

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**ENCAPSULAMENTO DE COMPOSTOS NATURAIS EM SÍLICAS  
HÍBRIDAS: APLICAÇÃO NA DETECÇÃO DE AMÔNIA**

PAULA CONSUL KAZMIRCZAK

Porto Alegre  
2023

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

PAULA CONSUL KAZMIRCZAK

**ENCAPSULAMENTO DE COMPOSTOS NATURAIS EM SÍLICAS  
HÍBRIDAS: APLICAÇÃO NA DETECÇÃO DE AMÔNIA**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a  
obtenção do grau de Mestre em Química

Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos  
Orientador

Porto Alegre, Julho/2023

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Dr. João Henrique Z. dos Santos pelos incontáveis ensinamentos e metodologia de trabalho; por todo incentivo que me deu ao longo desse trabalho, além da paciência e disposição em ajudar e resolver todos os problemas que surgiram.

Ao Dr. Carlos Wolf, pelo incentivo e pelos diversos ensinamentos.

Aos Professores do IQ por toda a atenção recebida, especialmente ao Dr. Tales Daitx, Dr. Douglas Gamba, Dr. Daniel Weibel, Dr. Anderson Schwanke, Dr. Claudio Radtke, que dispuseram de seu tempo para me ensinar e apresentar caminhos para solução de questões que surgiram.

Aos Professores e Técnicos dos Laboratórios que permitiram que eu utilizasse os equipamentos analíticos, e àqueles que se esforçaram para efetuar em tempo hábil as análises que precisei.

A todos os colegas de laboratório, que sempre demonstraram disposição e alegria em ajudar, me ensinar e colaborar em tudo que precisei. Gostaria, inclusive, de fazer um agradecimento especial ao Alan da Silva, Matheus Cichero, Dra. Cristiane dos Santos, Dr. Cesar Heck, Gabriel Caixinhas, e Wesley Escouto.

Aos meus queridos amigos e familiares pelo apoio, carinho, incentivos e compreensão durante essa etapa.

## RESUMO

Sensores colorimétricos capazes de detectar vapor de amônia configuram uma importante ferramenta para o monitoramento das condições de alimentos com elevados teores proteicos. Diversos extratos naturais têm sido investigados para essa finalidade, entretanto, a baixa solubilidade, estabilidade, ou elevada interação com o filme polimérico podem limitar seu emprego. No presente estudo, o processo sol-gel empregando fluoreto de amônio como catalisador foi investigado para a produção de sílicas híbridas orgânica-inorgânicas, as quais serviram de matriz para encapsulamento de curcumina e tanino. Posteriormente, os sólidos obtidos foram adicionados a blendas de biopolímeros constituídas essencialmente de alginato e álcool polivinílico, e preparadas pelo método de *casting*, visando a produção de filmes indicadores de pH. As características estruturais, morfológicas e texturais das matrizes e dos sensores foram avaliadas. Os resultados revelaram que a incorporação dos compostos naturais não afetou significativamente a estrutura da sílica, porém alterou as áreas específicas, além das bandas de máxima absorção no ultravioleta-visível em função das interações estabelecidas com o suporte inorgânico. O desempenho dos sensores ao interagir com amônia demonstrou dependência com o tipo de matriz, onde a variação na coloração dos encapsulados contendo curcumina foi de até 3,5 vezes superior ao demonstrado pelo composto livre; e praticamente igual ou inferior, no caso do tanino. Ao adicioná-los aos biopolímeros, a performance foi alterada, mas todos os filmes foram considerados satisfatórios, apesar de alguns apresentarem resposta inferior aos compostos não encapsulados, principalmente no caso do tanino. A matriz empregada na incorporação da curcumina apresentou ainda uma redução significativa no tempo de contato necessário para promover uma alteração perceptível na coloração. Os resultados apontaram a potencial aplicação em especial da curcumina encapsulada em sílica e sílica híbrida contendo grupamento metilsilano como sensores para amônia em embalagens inteligentes constituídas de polímeros hidrofílicos.

Palavras-chave: sílicas híbridas, sensores para amônia, curcumina, tanino, biopolímeros.

## ABSTRACT

Colorimetric sensors capable of detecting ammonia vapor are an important tool for monitoring the conditions of foods with high protein contents. Several natural extracts have been investigated for this purpose, however, low solubility, stability, or high interaction with the polymeric film may limit their use. In the present study, the sol-gel process using ammonium fluoride as the catalyst was investigated to produce organic-inorganic hybrid silicas, which served as a matrix for encapsulating curcumin and tannin. Subsequently, the obtained solids were added to biopolymer blends consisting essentially of alginate and polyvinyl alcohol, and prepared by the casting method, aiming at the production of pH indicator films. The structural, morphological and textural characteristics of the matrices and sensors were evaluated. The results revealed that the incorporation of natural compounds did not significantly affect the structure of the silica, but changed the specific areas, in addition to the maximum absorption bands in the ultraviolet-visible spectra, due to the interactions established with the inorganic support. The performance of the sensors when interacting with ammonia showed dependence on the type of matrix, where the variation in the color of the encapsulated containing curcumin was up to 3.5 times higher than that demonstrated by the free compound; and practically the same or lower, in the case of tannin. By adding them to the biopolymers, the performance was modified, but all the films were considered viable, although some showed a lower response to non-encapsulated compounds, mainly in the case of tannin. The matrix used in the incorporation of curcumin also showed a significant reduction in the contact time to promote a change in color. The results pointed to the potential application in particular of curcumin encapsulated in silica and hybrid silica containing methylsilane group as ammonia sensors in smart packaging made of hydrophilic polymers.

Keywords: hybrid silica, ammonia sensors, curcumin, tannin, biopolymers.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Estrutura química da curcumina.....	11
<b>Figura 2.</b> Estrutura dos taninos hidrolisáveis (A) galotanino 2- <i>O</i> -digaloi-1,3,4,6-tetra- <i>O</i> -galoi- $\beta$ -D-glicopirano- <i>s</i> ; (B) elagitanino tellimagradin II. Adaptado de <sup>50</sup> . .....	15
<b>Figura 3.</b> Representação estrutural de um tanino condensado. Adaptado de <sup>51</sup> . .....	16
<b>Figura 4.</b> Espectros de FTIR-ATR da sílica e sílicas híbridas produzidas pelo método sol-gel, com ampliação da região entre 1250 cm <sup>-1</sup> a 1750 cm <sup>-1</sup> . .....	36
<b>Figura 5.</b> Representação dos arranjos cíclicos predominantes das unidades estruturais tetraédricas SiO <sub>4</sub> presentes nas sílicas <sup>74</sup> .....	38
<b>Figura 6.</b> Deconvolução e identificação das bandas na região de 1300 cm <sup>-1</sup> a 850 cm <sup>-1</sup> dos espectros de FTIR-ATR para as amostras (A) C <sub>0</sub> ; (B) C <sub>1</sub> ; (C) C <sub>8</sub> ; (D) C <sub>18</sub> ; e (E) Aptes. ....	39
<b>Figura 7.</b> Espécies trifuncionais, T <sup><i>i</i></sup> , e tetrafuncionais, Q <sup><i>i</i></sup> , de silício, onde o índice <i>i</i> corresponde à reticulação das moléculas. Adaptado de <sup>76</sup> . ....	41
<b>Figura 8.</b> Espectros de RMN <sup>29</sup> Si das sílicas, apresentando a deconvolução dos picos. ....	42
<b>Figura 9.</b> Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> das amostras de sílica e sílicas híbridas.....	45
<b>Figura 10.</b> Distribuição de tamanho dos poros, determinado pelo método BJH. .....	47
<b>Figura 11.</b> Micrografias das sílicas C <sub>0</sub> (A) e C <sub>18</sub> (B).....	48
<b>Figura 12.</b> Espectros de infravermelho da curcumina livre e encapsulada em sílica (C <sub>0</sub> _C), obtidos em pastilha de KBr.....	50

<b>Figura 13.</b> Espectros de infravermelho do tanino livre e encapsulado em sílica (C <sub>0</sub> _T), obtidos em pastilha de KBr. ....	51
<b>Figura 14.</b> Espectros de RMN <sup>29</sup> Si dos sensores encapsulados em sílica, apresentando a deconvolução dos picos. ....	57
<b>Figura 15.</b> Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> dos sensores de curcumina (A) e tanino (B) encapsulados em sílica e sílicas híbridas. ....	59
<b>Figura 16.</b> Distribuição de tamanho de poros dos sensores contendo curcumina e tanino, em comparação às respectivas matrizes. ....	61
<b>Figura 17.</b> Micrografias obtidas por microscopia confocal dos sensores de curcumina (A a E) e tanino (F a J) encapsulados em matriz de sílica C <sub>0</sub> , C <sub>1</sub> , C <sub>8</sub> , C <sub>18</sub> e Aptes, respectivamente.....	63
<b>Figura 18.</b> Espectros de UV-DRS mostrando as regiões de absorção máxima dos compostos livres e seus respectivos encapsulados nas matrizes de sílica. ....	64
<b>Figura 19.</b> Coordenadas de cor a* e b* dos compostos antes e após contato com NH <sub>3</sub> por 5 minutos. ....	66
<b>Figura 20.</b> Avaliação da resposta (t=0) e reversibilidade (t=24h e t=48h) dos sensores contendo curcumina após contato com amônia por 5 minutos. ....	67
<b>Figura 21.</b> Avaliação da resposta (t=0) e reversibilidade (t=24h e t=48h) dos sensores contendo tanino após contato com amônia por 5 minutos. ....	68
<b>Figura 22.</b> Espectros de FTIR-ATR dos filmes (A) F.B; (B) F.C <sub>0</sub> ; (C) F.C; (D) F.C <sub>0</sub> _C; (E) F.T; e (F) F.C <sub>0</sub> _T.....	70
<b>Figura 23.</b> Micrografias obtidas por microscopia confocal de varredura a laser registradas para as superfícies inferiores (A) e (C) e superiores (B) e (D) dos filmes F.C <sub>0</sub> _C e F.C <sub>0</sub> _T, respectivamente.....	71

<b>Figura 24.</b> Espectros de transmitância dos filmes “branco” e “controle” em comparação aos que possuem o sensor encapsulado. ....	73
<b>Figura 25.</b> Variação na coloração dos filmes após interação com amônia, e avaliação da reversibilidade. ....	75
<b>Figura 26.</b> Espectros de UV-DRS dos filmes de alginato e PVA contendo curcumina protonada e desprotonada. ....	76

## LISTA DE ESQUEMAS

<b>Esquema 1.</b> Ilustração das principais funções e empregos das embalagens <i>smart</i> . Adaptado de <sup>2</sup> .....	1
<b>Esquema 2.</b> Representação da síntese sol-gel do TMOS via catálise ácida e básica. Adaptado de <sup>62</sup> .....	21
<b>Esquema 3.</b> Mecanismo das reações de (A) hidrólise e (B) condensação do TMOS catalisadas pelo íon fluoreto <sup>62</sup> .....	22
<b>Esquema 4.</b> Procedimento empregado no encapsulamento dos compostos naturais em matriz de sílica híbrida.....	28
<b>Esquema 5.</b> Método de preparo dos filmes indicadores.....	29

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Biopolímeros comumente avaliados em embalagens <i>smart</i> . ....	7
<b>Tabela 2.</b> Avaliação da curcumina em embalagens ativas e inteligentes. ....	13
<b>Tabela 3.</b> Avaliação de taninos em embalagens ativas e inteligentes. ....	17
<b>Tabela 4.</b> Atribuição das frequências vibracionais no infravermelho. ....	38
<b>Tabela 5.</b> Principais resultados obtidos a partir da deconvolução das bandas na região de 1300 cm <sup>-1</sup> a 850 cm <sup>-1</sup> . ....	40
<b>Tabela 6.</b> Identificação das espécies de silício presentes nos espectros de RMN <sup>29</sup> Si das amostras de sílica e sílicas híbridas. ....	43
<b>Tabela 7.</b> Análise quantitativa do espectro de RMN <sup>29</sup> Si. ....	44
<b>Tabela 8.</b> Área específica e porosidade dos materiais. ....	46
<b>Tabela 9.</b> Tamanho médio das partículas, determinado pela técnica de DLS. ....	47
<b>Tabela 10.</b> Identificação das principais bandas vibracionais no infravermelho da curcumina e tanino livres. ....	52
<b>Tabela 11.</b> Posição das bandas vibracionais verificadas nos sensores, e seus deslocamentos em relação à curcumina livre. ....	53
<b>Tabela 12.</b> Posição das bandas vibracionais verificadas nos sensores, e seus deslocamentos em relação ao tanino livre. ....	53
<b>Tabela 13.</b> Avaliação do efetivo encapsulamento dos compostos no interior das redes de sílica. ....	54
<b>Tabela 14.</b> Principais resultados obtidos a partir da deconvolução das bandas dos sensores na região de 1300 cm <sup>-1</sup> a 850 cm <sup>-1</sup> , e suas variações em relação às matrizes. ....	56

<b>Tabela 15.</b> Análise dos espectros de RMN $^{29}\text{Si}$ dos sensores em matriz de sílica. ....	57
<b>Tabela 16.</b> Área específica e porosidade dos sensores. ....	59
<b>Tabela 17.</b> Tamanho médio de partículas dos sensores. ....	62
<b>Tabela 18.</b> Medidas de transmitância dos filmes, determinadas a 600 nm.....	72
<b>Tabela 19.</b> Ensaio mecânico dos filmes.....	74

