocyanins-based active and intelligent packaging films***Food Packaging and Shelf Life*Elsevier Ltd, , 1 dez. 2020.

ZHANG, H.; HOU, H.; LIU, P.; et al. Effects of acid hydrolysis on the physicochemical properties of pea starch and its film forming capacity. 2018.

ZHANG, X.; JIANG, X.; JIANG, T.; et al. The plasticizing mechanism and effect of calcium chloride on starch/poly(vinyl alcohol) films. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 4, p. 1677–1684, 6 nov. 2012.

ZHANG, X.; ZHAO, Y.; SHI, Q.; et al. Development and characterization of active and pH-sensitive films based on psyllium seed gum incorporated with free and microencapsulated mulberry pomace extracts. **Food Chemistry**, v. 352, p. 129333, 1 ago. 2021.