## **SÍMBOLOS E ABREVIATURAS**

ATR – Espectroscopia por reflexão total atenuada

BET – Brunauer-Emmett-Teller

BJH – Barrett-Joiner-Halenda

CIE – Comissão Internacional de Iluminação

CMM – Centro de Microscopia e Microanálise

DLS – Espalhamento dinâmico de luz

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier

PVA – Álcool polivinílico

RMN – Ressonância magnética nuclear

SEM – Microscopia eletrônica de varredura

TEOS – Tetraetoxisilano

TMOS – Tetrametoxisilano

UV-DRS – Espectroscopia no ultravioleta-visível por refletância difusa

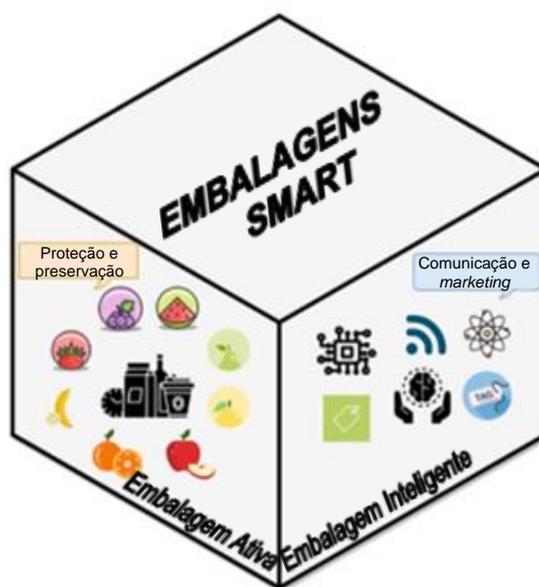
# SUMÁRIO

1	Introdução .....	1
2	Revisão bibliográfica .....	3
2.1	<i>Embalagens ativas e inteligentes</i> .....	3
2.1.1	Mecanismo de ação das embalagens smart .....	4
2.1.2	Biopolímeros e as embalagens smart.....	5
2.1.3	Compostos naturais empregados.....	10
2.1.3.1	Curcumina .....	11
2.1.3.2	Taninos .....	14
2.1.4	Técnicas de preparo .....	18
2.2	<i>Processo Sol-Gel</i> .....	19
3	Objetivos .....	25
3.1	<i>Objetivo geral</i> .....	25
3.2	<i>Objetivos específicos</i> .....	25
4	Parte Experimental .....	26
4.1	<i>Materiais</i> .....	26
4.2	<i>Síntese de sílica híbrida</i> .....	26
4.3	<i>Encapsulamento dos compostos naturais em sílica híbrida</i> .....	27
4.4	<i>Preparo do filme indicador</i> .....	28
4.5	<i>Caracterização das sílicas híbridas</i> .....	30
4.5.1	Caracterização estrutural .....	30
4.5.1.1	Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	30
4.5.1.2	Ressonância magnética nuclear de <sup>29</sup> Si (RMN <sup>29</sup> Si) .....	31

4.5.2	Caracterização morfológica.....	31
4.5.2.1	Espalhamento dinâmico de luz (DLS) .....	31
4.5.2.2	Microscopia eletrônica de varredura (SEM).....	31
4.5.3	Caracterização textural .....	31
4.5.3.1	Porosimetria de Nitrogênio .....	31
4.6	<i>Caracterização dos sensores</i> .....	32
4.6.1	Caracterização estrutural .....	32
4.6.1.1	Espectroscopia no ultravioleta-visível por refletância difusa (UV-DRS) .....	32
4.6.2	Caracterização Morfológica.....	32
4.6.2.1	Microscopia confocal de varredura a laser .....	32
4.6.3	Avaliação da reposta dos sensores frente a vapores alcalinos .....	33
4.7	<i>Caracterização dos filmes indicadores</i> .....	33
4.7.1	Transparência .....	34
4.7.2	Resistência à tração.....	34
4.7.3	Avaliação do desempenho dos filmes indicadores .....	34
5	<b>Resultados e discussão</b> .....	35
5.1	<i>Caracterização das sílicas híbridas</i> .....	35
5.2	<i>Caracterização dos sensores</i> .....	49
5.3	<i>Avaliação da performance dos sensores</i> .....	65
5.4	<i>Avaliação dos filmes indicadores</i> .....	69
6	<b>Conclusão</b> .....	78
7	<b>Referências bibliográficas</b> .....	80

# 1 Introdução

Embalagens *smart* desenvolvidas para produtos frescos ou *in natura* constituem uma tecnologia emergente que visa à redução de resíduos e preservação da saúde e segurança dos consumidores <sup>1</sup>. Elas podem ser classificadas em inteligentes e/ou ativas, as quais permitem, respectivamente, monitorar e comunicar as condições dos produtos embalados, além de minimizar o risco de degradação destes, conforme ilustrado no Esquema 1.



**Esquema 1.** Ilustração das principais funções e empregos das embalagens *smart*. Adaptado de <sup>2</sup>.

No caso específico das embalagens inteligentes, estima-se que a indústria expanda o mercado global atual em 2,4 vezes, alcançando US\$ 56,0 bilhões até 2033. Esse crescimento é atribuído à necessidade por embalagens ditas mais amigáveis aos usuários e também em função da busca por produtos de melhor qualidade <sup>3</sup>.

Pigmentos indicadores são a unidade básica de sensores colorimétricos, tendo o emprego de extratos naturais ganhado destaque nas publicações por oferecerem inúmeras vantagens sobre os sintéticos, como abundância da fonte e baixa toxicidade, podendo apresentar ainda atividades antimicrobiana e antioxidante.

Nesse contexto, a produção de sensores para amônia constituídos por curcumina e tanino encapsulados em sílica e sílicas híbridas foi investigada, visando aplicação em embalagens inteligentes, produzidas a partir dos biopolímeros alginato de sódio e álcool polivinílico.

A presente dissertação encontra-se estruturada em seis capítulos. Após essa Introdução, o capítulo relativo à Revisão Bibliográfica traz uma conceituação e exemplos acerca dos seguintes temas: embalagens ativas e inteligentes; polímeros naturais e biodegradáveis; emprego de extratos naturais; e processo sol-gel para produção de sílicas híbridas. No capítulo seguinte são informados os objetivos desse trabalho. As metodologias de síntese e caracterização empregadas são detalhadas na Parte Experimental; enquanto o capítulo Resultados e Discussão destina-se a analisar e interpretar as propriedades estruturais, morfológicas e texturais das sílicas híbridas obtidas, bem como as alterações provocadas ao encapsular curcumina e tanino a essas matrizes, além da avaliação da performance dos sensores e de filmes de biopolímeros produzidos. Finalmente, no capítulo 6 são apresentadas as principais conclusões obtidas nesse trabalho.

## 2 Revisão bibliográfica

Na presente seção serão discutidos os conceitos e importância das embalagens *smart* para a indústria alimentícia, citando os compostos naturais com potencial aplicação nessa área, com destaque para a curcumina e o tanino. Também serão apresentadas as principais técnicas de preparo de filmes ativos e inteligentes, tendo como foco principal o método sol-gel para encapsulamento dos compostos empregados como sensores e adicionados posteriormente às embalagens, diferenciando suas principais rotas e características.

### 2.1 Embalagens ativas e inteligentes

O monitoramento da qualidade e segurança dos alimentos é de fundamental importância durante toda a cadeia produtiva. Aliado a isso, as exigências dos consumidores que buscam cada vez mais por alimentos minimamente processados, com baixo teor de conservantes e de maior valor nutricional, tem levado os pesquisadores a buscarem soluções a essa demanda crescente <sup>4</sup>.

Nesse contexto, as embalagens conhecidas como *smart* desempenham um importante papel, pois vão além da função primária das embalagens tradicionais, as quais funcionam apenas como barreira protetora contra processos de degradação provocados pelo meio externo <sup>5</sup>.

Embalagens *smart* englobam os conceitos de embalagens inteligentes e ativas <sup>6</sup>. A primeira diz respeito à capacidade de detectar, registrar, rastrear e comunicar as condições ao qual o produto foi submetido, monitorando, assim, a integridade do mesmo <sup>7</sup>; já a segunda transmite a ideia de resposta frente a alguma alteração sofrida, controlando, por exemplo, o crescimento bacteriano, umidade e oxidação, sendo capaz de prolongar a validade dos produtos <sup>5</sup>.

Além disso, o termo *smart* também traz consigo a noção de sustentabilidade, buscando, por exemplo, o emprego de biopolímeros nas embalagens <sup>6</sup>.

Embora promissoras, as embalagens *smart* ainda não são amplamente comercializadas devido principalmente ao custo associado à produção <sup>8</sup>. Entretanto, estima-se que ocupará uma fração considerável de toda a produção da indústria de embalagens no futuro <sup>9</sup>.

### *2.1.1 Mecanismo de ação das embalagens smart*

Os componentes presentes nessas embalagens podem ser classificados em três tipos, a saber <sup>10</sup>:

- i. Indicadores: têm a função de monitorar e comunicar as condições do produto, inferindo seu status, ou seja, são substâncias capazes de interagir com o alimento fornecendo uma informação visual acerca da integridade deste;
- ii. Sensores: são aqueles que, além de comunicar, podem oferecer uma resposta contrária à variação sofrida pelo alimento. Diferentemente dos indicadores, os sensores detectam diretamente um agente patógeno ou toxina produzida, além de substâncias alergênicas provenientes de várias fontes de alimentos, sendo, portanto, mais específico que o anterior;
- iii. Sistemas de identificação por radiofrequência: possibilitam a rastreabilidade dos produtos de maneira automática e em tempo real, melhorando a eficácia da gestão sobre a cadeia de suprimentos.

Essa classificação, entretanto, não é sempre respeitada, e os termos indicadores e sensores acabam sendo utilizados de forma intercambiável por diversos autores <sup>9,11,12</sup>.

No que tange especificamente às embalagens inteligentes, o mecanismo de ação dos compostos incorporadas às embalagens, sejam eles químicos ou biológicos, os classificam em quatro grupos: indicadores de tempo-temperatura registram o histórico de variação de temperatura do produto durante transporte e armazenamento através de alterações irreversíveis sofridas pelos precursores presentes na embalagem; indicadores de frescor dos alimentos

informam se houve alguma alteração metabólica, detectando substâncias liberadas durante o processo de degradação, como gás carbônico, sulfetos, etanol, compostos nitrogenados, entre outros; alterações na composição gasosa no interior da embalagem podem ser detectadas por indicadores de vazamento; já a alteração no pH dos alimentos embalados podem ser evidenciados com a adição de substâncias indicadoras de pH <sup>13</sup>.

No caso das embalagens ativas, os mecanismos de ação também são diversos, sendo principalmente empregados como agentes antioxidantes para retardar a oxidação de lipídios; e como agentes antimicrobianos, capazes de prevenir o crescimento de patógenos, como vírus, bactérias e fungos, tipicamente presentes em produtos agrícolas *in natura* <sup>14</sup>.

### 2.1.2 *Biopolímeros e as embalagens smart*

Materiais compostáveis e provenientes de fontes abundantes e renováveis têm sido investigados como alternativa ao uso de polímeros convencionais, tais como polietileno e polipropileno, os quais são apontados como grandes geradores de resíduos devido à sua lenta degradação, impactando negativamente na saúde e no meio ambiente <sup>15</sup>.

Polímeros naturais e/ou biodegradáveis, também chamados de biopolímeros, são exemplos desses importantes materiais. Sua capacidade de produção, embora ainda baixa, representando em 2021 apenas 1,5% da produção mundial de polímeros <sup>16</sup>, tem previsão de crescimento significativo de aproximadamente 2,2 milhões de toneladas em 2022 para 6,3 milhões de toneladas em 2027. Suas aplicações abrangem diversos segmentos, como embalagens, produtos eletrônicos, automotivos, têxteis, entre outros, sendo o setor de embalagens responsável pela maior fatia de mercado, absorvendo 48% da produção de biopolímeros <sup>17</sup>.

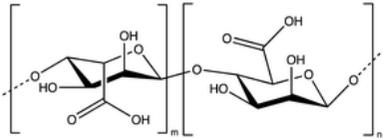
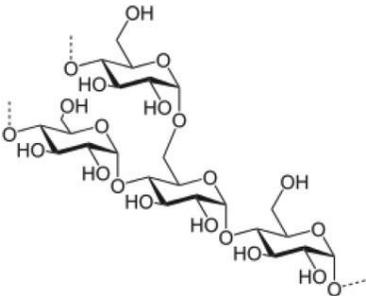
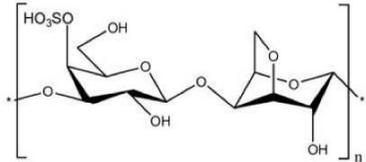
Algumas considerações devem ser levadas em conta para garantir a viabilidade econômica: disponibilidade da fonte, energia necessária para o processo, quantidade de água, solventes ou produtos químicos empregados na extração ou síntese desse material, possibilidade de escalabilidade para

produção industrial, etc. Além disso, os biopolímeros precisam apresentar propriedades iguais ou superiores às embalagens tradicionais. Isso significa que deverão alcançar parâmetros mínimos desejados, tais como resistência térmica, física e mecânica, bem como propriedades ópticas, de barreira e antibacterianas a fim de assegurar a proteção dos produtos, e prolongar a vida de prateleira <sup>18</sup>.

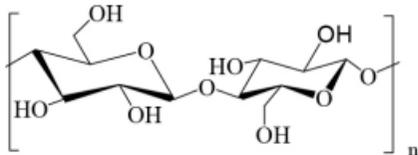
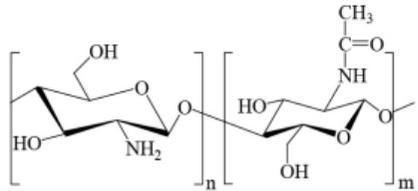
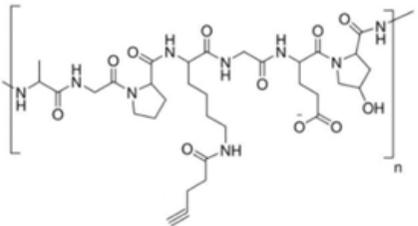
Para quase todos os materiais poliméricos tradicionais, existem alternativas de biopolímeros que podem ser empregadas, com aplicações correspondentes <sup>17</sup>. Quando as propriedades necessárias não são satisfeitas, diversas tecnologias podem ser empregadas, como por exemplo a adição de carga à matriz, como nanopartículas de sílica; efetuar modificação química do biopolímero; incorporar íons ou moléculas para promover a formação de ligações cruzadas nos filmes; produzir blendas com outros polímeros, entre outras <sup>19</sup>.

Alguns biopolímeros têm se destacado no desenvolvimento de embalagens para alimentos. A Tabela 1 apresenta polímeros biodegradáveis com características promissoras para produção de embalagens ativas e inteligentes.

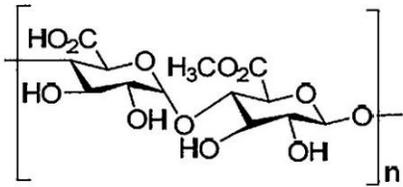
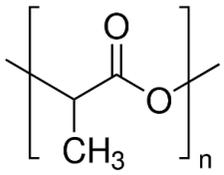
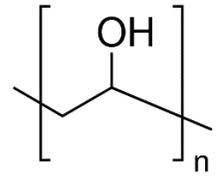
**Tabela 1.** Biopolímeros comumente avaliados em embalagens *smart*.

Biopolímero	Estrutura	Principais fontes	Propriedades	Referências
Alginato	 <p>The diagram shows the repeating unit of alginate, a linear polysaccharide. It consists of two pyranose rings linked by a 1,3-glycosidic bond. The left ring is a 3,6-anhydro-L-galactose unit, and the right ring is a D-glucuronic acid unit. The units are enclosed in brackets with subscript 'n'. Dotted lines indicate the continuation of the polymer chain.</p>	<p>Extraído de algas marinhas marrons da classe Phaeophyceae;</p> <p>Produzido por bactérias do gênero <i>Azotobacter</i> e <i>Pseudomonas</i>.</p>	<p>Elevada resistência à tração;</p> <p>Atividade antimicrobiana;</p> <p>Solubilidade dependente do pH e força iônica do meio.</p>	20,21
Amido	 <p>The diagram illustrates the structure of amylose, a linear polysaccharide composed of D-glucopyranose units. The units are linked together by alpha-1,4-glycosidic bonds. Dotted lines at the ends of the chain indicate its polymeric nature.</p>	<p>Extraído de resíduos agroindustriais (cereais, raízes e tubérculos).</p>	<p>Baixa resistência mecânica;</p> <p>Opacidade;</p> <p>Efetiva permeabilidade a gases;</p> <p>Sensível à umidade.</p>	22
$\kappa$ -Carragena	 <p>The diagram shows the repeating unit of kappa-carrageenan, a sulfated linear polysaccharide. It features a 3,6-anhydro-L-galactose unit linked to a D-glucuronic acid unit via a 1,3-glycosidic bond. A sulfate group (-SO<sub>3</sub>H) is attached to the 2-position of the galactose ring. The unit is enclosed in brackets with subscript 'n'. Dotted lines indicate the polymer chain continuation.</p>	<p>Extraído de algas marinhas vermelhas da classe Rhodophyceae.</p>	<p>Atividade antioxidante;</p> <p>Solúvel em água (&gt;80°C);</p> <p>Baixa resistência mecânica.</p>	23

**Tabela 1.** Continuação.

Biopolímero	Estrutura	Principais fontes	Propriedades	Referências
Celulose		Extração da madeira e resíduos agroindustriais (cascas de frutas).	Propriedade de barreira (umidade, gases, lipídios); Boas propriedades térmica e mecânica; Baixa atividade antimicrobiana e antioxidante.	24
Quitosana		Obtida por meio da hidrólise alcalina (N-desacetilação) da quitina, presente nas cascas de camarão e outros crustáceos. Também pode ser encontrada na parede celular de alguns fungos.	Baixa resistência mecânica; Solúvel em solução aquosa (pH<6,0); Atividade antimicrobiana.	18,25
Gelatina		Extraído do colágeno de tecido animal.	Boas propriedades antioxidante e antimicrobiana; Baixa resistência mecânica	26

**Tabela 1.** Continuação.

Biopolímero	Estrutura	Principais fontes	Propriedades	Referências
Pectina		Extraído de resíduos agroindustriais (casca de frutas cítricas).	Instável termicamente; Solúvel em água; Atividade antimicrobiana.	27,28
Poli(ácido láctico) / PLA		Polimerização do ácido láctico, produzido através da fermentação de resíduos agroindustriais (bagaço da cana de açúcar, tubérculos e outros).	Boa transparência; Fácil processabilidade; Boas propriedades mecânicas; Elevada rigidez.	29
Álcool Polivinílico / PVA		Polimerização do acetato de vinila parcialmente hidrolisado. <sup>1</sup>	Solúvel em água; Propriedade de barreira (O <sub>2</sub> ); Elevada resistência mecânica; Boa resistência química; Baixa estabilidade térmica.	30,31

<sup>1</sup> Acetato de vinila de base biológica é produzido pela adição oxidativa de ácido acético de base biológica (AcOH) ao etileno, em um reator de leito contínuo contendo catalisador bimetálico PdAu, suportado em sílica e promovido por acetato de potássio <sup>32</sup>.

Conforme se pode observar a partir da Tabela 1, os biopolímeros podem ser obtidos diretamente pela extração de fontes naturais, muitas vezes utilizando biomassa; ou serem sintetizados a partir de monômeros provenientes de fontes renováveis, ou até mesmo à base de petróleo, devendo, nesse caso, ser biodegradável para ser classificado nessa categoria.

Polissacarídeos, como alginato, amido,  $\kappa$ -carragena, celulose, quitosana e pectina; além das proteínas, como a gelatina, são exemplos de biopolímeros extraídos de fontes renováveis. Possuem certo grau de hidrofiliabilidade e cristalinidade, o que pode dificultar a processabilidade, podendo ainda apresentar desvantagens no emprego como embalagens para alimentos com alto teor de umidade. Por outro lado, costumam apresentar boa barreira para transporte de gases, sendo essa uma das suas vantagens <sup>33</sup>.

PLA e PVA são polímeros sintéticos, biodegradáveis e biocompatíveis. Suas propriedades mecânicas, resistência química e segurança permitem seu emprego em embalagens para a indústria alimentícia e são bons candidatos para formação de blendas com outros biopolímeros <sup>18,30</sup>.

### 2.1.3 Compostos naturais empregados

Conforme citado anteriormente, o mecanismo de ação das embalagens *smart* estabelece a necessidade de incorporação de compostos capazes de interagir com o alimento, seus metabólitos, ou algum agente patógeno presente, os quais podem ser sintéticos ou provenientes de fontes naturais.

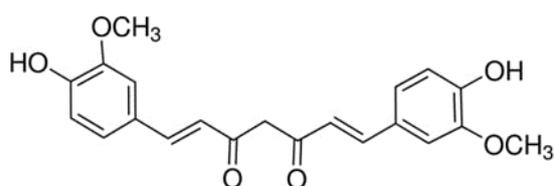
Baixa toxicidade, fácil preparo, disponibilidade e fonte renovável <sup>34</sup> são algumas das vantagens de se incorporar compostos naturais a embalagens, sendo uma alternativa bastante viável aos sintéticos. Entretanto, apesar de naturais, alguns compostos apresentam efeitos toxicológicos indesejáveis e devem ser bem avaliados antes de seu uso, pois sabe-se que o fenômeno de migração da embalagem para o alimento pode ser observado, trazendo consequências negativas para a saúde <sup>35</sup>.

Inúmeros extratos naturais têm sido empregados como sensores ou indicadores, destacando-se as antocianinas, betalaínas, carotenoides, taninos e curcumina <sup>36</sup>, além de diversos compostos presentes em óleos essenciais, como o aldeído cinâmico, principal constituinte do óleo essencial de canela, e os monoterpenos aromáticos carvacrol e timol, extraídos de diversas plantas <sup>5</sup>. Eles possuem propósitos variados, podendo responder a alterações no pH do meio, atuar como agente antimicrobiano ou antioxidante, limitar perda de umidade ou bloquear trocas gasosa, entre outros.

No presente trabalho, focaremos as discussões na curcumina e no tanino.

### 2.1.3.1 Curcumina

O principal composto extraído dos rizomas da *Curcuma longa*, ou açafrão-da-terra, é o pigmento fenólico [(E,E)-1,7-bis(4-hidroxi-3-metoxifenil)-1,6-heptadieno-3,5-diona] conhecido popularmente como curcumina (Figura 1). Suas aplicações são diversas, podendo ser empregada como tempero para alimentos, corante para cosméticos, além de ser amplamente estudada no tratamento de diversas doenças devido a sua ação antioxidante, anti-inflamatória, antimicrobiana, antitumoral, entre outras <sup>37,38</sup>.



**Figura 1.** Estrutura química da curcumina.

Apesar da vasta potencialidade de aplicações, a curcumina apresenta algumas desvantagens que limitam seu uso, como a baixa solubilidade em água em pH ácido ou neutro, elevada taxa de decomposição em meios alcalinos, e fotodegradação em solventes orgânicos <sup>39</sup>.

Vanilina, ácido ferúlico, feruloilmetano, *trans*-6-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2,4-dioxo-5-hexenal, e biciclopentadiona são seus principais produtos de

degradação, os quais levam à perda da coloração amarelo-alaranjado do composto original <sup>40-42</sup>.

Muitos esforços têm sido relatados na literatura a fim de se garantir a estabilidade e aumentar a biodisponibilidade da curcumina, permitindo seu uso tanto na área medicinal quanto para aditivos de alimentos e suplementos. A exemplo tem-se o encapsulamento em lipossomas e quitosana <sup>37</sup>, a coordenação com macromoléculas, como gelatina e ciclodextrinas <sup>39</sup>, além do encapsulamento em matrizes inorgânicas, como nanopartículas de sílica mesoporosa, as quais previnem a lixiviação e protegem contra a degradação <sup>43</sup>.

Recentemente, as potencialidades da curcumina passaram a ser investigadas na área de embalagens ativas e inteligentes <sup>36</sup>. As propriedades antibacterianas e antifúngicas de uma blenda de curcumina e quitosana foram analisadas por Liu et al. <sup>44</sup>, os quais relataram atividade da curcumina contra *Staphylococcus aureus* e *Rhizoctonia solani*, respectivamente. Liu e colaboradores <sup>45</sup> prepararam um filme de κ-carragena contendo curcumina e o empregaram como indicador colorimétrico para o monitoramento da degradação de carne de porco e camarão. Eles observaram ainda uma melhora nas propriedades de barreira e aumento da estabilidade térmica do filme. A propriedade halocrômica<sup>2</sup> da curcumina também foi avaliada por Zhai et al. <sup>46</sup> ao incorporá-la em polietileno de baixa densidade, utilizando a técnica de extrusão. O filme obtido apresentou sensibilidade à amônia mesmo quando submetido a variações na umidade relativa. A fim de se verificar as potencialidades em uma embalagem ativa e inteligente, um filme compósito de

---

<sup>2</sup> Halocromismo refere-se à mudança na coloração que ocorre com a adição de ácido (ou base, ou um sal) a uma solução de um composto. Uma reação química (por exemplo, a formação de íons) transforma um composto incolor em um colorido <sup>88</sup>.

pectina contendo curcumina e nanopartículas de enxofre foi preparado por Ezati e Rhim <sup>47</sup>. Seus resultados demonstraram atividade antimicrobiana contra *Escherichia coli* e *Listeria monocytogenes*, além de apresentar elevada atividade antioxidante e sensibilidade a vapores alcalinos liberados durante a degradação de uma amostra de camarão. A atividade antioxidante da curcumina também foi relatada ao adicioná-la a uma blenda de poli(ácido láctico) e poli(propileno carbonato) <sup>48</sup>. A Tabela 2 ilustra os trabalhos citados e traz algumas informações relevantes, como concentração da curcumina nos filmes e resultados obtidos pelos pesquisadores.

**Tabela 2.** Avaliação da curcumina em embalagens ativas e inteligentes.

Matriz polimérica	Concentração da curcumina	Propriedade investigada	Resultados obtidos	Referência
Quitossana	1% m/m	Atividade antibacteriana e antifúngica	Zona de inibição para amostra controle e filme contendo curcumina: <i>S. aureus</i> : 10 e 12 mm; <i>R. solani</i> : 10 e 20,8 mm, respectivamente.	44
κ-Carragena	3% m/m	Monitoramento do frescor de alimentos	Variação na coloração - de amarelo para vermelho – ao expor os filmes a vapores alcalinos.	45
Poliétileno de baixa densidade	1% m/m	Monitoramento do frescor de alimentos	Variação na coloração - de amarelo para marrom claro – ao expor os filmes a vapores de amônia.	46

**Tabela 2.** Continuação.

Matriz polimérica	Concentração da curcumina	Propriedade investigada	Resultados obtidos	Referência
Pectina, contendo nanopartículas de enxofre	1% m/m	Atividade antibacteriana	Redução na contagem de colônias, após 12h: <i>E. coli</i> : 3 log UFC/mL; <i>L. monocytogenes</i> : 1,7 log UFC/mL.	47
		Atividade antioxidante	Redução de 73,0% e 95,2% dos radicais DPPH* e ABTS**, respectivamente.	
		Monitoramento do frescor de alimentos	Variação na coloração - de amarelo para laranja – ao expor os filmes a vapores alcalinos.	
Poli(ácido láctico) e Poli(propileno carbonato)	2% m/m	Atividade antioxidante Monitoramento do frescor de alimentos	Redução de 49,3% dos radicais DPPH*. Variação na coloração - de amarelo para laranja – ao expor os filmes a vapores de amônia.	48

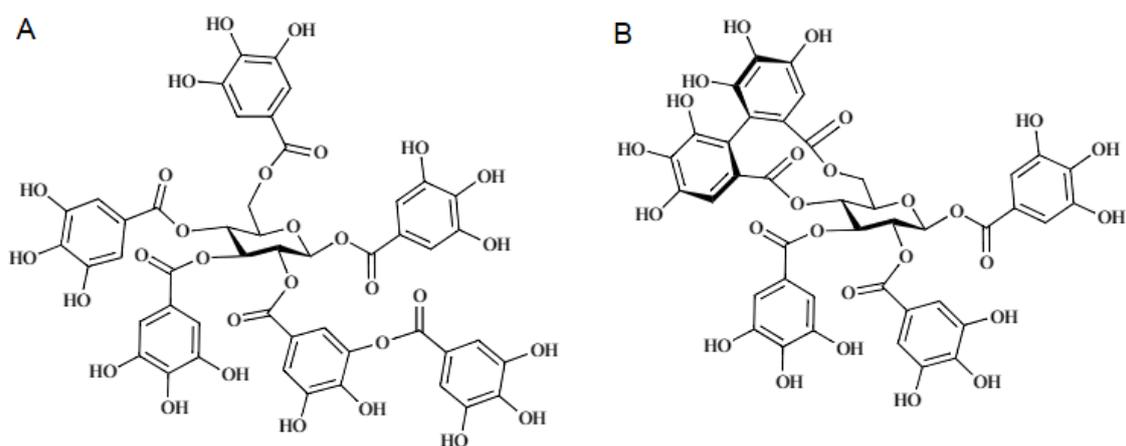
\* DPPH [radical 2,2-difenil-1-picril-hidrazil]; \*\* ABTS [ácido 3-etilbenzotiazolinona-6-sulfônico].

### 2.1.3.2 Taninos

Assim como a curcumina, os taninos também apresentam atividade biológica. Devido a suas propriedades antioxidante, antimicrobiana e anti-inflamatória, são investigados no tratamento contra o câncer, doenças neurodegenerativas, como o Alzheimer, entre outras <sup>49</sup>.

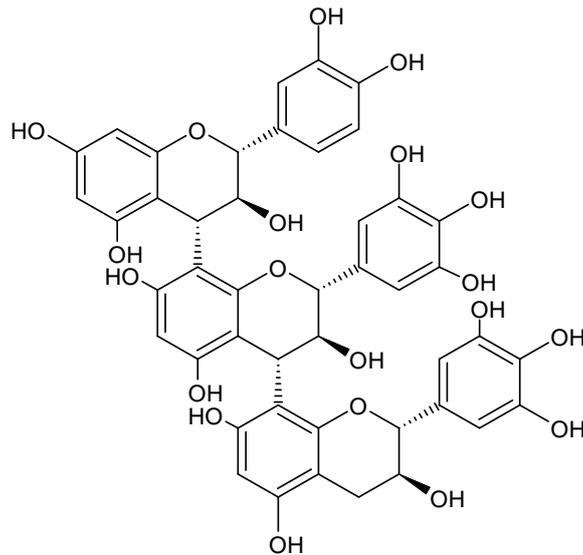
Os taninos são polifenóis hidrossolúveis presentes em frutas, vegetais, cereais e sementes. Possuem massa molar variando tipicamente entre 500 Da a 3000 Da e são classificados em hidrolisáveis ou condensados, de acordo com a sua estrutura <sup>50</sup>:

- i. Taninos hidrolisáveis possuem um núcleo central formado por D-glicose ou outro poliol esterificado com ácido gálico ou ácido elágico, sendo comumente chamados de galotaninos e elagitaninos, respectivamente (Figura 2). Sua classificação se dá em função das ligações éster facilmente hidrolisáveis em meio ácido ou em elevadas temperaturas, formando ácidos fenólicos.



**Figura 2.** Estrutura dos taninos hidrolisáveis (A) galotanino 2-O-digaloil-1,3,4,6-tetra-O-galoil-β-D-glicopiranoze; (B) elagitanino tellimagradin II. Adaptado de <sup>50</sup>.

- ii. Taninos condensados são derivados da oligomerização de unidades flavonóides (Figura 3), tais como epicatequina, epigalocatequina e fisetinidol <sup>51</sup>.



**Figura 3.** Representação estrutural de um tanino condensado. Adaptado de <sup>51</sup>.

A estabilidade dos taninos é dependendo das condições do meio, como pH e temperatura. Entretanto, esses compostos geralmente possuem uma estabilidade relativamente alta, podendo inclusive ser utilizados para aumentar a estabilidade de outros pigmentos, como as antocianinas <sup>52</sup>.

Recentemente as propriedades dos taninos, principalmente aquelas relativas à atividade biológica, têm sido exploradas para confecção de embalagens *smart* <sup>53</sup>. Interações entre taninos condensados e proteínas foram investigadas por Han, Yu e Wang <sup>54</sup> ao produzirem filmes à base de proteína de soja. Seus resultados indicaram a formação de ligações cruzadas, ou reticulações, entre os componentes do filme, levando a um aumento na resistência à tração e redução na flexibilidade. A propriedade ativa dos filmes foi evidenciada pela excelente capacidade de captura de radicais DPPH (2,2-difenil-1-picril-hidrazil). Características semelhantes foram encontradas em filmes produzidos a partir de quitosana e metilcelulose, os quais interagem com o tanino através de ligações de hidrogênio e interações hidrofóbicas, resultando em maior opacidade e rigidez. As propriedades de barreira e capacidade antioxidante foram influenciadas pelo método de preparo dos filmes, onde uma maior disponibilidade dos taninos na superfície levou a resultados mais relevantes. Os pesquisadores observaram ainda inibição no crescimento de *Listeria innocua* e *Escherichia coli* <sup>55</sup>.

Os taninos também foram empregados como indicadores colorimétricos para monitoramento do pH, com potencial aplicação em embalagens inteligentes. A exemplo tem-se o trabalho desenvolvido por Etxabide e colaboradores <sup>56</sup>, os quais incorporaram taninos extraídos tanto da casca, quanto da semente de uva em filmes de gelatina, e observaram que somente o primeiro apresentou variação na coloração ao se alterar o pH do meio, em função das maiores interações estabelecidas entre a gelatina e o composto fenólico extraído da semente, impedindo sua interação com vapores alcalinos.

A Tabela 3 resume as observações indicadas anteriormente, e informa ainda a concentração dos taninos nos filmes e os resultados mais importantes para aplicação em embalagens *smart*.

**Tabela 3.** Avaliação de taninos em embalagens ativas e inteligentes.

Matriz polimérica	Fonte e Concentração dos taninos	Propriedade investigada	Resultados obtidos	Referência
Proteína de soja	Extração da casca de pinheiro. 2, 5 e 8% m/m.	Atividade antioxidante	Redução de 15% a 34% dos radicais DPPH*.	54
Quitosana e Metilcelulose	Extração da casca de uva branca, vermelha e carvalho; 10% m/m.	Atividade antioxidante Atividade antibacteriana	EC <sub>50</sub> ** : 14 – 139 g de tanino/mol de DPPH*. Redução na contagem de colônias, após 10 dias: <i>L. innocua</i> : 1 - 6 log UFC/mL; <i>E. coli</i> : 1 - 4 log UFC/mL.	55

**Tabela 3.** Continuação.

Matriz polimérica	Fonte e Concentração dos taninos	Propriedade investigada	Resultados obtidos	Referência
Gelatina	Extração da casca e semente de uva; 0,5% a 22% m/m.	Atividade antioxidante Monitoramento do frescor de alimentos	Redução de 2% a 20% dos radicais DPPH*. Variação significativa na coloração ao expor os filmes contendo tanino da casca da uva a vapores de amônia.	56

\* DPPH [radical 2,2-difenil-1-picril-hidrazil]; \*\* EC<sub>50</sub>: Quantidade de tanino necessário para reduzir em 50% a concentração inicial do radical.

Os exemplos citados deixam evidentes as potencialidades para aplicação de taninos – assim como da curcumina – em embalagens ativas e inteligentes.

#### 2.1.4 Técnicas de preparo

Existem diversas formas para preparo de filmes com aplicação em embalagens *smart*. O método mais simples e comumente empregado é o de incorporação direta do indicador ou componente ativo a uma matriz polimérica. Para isso, tanto a técnica de extrusão, quanto o método de *casting* podem ser utilizados. A primeira se mostra bastante útil quando polímeros termoplásticos e compostos estáveis termicamente são selecionados, podendo ser conduzido em escala industrial; já o segundo é próprio para escala de laboratório e se faz a partir de uma solução filmogênica na qual se adiciona o composto de interesse, e posteriormente efetua-se a secagem do solvente em condições controladas de temperatura, sendo adequado para substâncias termolábeis, entretanto necessita que essas sejam solúveis no mesmo solvente da solução filmogênica <sup>35</sup>.

O processo sol-gel apresenta-se como alternativa quando o corante ou composto ativo apresenta baixa estabilidade térmica ou quando este não pode ser solubilizado no solvente da solução filmogênica. Com essa técnica é

possível encapsular a substância de interesse em uma matriz inorgânica de elevada porosidade. As interações químicas estabelecidas promovem um aumento na estabilidade térmica e fotoquímica, além de evitar a lixiviação dos materiais no interior dos poros <sup>57</sup>.

Por se tratar do método empregado nesse trabalho, o processo sol-gel será melhor detalhado posteriormente.

Outras técnicas adequadas para o preparo de filmes *smart* são através da absorção, *electrospinning* e impressora 3D as quais estão bem descritas na literatura <sup>35</sup>.

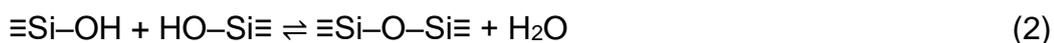
## 2.2 Processo Sol-Gel

A síntese sol-gel pode ser empregada para incorporação de compostos indicadores ou sensores a uma matriz inerte, visando a produção de embalagens *smart*.

Descrito como um processo de polimerização inorgânica conduzido em condições reacionais brandas, o processo sol-gel envolve a transição de uma suspensão coloidal de partículas sólidas ou precursores da reação, com diâmetros entre 1 a 1000 nm em um solvente adequado (sol) para uma fase sólida contínua, formada por uma rede porosa, rígida e interconectada, envolvendo a fase líquida (gel) <sup>58,59</sup>.

O método sol-gel é frequentemente empregado para produção de materiais à base de sílica, embora possa ser utilizado para diversas fases inorgânicas <sup>59</sup>.

A síntese geralmente é conduzida em presença de água, caracterizando, assim, a rota de policondensação hidrolítica, na qual se observam reações simultâneas ou sequenciais de hidrólise e condensação dos precursores moleculares, tipicamente alcóxidos de silício,  $\text{Si}(\text{OR})_4$ , como tetraetoxisilano (TEOS) ou tetrametoxisilano (TMOS), com liberação de água ou uma molécula de álcool (Equações 1 – 3) <sup>60</sup>.

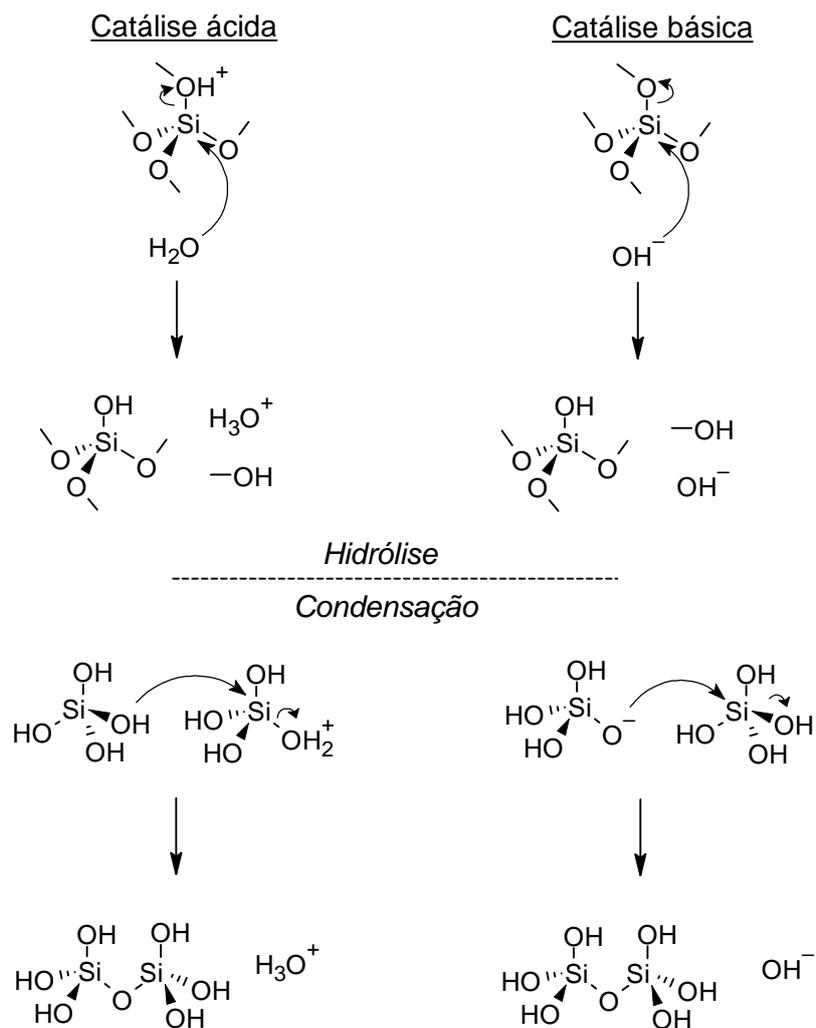


A baixa polaridade da ligação siloxano faz com que as reações sejam cineticamente desfavoráveis em meio neutro. Entretanto, é possível aumentar as taxas de hidrólise e condensação com adição de um catalisador adequado<sup>60</sup>.

Utilizando um catalisador ácido, tipicamente HCl aquoso, ocorre inicialmente a protonação do grupamento silanol, ou siloxano, ficando o átomo de silício suscetível ao ataque nucleofílico por uma molécula de água, levando à hidrólise; ou por um grupo silanol, promovendo, nesse caso, a condensação da rede. A substituição ocorre preferencialmente nas extremidades da cadeia dos oligômeros, formando, portanto, uma rede polimérica linear<sup>61</sup>.

O processo sol-gel também pode ser conduzido em meio alcalino, empregando-se, por exemplo, NaOH ou NH<sub>4</sub>OH. O mecanismo se torna um pouco diferente: primeiro tem-se o ataque nucleofílico no átomo de silício por uma hidroxila ou um íon  $\equiv\text{Si-O}^-$ , previamente desprotonado em função das condições do meio reacional, configurando as reações de hidrólise e condensação, respectivamente. Nesse caso, a condensação dos grupos silanóis ocorrerá preferencialmente no centro da cadeia de oligômeros, levando à formação de partículas esféricas menores, possuindo uma rede densa e ramificada<sup>61</sup>.

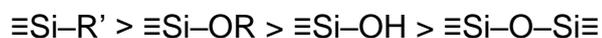
O Esquema 2 apresenta os mecanismos simplificados das reações em meio ácido e alcalino.



**Esquema 2.** Representação da síntese sol-gel do TMOS via catálise ácida e básica. Adaptado de <sup>62</sup>.

A explicação para as diferenças estruturais na rede tridimensional determinadas pelo catalisador reside na melhor estabilização dos intermediários e estados de transição das reações, o que ocorre devido ao efeito indutivo provocado pelo substituinte ao átomo de silício. Para catálise ácida, o estado de transição é estabilizado por substituintes doadores de elétrons. Já na catálise básica, o intermediário negativamente carregado será preferencialmente estabilizado por grupamentos retiradores de elétrons <sup>63</sup>.

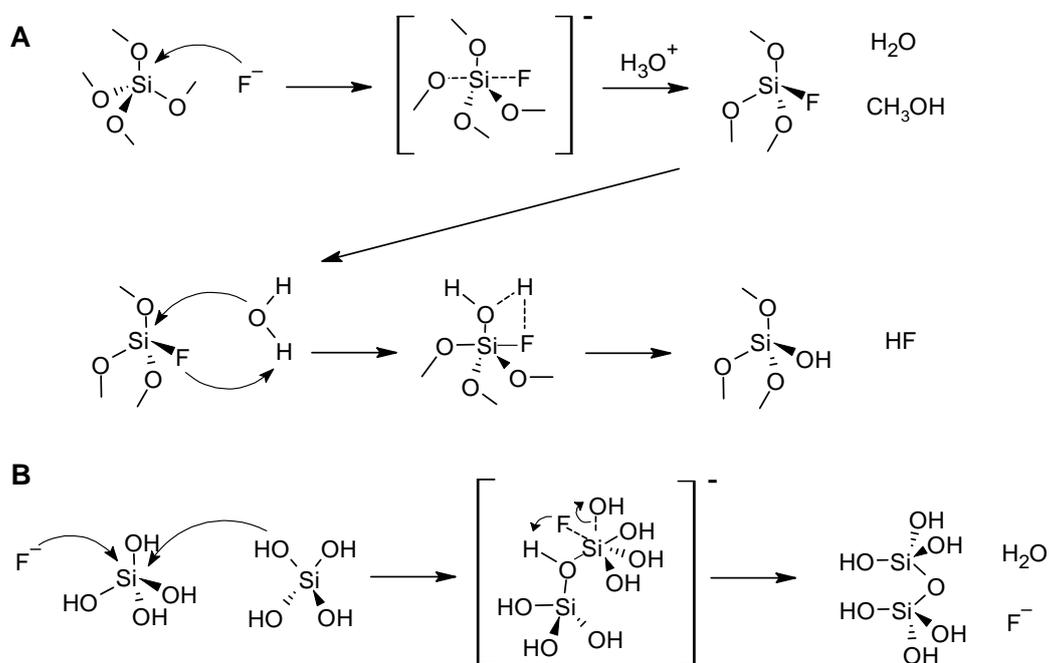
Sabe-se que a densidade eletrônica no átomo de silício decresce na seguinte ordem:



onde  $\equiv\text{Si-R}'$  representa um organoalcóxido silano, empregado na produção de sílicas híbridas. Assim, as taxas das reações de hidrólise e condensação aumentam na mesma ordem da densidade eletrônica para a catálise ácida, e em ordem inversa para a básica <sup>63</sup>.

Além das rotas citadas, há também a possibilidade de conduzir a síntese empregando o íon fluoreto como catalisador. Embora suas condições sejam bem menos exploradas na literatura, possui a grande vantagem de aumentar a velocidade de reação em comparação com as outras rotas <sup>64</sup>.

As reações seguem o mecanismo do tipo  $\text{S}_{\text{N}}2$ , onde o íon  $\text{F}^-$  age como nucleófilo, atacando o alcóxido de silício, com subsequente liberação de água ou álcool, quando em meio ácido. A espécie gerada se torna bastante suscetível ao ataque nucleofílico por uma molécula de água em função do efeito indutivo fortemente retirador do fluoreto, levando a um estado de transição pentacoordenado. A reação de hidrólise se completa após a regeneração do catalisador (Esquema 3A). Já a reação de condensação passa por um estado de transição hexacoordenado (Esquema 3B) <sup>62</sup>.



**Esquema 3.** Mecanismo das reações de (A) hidrólise e (B) condensação do TMOS catalisadas pelo íon fluoreto <sup>62</sup>.

Diversos fatores podem ainda influenciar as propriedades finais do material sólido, como concentração dos reagentes, temperatura da reação, tipo de solvente, pH, método de secagem, entre outros <sup>63</sup>.

Outra grande vantagem do método sol-gel é a possibilidade de produção de materiais híbridos contendo porções orgânicas e inorgânicas na estrutura formada. Para isso, duas metodologias podem ser empregadas: a primeira é alcançada pela simples dissolução de moléculas orgânicas na solução do precursor da polimerização. Após a gelificação, a fração orgânica estará envolta ou encapsulada pela rede inorgânica, e a interação entre elas se dará apenas por interações intermoleculares. Já a segunda ocorre com a formação de ligações covalentes entre ambos, e é geralmente obtida com o emprego de organoalcoxisilanos,  $R'Si(OR)_3$ , visto que a ligação Si-C não sofrerá hidrólise <sup>63</sup>.

Materiais híbridos possuem diversas vantagens, sendo empregado principalmente com os propósitos de proteção e liberação controlada do material encapsulado, bem como a introdução de propriedades mecânicas, físicas e funcionais <sup>65</sup>.

*Em suma, embalagens ativas e inteligentes têm sido frequentemente investigadas, visando principalmente o emprego de biopolímeros e compostos naturais. Entretanto, problemas relacionados à degradação destes, ou elevada interação com a matriz, podem reduzir suas atividades, restringindo, portanto, seu emprego como indicadores ou sensores. Diante disso, o encapsulamento em matriz inorgânica, como a sílica, e posterior incorporação à matriz polimérica surge como uma proposta para contornar esses desafios. Assim, alguns questionamentos surgiram: será que sílicas híbridas possuem alguma vantagem para encapsulamento de compostos orgânicos, como curcumina e tanino, objetivando o emprego como sensores? Seria viável o emprego do processo sol-gel utilizando íon fluoreto como catalisador? Quais propriedades seriam observadas nos sólidos obtidos? A produção de filmes de biopolímeros contendo esses materiais permitiria sua interação com vapores alcalinos, simulando a degradação de um alimento?*

*Diante desses questionamentos, surge a questão de pesquisa: qual o papel/efeito de características estruturais, texturais e morfológicas, decorrentes da natureza da matriz e do processo de encapsulamento de sensores colorimétricos em sua performance frente a potenciais aplicações no design de embalagens smart?*

### **3 Objetivos**

#### **3.1 Objetivo geral**

Investigar as potencialidades e limitações de utilização de pigmentos naturais, tais como curcumina e tanino, no desenvolvimento de sensores colorimétricos para detecção de amônia, encapsulados em matriz de sílica, e dispersos em filmes poliméricos.

#### **3.2 Objetivos específicos**

- Avaliar viabilidade da síntese sol-gel empregando catalisador fluoreto de amônio na produção de sílica e sílicas híbridas;

- Correlacionar procedimento de encapsulamento (ou rota de encapsulamento), empregando sílicas híbridas ou não, e as características estruturais, morfológicas, elementares e texturais dos sensores resultantes.

- Avaliar o efeito da natureza do filme polimérico natural na dispersão dos sistemas encapsulados em sílica e em sílica híbrida.

- Avaliar a capacidade de resposta dos sensores e dos filmes produzidos frente ao desenvolvimento de vapor alcalino.

## 4 Parte Experimental

Sílicas híbridas foram sintetizadas pelo método sol-gel, empregando rota básica com catalisador fluoreto de amônio, e posteriormente, a rota foi empregada para o encapsulamento de curcumina e tanino nessas matrizes. Por fim, filmes compósitos à base de alginato de sódio e álcool polivinílico foram produzidos com adição das amostras de sílica produzidas.

Nessa seção são apresentados os materiais utilizados e as técnicas empregadas na caracterização e avaliação da performance dos materiais obtidos.

### 4.1 Materiais

Água deionizada; álcool polivinílico (79,5%, Impex); alginato de sódio (Sigma-Aldrich); 3-aminopropiltriethoxisilano (98%, Sigma-Aldrich); cloreto de cálcio p.a. (Dinâmica); curcumina comercial de *Cúrcuma longa* ( $\geq 65\%$ , Sigma-Aldrich), etanol p.a. (95%, Nuclear); fluoreto de amônio ( $\geq 98\%$ , Sigma-Aldrich); glicerol p.a. (Anidrol); hidróxido de amônio p.a. (28 – 30%  $\text{NH}_3$ , Nuclear); metiltriethoxisilano (99%, Sigma-Aldrich); nitrogênio (99,999%, White Martins); octadeciltrimethoxisilano (90%, Sigma-Aldrich); octiltriethoxisilano ( $\geq 96\%$ , Dow Corning); tanino comercial de *Acacia mearnsii* (Tanac S.A.); tetraethoxisilano ( $\geq 98\%$ , Sigma-Aldrich).

### 4.2 Síntese de sílica híbrida

A síntese das sílicas híbridas foi baseada no método sol-gel adaptado da literatura <sup>66</sup>, utilizando-se hidróxido de amônio e fluoreto de amônio como catalisadores da reação. Para isso, preparou-se uma solução estoque do catalisador, dissolvendo-se 1,852 g de  $\text{NH}_4\text{F}$  em 100 mL de água deionizada, seguida da adição de 22,78 mL (20,50 g) de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , a qual foi reservada em frasco de vidro âmbar para uso posterior.

A rota empregada envolveu a solubilização sob agitação magnética de 18,5 mmol de TEOS e 2,1 mmol de um composto organoalcoxissilano em 10,0 mL de etanol; e posterior adição de solução contendo os catalisadores,

preparada a partir de 6,363 mL de água deionizada, 10,0 mL de etanol e 337  $\mu$ L da solução estoque do catalisador, mantendo-se essa mistura sob agitação até completa gelificação do sistema. Esse processo foi conduzido em frasco aberto à temperatura ambiente, permanecendo nessas condições por até 3 dias. Ao final desse período, as amostras foram levadas à estufa a 50°C por 48 horas, trituradas em gral de ágata e acondicionadas em dessecador.

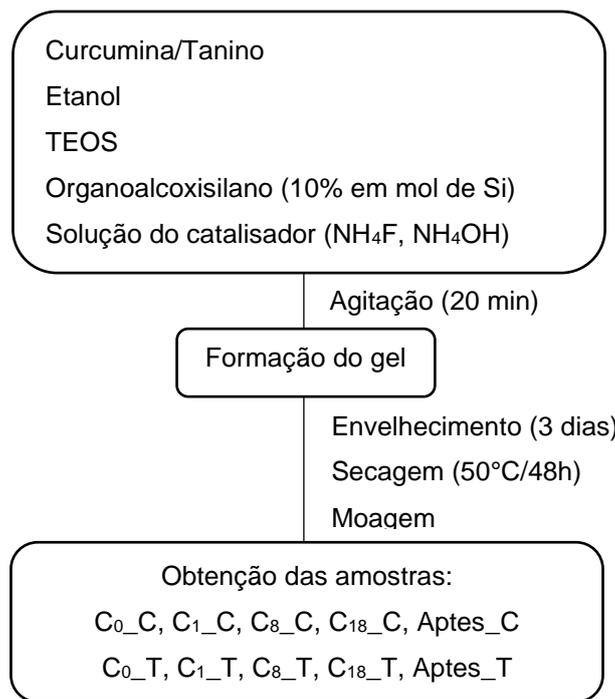
Os organoalcoxisilanos selecionados para estudo serviram de base para identificação das amostras híbridas, as quais estão indicadas entre parênteses conforme segue: metiltrietoxissilano (C<sub>1</sub>), octiltrietoxissilano (C<sub>8</sub>), octadeciltrimetoxissilano (C<sub>18</sub>) e 3-aminopropiltrietoxissilano (Aptes).

No caso da sílica, identificada como C<sub>0</sub>, não houve a adição de organoalcoxisilano. Nesse caso, a síntese teve como único precursor o TEOS, sendo necessário ajustar a quantidade na síntese para 20,5 mmol do mesmo a fim de manter a proporção em termos de mol de Si adicionado.

#### **4.3 Encapsulamento dos compostos naturais em sílica híbrida**

Curcumina e tanino foram encapsulados em matriz de sílica seguindo o processo sol-gel descrito na seção anterior, tendo como única modificação a etapa inicial, onde os compostos foram dissolvidos em 10,0 mL de etanol e mantidos sob agitação magnética por 10 minutos antes da adição dos alcóxidos de silício. A adição se deu na proporção de 1% em mol de sílica (ou sílica híbrida) formada.

O procedimento de encapsulamento está ilustrado no Esquema 4 e as amostras obtidas foram identificadas seguindo o padrão das sílicas híbridas, seguidas da letra C ou T para os encapsulados com curcumina e tanino, respectivamente. Assim, a amostra C<sub>8</sub>\_C, por exemplo, corresponde à amostra contendo curcumina encapsulada em sílica híbrida produzida a partir de TEOS e octiltrietoxissilano.



**Esquema 4.** Procedimento empregado no encapsulamento dos compostos naturais em matriz de sílica híbrida.

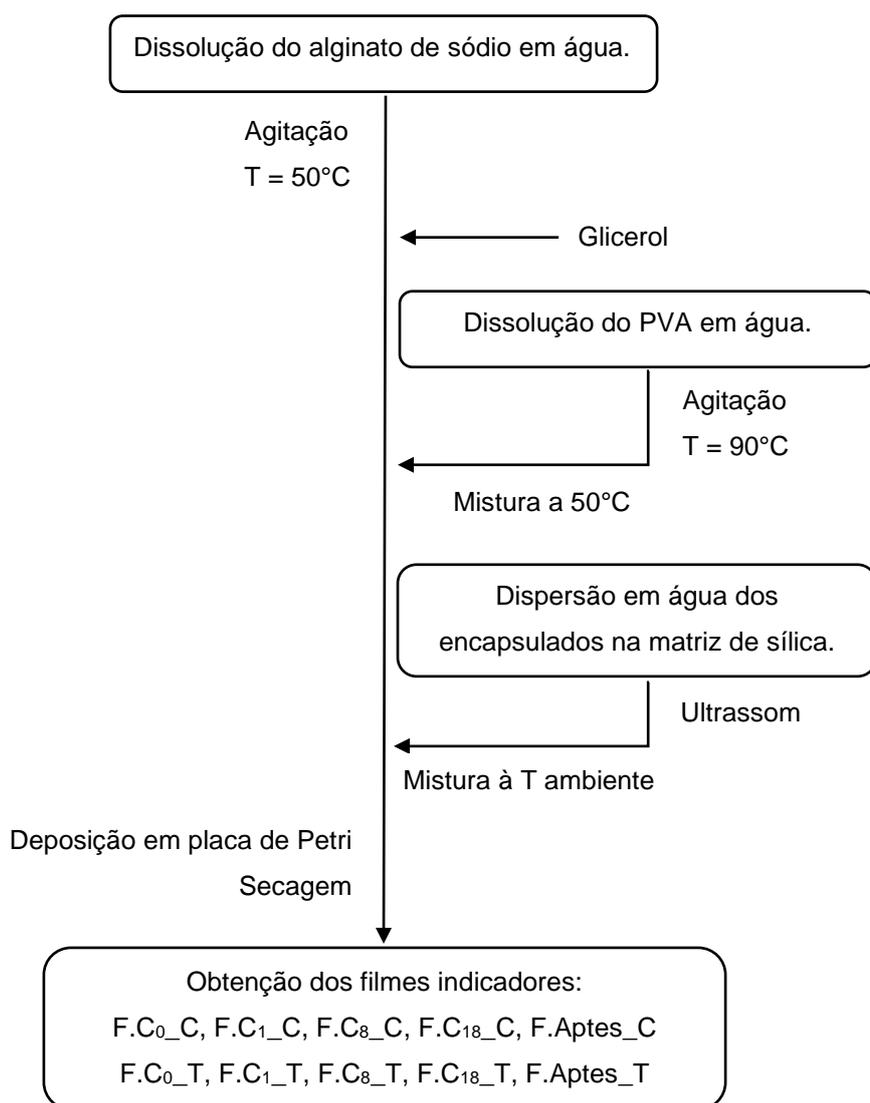
#### 4.4 Preparo do filme indicador

Os filmes indicadores foram preparados pela técnica de *casting*. As soluções filmogênicas foram preparadas em batelada, dissolvendo-se 3,00 g de alginato de sódio em 150 mL de água sob agitação constante a 50°C, seguido da adição de 1.579 µL de glicerol, mantendo-se nas mesmas condições por 30 minutos. Separadamente, 1,29 g de álcool polivinílico (PVA) foi dissolvido em 30 mL de água a 90°C, reduzindo-se a temperatura para 50°C após completa dissolução. Em seguida, as duas soluções foram misturadas e mantidas sob agitação à temperatura ambiente por mais 30 minutos e posteriormente foram retiradas alíquotas de 40 mL dessa solução.

Nesse momento, 23,8 mg de cada encapsulado em sílica previamente passado em peneira de 53 µm e disperso em 10 mL de água com auxílio do ultrassom por 30 minutos foi adicionada cuidadosamente à alíquota de 40 mL da solução filmogênica, evitando a formação de bolhas, mantendo-se sob agitação por igual período.

O reticulante cloreto de cálcio foi adicionado ao final (10 mL, 1 g/L em água), seguida de agitação, e cada solução filmogênica resultante foi depositada em placa de Petri de 8,5 cm de diâmetro e secas em estufa a 50°C por 48 horas.

As amostras resultantes foram identificadas de acordo com o material adicionado e estão indicadas no Esquema 5, o qual demonstra como os filmes foram produzidos.



**Esquema 5.** Método de preparo dos filmes indicadores.

Além dos filmes indicadores, também foram preparados o filme “branco” (F.B), o qual não contém sílica ou o composto natural; os filmes de sílica (F.C<sub>0</sub>,

F.C<sub>1</sub>, F.C<sub>8</sub>, F.C<sub>18</sub> e F.Aptes), contendo as sílicas híbridas sem material encapsulado; e os filmes “controle” (F.C e F.T), onde apenas curcumina e tanino são adicionados na mesma quantidade presente nos filmes indicadores. Assim, 18 filmes foram obtidos para análise.

#### **4.5 Caracterização das sílicas híbridas**

As sílicas híbridas foram analisadas de acordo com as características estruturais empregando as técnicas de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, utilizando o modo de transmissão, bem como a técnica de refletância difusa; e ressonância magnética nuclear em estado sólido para o <sup>29</sup>Si. A caracterização morfológica foi realizada através das técnicas de espalhamento dinâmico de luz e microscopia eletrônica de varredura. Por fim, a avaliação textural foi conduzida através do emprego da técnica de porosimetria de nitrogênio.

##### *4.5.1 Caracterização estrutural*

##### *4.5.1.1 Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)*

Os espectros de FTIR foram obtidos primeiramente em Espectrofotômetro IRPrestige-21, Shimadzu, na janela espectral de 500 a 4000 cm<sup>-1</sup>, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>, acumulando 32 espectros no modo de transmissão. As amostras foram obtidas pela técnica de peletização em pastilhador com KBr seco, em proporção de 3:1, empregando 5 t cm<sup>-2</sup> de pressão com auxílio de prensa hidráulica.

A técnica FTIR também foi avaliada em Espectrofotômetro Alpha, da Bruker, com acessório para análise por reflexão total atenuada (ATR) acoplado, onde as amostras foram depositadas em cristal de ZnSe. Os espectros foram adquiridos nas mesmas condições anteriores.

#### 4.5.1.2 *Ressonância magnética nuclear de $^{29}\text{Si}$ (RMN $^{29}\text{Si}$ )*

Os espectros de RMN foram obtidos em equipamento Agilent Technologies, modelo DD2 500/54AR, utilizando sonda de 4 mm para análise das amostras em estado sólido, a frequência de 99,3 MHz para o  $^{29}\text{Si}$ . O método da polarização cruzada e rotação segundo o ângulo mágico foi empregado para melhorar a qualidade dos espectros.

#### 4.5.2 *Caracterização morfológica*

##### 4.5.2.1 *Espalhamento dinâmico de luz (DLS)*

As distribuições de tamanho de partícula foram medidas a 25°C em equipamento Zetasizer, Nano-S90 da Malvern, após dispersão das sílicas híbridas em etanol (0,5 mg.mL<sup>-1</sup>) com auxílio de ultrassom. Os dados foram adquiridos com ângulo de espalhamento a 90°.

##### 4.5.2.2 *Microscopia eletrônica de varredura (SEM)*

Micrografias das sílicas foram adquiridas em microscópio Zeiss EVO MA10 equipado com detector de elétrons secundários, empregando filamento de tungstênio em tensão de 10 kV. As ampliações empregadas variaram de 100 a 5.000x. Para a análise, foi necessário dispor uma pequena quantidade de amostra sobre fita carbono afixada em suporte de alumínio (*stub*) e submetê-la ao processo de metalização com ouro, o qual foi realizado no Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da UFRGS.

#### 4.5.3 *Caracterização textural*

##### 4.5.3.1 *Porosimetria de Nitrogênio*

A determinação da área específica e porosimetria foi realizada em equipamento TriStar II 3020, Micromeritics. Cerca de 120 mg de cada amostra foi submetida a tratamento térmico a 120°C por 48 horas, sob vácuo de 10<sup>-2</sup> bar, previamente à aquisição das isotermas de adsorção de nitrogênio. O ensaio foi realizado a 77,15 K, e as pressões parciais de nitrogênio foram adquiridas no intervalo de 0,005 a 0,990. O método Brunauer-Emmett-Teller

(BET) foi empregado para cálculo de área específica, e a distribuição de tamanho dos poros foi determinada pelo método Barrett-Joyner-Halenda (BJH)<sup>67</sup>.

## **4.6 Caracterização dos sensores**

Algumas das técnicas empregadas na avaliação das sílicas híbridas também foram utilizadas para análise dos sensores, como FTIR, RMN <sup>29</sup>Si, DLS, SEM e porosimetria de nitrogênio, as quais serão omitidas nessa seção por terem sido conduzidas nas mesmas condições de análise anteriores. Dessa forma, somente as técnicas de espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta e visível empregando acessório para refletância difusa e microscopia confocal de varredura a laser serão abordadas.

### *4.6.1 Caracterização estrutural*

#### *4.6.1.1 Espectroscopia no ultravioleta-visível por refletância difusa (UV-DRS)*

Os compostos encapsulados em sílica e sílica híbrida foram analisados no UV utilizando acessório de refletância difusa para análise de amostras no estado sólido. O equipamento utilizado foi um Cary 100 Conc da Varian, e as análises foram conduzidas fazendo-se uma varredura na janela espectral de 200 nm a 800 nm, modo de refletância, empregando sílica (C<sub>0</sub>) para correção da linha de base. Os dados obtidos foram tratados com a função Kubelka-Munk<sup>68</sup>.

### *4.6.2 Caracterização Morfológica*

#### *4.6.2.1 Microscopia confocal de varredura a laser*

O Microscópio Confocal FV1000 foi utilizado para avaliar a dispersão dos compostos na matriz de sílica. Para os materiais encapsulados contendo curcumina, foi empregado o laser de excitação de 473 nm; e para o tanino, empregou-se o laser de 559 nm. As imagens foram adquiridas com as

amostras dispersas em óleo mineral e dispostas sobre lâmina de vidro coberta com uma lamínula.

#### 4.6.3 Avaliação da reposta dos sensores frente a vapores alcalinos

A performance dos sensores foi avaliada através da técnica de UV-DRS, em equipamento Cary 100 Conc, Varian, conforme mencionado anteriormente. Entretanto, o software utilizado foi o Cary WinUV Color, permitindo selecionar o iluminante CIE D65 (onde CIE refere-se à Comissão Internacional de Iluminação) e as coordenadas do espaço de cor CIELAB. A varredura foi realizada de 830 nm a 360 nm.

Essa avaliação foi conduzida primeiramente para as amostras expostas ao ar. Em seguida, cerca de 100 mg de cada sensor foi exposto a vapor de amônia (10 mL hidróxido de amônio, com *headspace* de 20 cm) durante 5 minutos e analisadas por UV-DRS imediatamente. As leituras foram repetidas após 24 e 48 horas para verificação da reversibilidade da cor quando mantidos em ambiente arejado.

#### 4.7 Caracterização dos filmes indicadores

Os filmes foram analisados por FTIR-ATR, nas mesmas condições das amostras de sílica, e a influência exercida por estas foi avaliada pela transparência dos mesmos na região do ultravioleta-visível, e por meio de ensaio mecânico. A distribuição dos sensores também foi analisada por microscopia confocal de varredura a laser, e a avaliação de desempenho dos filmes foi realizada com auxílio da técnica UV-DRS, de forma semelhante àquela efetuada para os sensores sólidos.

Para algumas técnicas, a análise comparativa só foi possível após verificar a espessura dos filmes produzidos, efetuando-se a média de 10 medidas de diferentes regiões com auxílio de um micrômetro digital Mitutoyo, Dial Thickness Gage 7301, com precisão de 0,01 mm.

#### *4.7.1 Transparência*

Com auxílio de um espectrofotômetro UV-Vis Cary 100, Varian, foi possível avaliar a transparência dos filmes fazendo-se primeiramente uma varredura no espectro de 200 nm a 800 nm, no modo de transmitância, a fim de se verificar possíveis interferências, e, posteriormente, adquirindo dados em triplicata a 280 nm e 600 nm para todas as amostras.

#### *4.7.2 Resistência à tração*

Corpos de prova dos filmes F.B, F.Co, F.Co\_C e F.Co\_T foram cortados e acondicionados de acordo com a ASTM D618:21, a qual determina a manutenção a  $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  e  $50\% \pm 10\%$  de umidade relativa pelo período mínimo de 40h.

O ensaio mecânico foi desempenhado em um equipamento DMA 850 da TA Instruments, a temperatura de  $20^{\circ}\text{C}$ . As medidas de tensão aplicada em função da deformação provocada nos filmes foram realizadas em triplicata na posição axial.

#### *4.7.3 Avaliação do desempenho dos filmes indicadores*

Os filmes produzidos foram deixados em contato com vapor de amônia por 1 hora e a alteração na coloração foi verificada tanto por meio de câmera filmadora SONY HDR-CX.560, quanto através da técnica UV-DRS, nas mesmas condições da avaliação realizada para o material em pó. Após a leitura, foram deixados em ambiente arejado para avaliação da reversibilidade, realizando-se medidas a cada 24 horas, até o máximo de 96 horas.

## **5 Resultados e discussão**

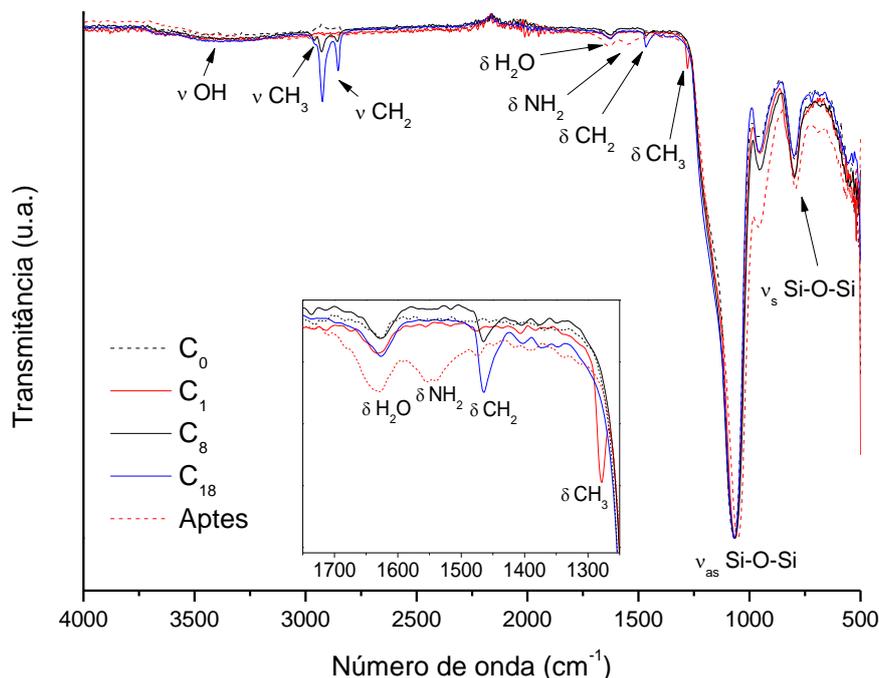
Sílicas híbridas foram inicialmente preparadas e caracterizadas, visando a confirmação da efetividade da rota empregada e avaliação das propriedades estruturais, morfológicas e texturais dos materiais obtidos. Em seguida, curcumina e tanino foram incorporados a essas matrizes com a finalidade de produção de sensores capazes de gerar uma resposta frente a alterações no pH do meio, e por fim, a potencial aplicação desses sensores em embalagens inteligentes foi verificada ao adicioná-los a filmes de biopolímeros.

### **5.1 Caracterização das sílicas híbridas**

O processo sol-gel empregando hidróxido de amônio e fluoreto de amônio como catalisadores das reações de hidrólise e condensação foi inicialmente investigado na síntese de sílicas híbridas a partir de TEOS e quatro organoalcóxissilanos: metiltrietoxissilano (C<sub>1</sub>), octiltrietoxissilano (C<sub>8</sub>), octadeciltrimetoxissilano (C<sub>18</sub>) e 3-aminopropiltrietoxissilano (Aptes).

Estrutura e natureza química foram determinadas utilizando-se a espectroscopia no infravermelho em conjunto com a ressonância magnética nuclear no estado sólido para o <sup>29</sup>Si. Aspectos texturais foram avaliados pela porosimetria de nitrogênio, e a morfologia foi estudada através das técnicas de espalhamento dinâmico de luz e microscopia eletrônica de varredura.

A Figura 4 apresenta os espectros de infravermelho adquiridos por ATR para os sólidos obtidos.



**Figura 4.** Espectros de FTIR-ATR da sílica e sílicas híbridas produzidas pelo método sol-gel, com ampliação da região entre  $1250\text{ cm}^{-1}$  a  $1750\text{ cm}^{-1}$ .

O espectro FTIR da amostra  $C_0$  permitiu identificar as principais bandas da sílica, confirmando, portanto, sua formação pela rota empregada: o estiramento da ligação O-H proveniente do grupamento silanol apresenta uma banda larga centrada em  $3400\text{ cm}^{-1}$ , entretanto essa absorção ocorre também devido às moléculas de água adsorvidas à superfície da sílica, o que pode ser comprovado pela presença da banda de deformação angular H-O-H em aproximadamente  $1630\text{ cm}^{-1}$ .

Entre  $1300\text{ cm}^{-1}$  a  $1000\text{ cm}^{-1}$  se encontra a banda de maior interesse para avaliação estrutural da sílica obtida, sendo atribuída ao estiramento assimétrico dos grupamentos siloxano ( $\nu_{as}\text{ Si-O-Si}$ ). Já o estiramento simétrico dessa ligação ( $\nu_s\text{ Si-O-Si}$ ) é observado em  $800\text{ cm}^{-1}$ .

Os grupamentos residuais Si-OH e Si-O<sup>-</sup> aparecem como resultado de defeitos estruturais e suas frequências vibracionais apresentam máximos em aproximadamente 953 cm<sup>-1</sup> e 904 cm<sup>-1</sup>, respectivamente.

O espectro para a amostra de sílica apresenta ainda uma última banda em 560 cm<sup>-1</sup> relacionada ao estiramento da ligação Si-O, acoplado à deformação angular Si-O-Si.

Para as sílicas híbridas, além das bandas citadas para a amostra C<sub>0</sub>, podem ser observadas as vibrações de ligação relacionadas ao precursor organoalcoxilano adicionado na síntese. No caso da amostra C<sub>1</sub>, a banda de deformação simétrica de metila em Si-CH<sub>3</sub> foi identificada em 1279 cm<sup>-1</sup>, enquanto a deformação *rocking* da metila e estiramento da ligação Si-C geraram sinal em 837 cm<sup>-1</sup>. Para as amostras C<sub>8</sub> e C<sub>18</sub>, as bandas identificadas aproximadamente em 1465 cm<sup>-1</sup>, 2855 cm<sup>-1</sup>, 2925 cm<sup>-1</sup> e 2960 cm<sup>-1</sup> correspondem a deformação angular de CH<sub>2</sub>, aos estiramentos simétrico e assimétrico da ligação C-H dos grupos metileno, e estiramento assimétrico de C-H de metila, respectivamente. A amostra Aptes apresentou uma banda em 1547 cm<sup>-1</sup> relativa à deformação da ligação N-H de amina. Essas bandas foram importantes para a confirmação da funcionalização da sílica, embora algumas bandas vibracionais importantes não tenham sido detectadas – como os modos vibracionais simétrico e assimétrico de NH<sub>2</sub> em 3300 cm<sup>-1</sup> e 3290 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, na sílica Aptes, bem como o estiramento assimétrico de ligação C-H (CH<sub>3</sub>) para a amostra C<sub>1</sub> – provavelmente em função da baixa sensibilidade da técnica.

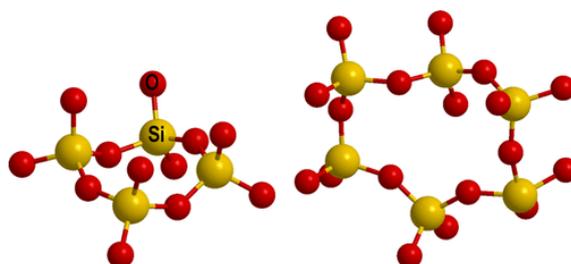
Um resumo das principais bandas observadas nos espectros de FTIR está apresentado na Tabela 4.

**Tabela 4.** Atribuição das frequências vibracionais no infravermelho.

Atribuição	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição	Frequência (cm <sup>-1</sup> )
$\nu$ O-H (H <sub>2</sub> O, SiOH)	~3400	$\delta$ CH <sub>3</sub> (Si-CH <sub>3</sub> )	1270
$\nu_{as}$ C-H (CH <sub>3</sub> )	~2960	$\nu_{as}$ Si-O-Si	1300-1000
$\nu_{as}$ C-H (CH <sub>2</sub> )	~2918	$\nu$ Si-OH e $\nu$ Si-O <sup>-</sup>	~950
$\nu_s$ C-H (CH <sub>2</sub> )	~2850	$\rho$ CH <sub>3</sub> , $\nu$ Si-C	837
$\delta$ H-O-H	~1640	$\nu_s$ Si-O-Si	800
$\delta$ H-N-H	1550-1640	$\nu$ Si-O, $\delta$ O-Si-O	560
$\delta$ H-C-H	1465		

Referências: <sup>69-73</sup>.

Conforme mencionado anteriormente, a região do espectro compreendida entre 1300 cm<sup>-1</sup> a 850 cm<sup>-1</sup> apresenta diversas bandas importantes para a caracterização estrutural das amostras, podendo o estiramento assimétrico dos grupamentos siloxano ( $\nu_{as}$  Si-O-Si) ser decomposto nos componentes longitudinais ópticos (LO<sub>4</sub> e LO<sub>6</sub>) e transversais ópticos (TO<sub>4</sub> e TO<sub>6</sub>), os quais se desdobram em dubletes devido à presença de ciclos de quatro [(SiO)<sub>4</sub>] e seis [(SiO)<sub>6</sub>] membros na rede, respectivamente, conforme representado na Figura 5.

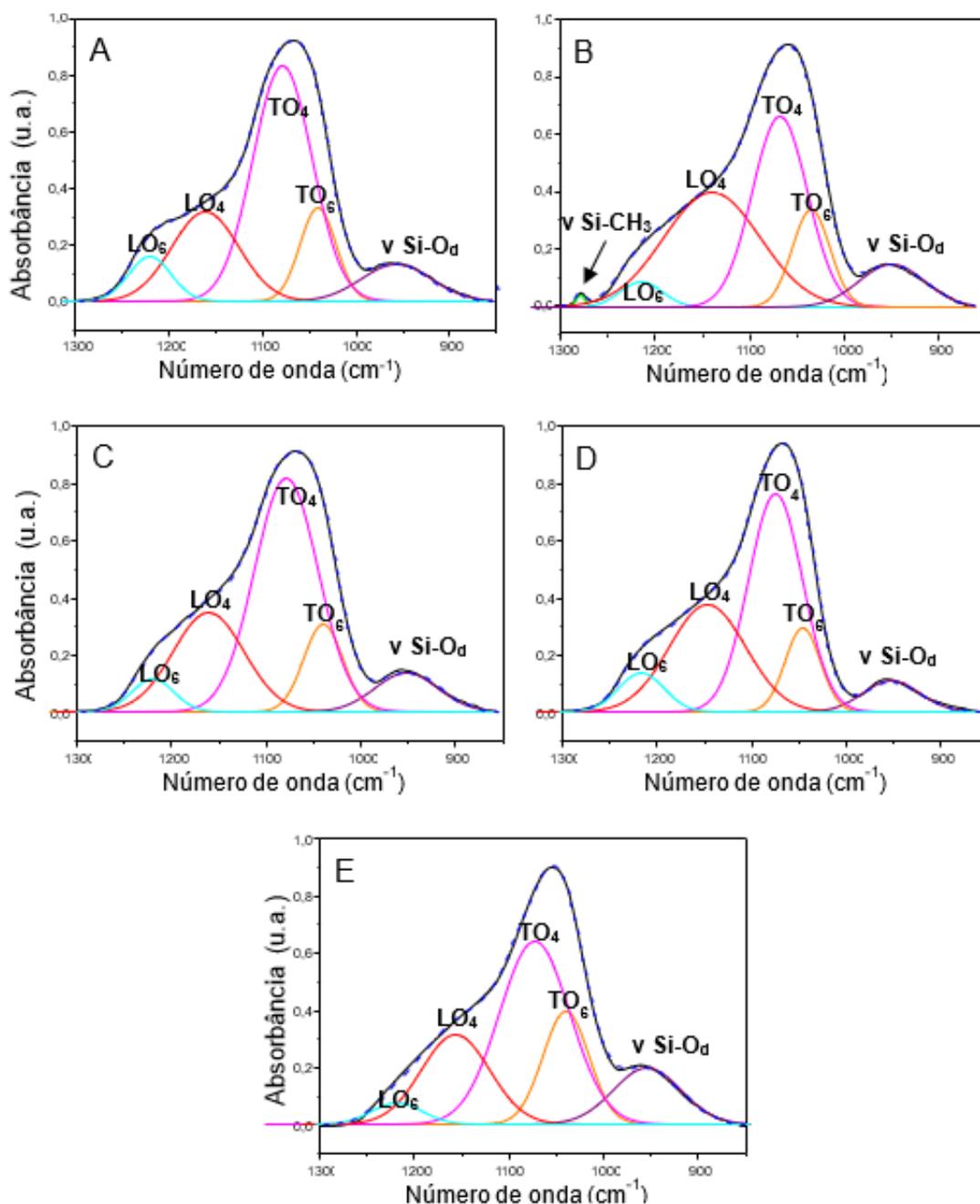


**Figura 5.** Representação dos arranjos cíclicos predominantes das unidades estruturais tetraédricas SiO<sub>4</sub> presentes nas sílicas <sup>74</sup>.

Por esse motivo, foi necessário efetuar a deconvolução das bandas, seguindo o modelo de ajuste das Gaussianas, após normalização dos espectros <sup>70</sup>. Os perfis encontrados estão apresentados na Figura 6 onde os

estiramentos ( $\text{Si-O}^-$ ) e  $\text{Si-OH}$  foram integradas como uma única banda, a qual está identificada como  $\nu \text{ Si-O}_d$ , visto que a área desta pode indicar uma medida do grau de hidrofiliicidade da amostra<sup>69</sup>, de acordo com a Equação 4.

$$\% (\text{Si} - \text{O}_d) = 100 \frac{\%A(\nu \text{ Si-O}_d)}{\%A(\nu_{as} \text{ Si-O}^- + \nu \text{ Si-O}_d)} \quad (4)$$



**Figura 6.** Deconvolução e identificação das bandas na região de 1300  $\text{cm}^{-1}$  a 850  $\text{cm}^{-1}$  dos espectros de FTIR-ATR para as amostras (A)  $\text{C}_0$ ; (B)  $\text{C}_1$ ; (C)  $\text{C}_8$ ; (D)  $\text{C}_{18}$ ; e (E) Aptes.

Os valores das integrais dos modos vibracionais longitudinais e transversais das bandas relativas ao estiramento assimétrico de siloxano possibilitam a determinação dos percentuais de arranjos cíclicos de seis e quatro membros, de acordo com as Equações 5 e 6, respectivamente. Os resultados obtidos estão listados na Tabela 5.

$$\%(SiO)_6 = 100 \frac{A(LO_6)+A(TO_6)}{A(LO_6)+A(TO_6)+A(LO_4)+A(TO_4)} \quad (5)$$

$$\%(SiO)_4 = 100 - [\%(SiO)_6] \quad (6)$$

onde A refere-se à área de cada componente da banda de  $\nu_{as}$  Si-O-Si.

**Tabela 5.** Principais resultados obtidos a partir da deconvolução das bandas na região de 1300  $cm^{-1}$  a 850  $cm^{-1}$ .

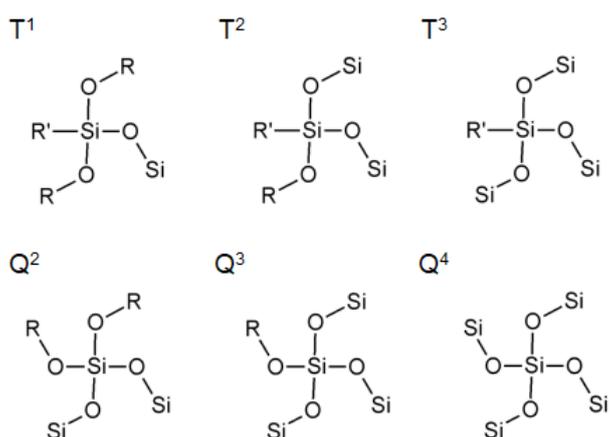
	C <sub>0</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>18</sub>	Aptes
LO <sub>6</sub> ( $cm^{-1}$ )	1224	1216	1221	1217	1216
A (u.a.)	7,4	5,8	5,4	8,0	6,3
LO <sub>4</sub> ( $cm^{-1}$ )	1162	1142	1161	1147	1155
A (u.a.)	30,5	47,1	34,2	39,3	28,4
TO <sub>4</sub> ( $cm^{-1}$ )	1078	1069	1077	1074	1073
A (u.a.)	69,5	50,7	69,7	55,1	57,7
TO <sub>6</sub> ( $cm^{-1}$ )	1042	1036	1039	1046	1038
A (u.a.)	11,9	17,3	15,2	12,2	25,3
$\nu$ Si-O <sub>d</sub> ( $cm^{-1}$ )	957	951	951	952	954
A (u.a.)	11,5	12,8	12,2	7,9	19,2
R <sup>2</sup> *	0,9997	0,9999	0,9997	0,9998	0,9996
%(SiO) <sub>6</sub>	16,2	19,1	16,6	17,6	26,8
%(SiO) <sub>4</sub>	83,8	80,9	83,4	82,4	73,2
%Si-O <sub>d</sub>	8,8	9,6	8,9	6,5	14,0

\* R<sup>2</sup>: coeficiente de determinação, obtido no ajuste das curvas nos espectros.

Os arranjos de quatro membros encontram-se em maior proporção em todas as amostras, sendo sua formação relatada como termodinamicamente favorável <sup>70</sup>. Com a adição de organoalcoxissilanos à reação, é esperado que o percentual de unidades siloxano de seis membros aumente como consequência da melhor acomodação de cadeias mais volumosas no interior da rede <sup>75</sup>. Para as amostras em estudo, a proporção desses arranjos só foi afetada de forma mais significativa na sílica híbrida Aptes. O mesmo foi observado para a relação de grupamentos responsáveis pelo aumento da hidrofiliabilidade na rede da sílica (%Si-O<sub>d</sub>), sendo essa observação atribuída à interação dos silanóis com os grupamentos amino do organosilano durante a síntese, prejudicando, assim, sua estabilidade química frente à umidade em função do aumento da proporção dos grupamentos alcoxissilano não condensados <sup>69</sup>.

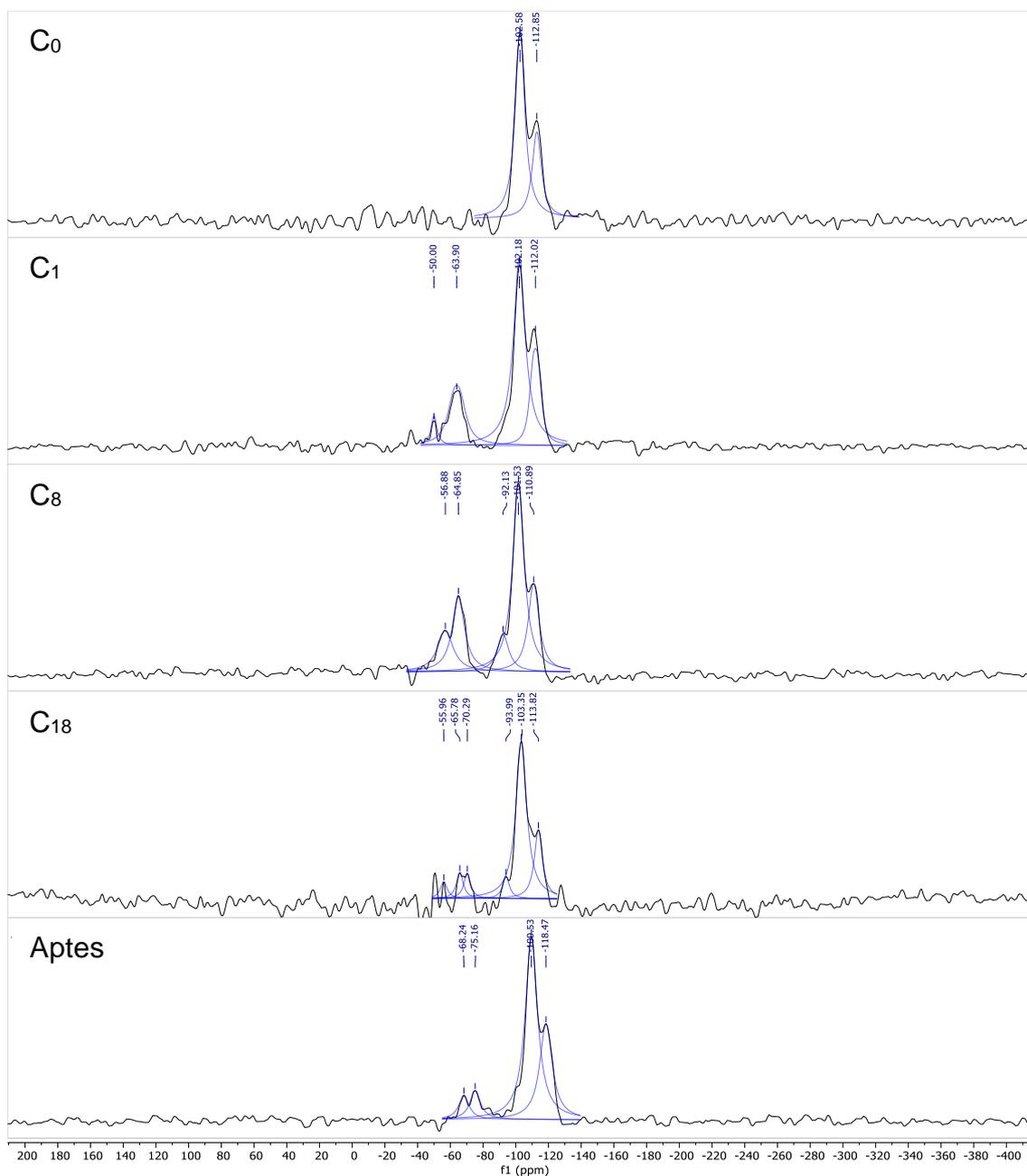
As características estruturais obtidas a partir dos espectros de FTIR foram correlacionados com os espectros de RMN <sup>29</sup>Si para melhor avaliação da síntese sol-gel empregada.

As espécies trifuncionais (T<sup>i</sup>) e tetrafuncionais (Q<sup>i</sup>) de silício geram sinais com diferentes deslocamentos químicos nos espectros de RMN, de acordo com o grau de condensação das moléculas, conforme ilustrado na Figura 7.



**Figura 7.** Espécies trifuncionais, T<sup>i</sup>, e tetrafuncionais, Q<sup>i</sup>, de silício, onde o índice *i* corresponde à reticulação das moléculas. Adaptado de <sup>76</sup>.

Os espectros correspondentes a cada amostra estão apresentados na Figura 8, a partir dos quais foi possível localizar as diferentes espécies de silício indicadas na Tabela 6.



**Figura 8.** Espectros de RMN  $^{29}\text{Si}$  das sílicas, apresentando a deconvolução dos picos.

**Tabela 6.** Identificação das espécies de silício presentes nos espectros de RMN <sup>29</sup>Si das amostras de sílica e sílicas híbridas.

Amostra	Deslocamento químico (ppm)					
	T <sup>1</sup>	T <sup>2</sup>	T <sup>3</sup>	Q <sup>2</sup>	Q <sup>3</sup>	Q <sup>4</sup>
C <sub>0</sub>	-	-	-	-	-102,6	-112,9
C <sub>1</sub>	-	-54,5	-63,3	-	-102,2	-112,0
C <sub>8</sub>	-	-56,9	-64,9	-92,1	-101,5	-110,9
C <sub>18</sub>	-56,0	-65,8	-70,3	-94,0	-103,4	-113,8
Aptes	-	-68,2	-75,2	-	-109,5	-118,5

O grau de condensação das amostras foi determinado a partir das integrais de cada pico, conforme Equações 7 – 11. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 7.

$$T_r^i = \frac{T^i}{\sum T^i} \times 100 \quad (7)$$

$$Q_r^i = \frac{Q^i}{\sum Q^i} \times 100 \quad (8)$$

$$\%D_C(T) = \frac{T_r^1 + 2T_r^2 + 3T_r^3}{3} \times 100 \quad (9)$$

$$\%D_C(Q) = \frac{Q_r^1 + 2Q_r^2 + 3Q_r^3 + 4Q_r^4}{4} \times 100 \quad (10)$$

$$T_{D_C} = \frac{1}{100} [(\%D_C(T) \times \%T^i) + (\%D_C(Q) \times \%Q^i)] \quad (11)$$

onde T<sub>r</sub><sup>i</sup> q Q<sub>r</sub><sup>i</sup> são as proporções relativas de cada espécie; D<sub>C</sub>(T), D<sub>C</sub>(Q) e T<sub>D<sub>C</sub></sub> correspondem à reticulação das espécies tri- e tetrafuncionais, além do grau de condensação total das espécies de silício, respectivamente. Os valores de %T<sup>i</sup> e %Q<sup>i</sup> presentes na Equação 11 relacionam-se às frações das espécies T e Q na amostra <sup>76</sup>.

**Tabela 7.** Análise quantitativa do espectro de RMN  $^{29}\text{Si}$ .

Amostra	Proporção (%)						$D_C(\text{T})$ (%)	$D_C(\text{Q})$ (%)	$T_{D_C}$ (%)
	T <sup>1</sup>	T <sup>2</sup>	T <sup>3</sup>	Q <sup>2</sup>	Q <sup>3</sup>	Q <sup>4</sup>			
C <sub>0</sub>	-	-	-	-	68,8	31,2	-	82,8	82,8
C <sub>1</sub>	-	5,8	17,2	-	42,9	34,1	91,5	86,1	87,3
C <sub>8</sub>	-	12,6	18,2	8,4	42,2	18,6	86,4	78,6	81,0
C <sub>18</sub>	4,1	6,2	6,1	5,4	58,9	19,3	70,7	79,2	77,8
Aptes	-	6,3	7,7	-	56,1	29,9	85,0	83,7	83,9

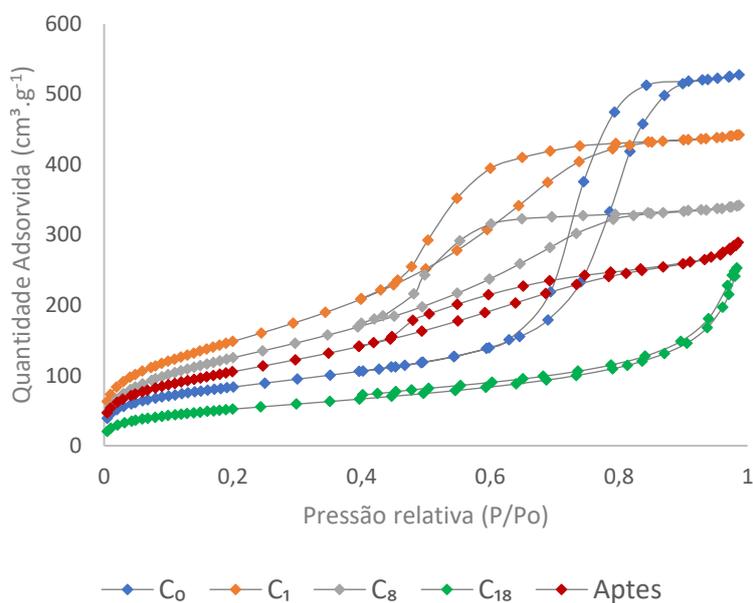
A presença das espécies trifuncionais nas sílicas híbridas confirma a manutenção da ligação covalente Si-C após a hidrólise dos alcóxissilanos. Além disso, é possível identificar uma tendência ao comparar os resultados para as amostras contendo grupos orgânicos apolares (C<sub>1</sub>, C<sub>8</sub> e C<sub>18</sub>), nos quais se observa redução na polimerização à medida que aumenta o tamanho da cadeia, como consequência do maior impedimento estérico, além de efeitos indutivos <sup>77</sup>.

Ainda em relação às três amostras citadas, as quais podem ser correlacionadas em função de suas similaridades, observou-se que o aumento da reticulação das espécies tetrafuncionais de Si é acompanhada do aumento no percentual de estruturas menos tensionadas de seis membros (SiO)<sub>6</sub>, conforme verificado na Tabela 5. Essa correlação foi descrita na literatura <sup>78</sup> e pode justificar o maior percentual desses ciclos determinado através espectro de infravermelho para a amostra C<sub>1</sub>.

Os espectros de RMN demonstraram a efetividade da rota sol-gel empregada visto que os percentuais de condensação total das redes de siloxano encontram-se entre 77% e 87%, considerando todas as amostras.

Outra importante técnica empregada na caracterização das sílicas híbridas foi a porosimetria de nitrogênio. As isotermas de adsorção e dessorção

de  $N_2$  (Figura 9) revelam semelhanças entre as amostras. De acordo com a classificação da IUPAC <sup>67</sup> as sílicas  $C_0$ ,  $C_1$ ,  $C_8$  e Aptes são do tipo IV(a), o que as define como materiais mesoporosos, enquanto a  $C_{18}$  apresenta-se como combinação das isotermas do tipo II e IV(a), sendo, portanto, um sólido essencialmente não poroso ou macroporoso, contendo mesoporos em sua superfície. As histereses apresentadas pelos materiais aparecem como resultado da condensação capilar – observada em poros com diâmetro superior a aproximadamente 4 nm, no caso dos cilíndricos – e seus formatos fornecem informações acerca da estrutura de poros: no caso da amostra produzida apenas a partir de TEOS, a histerese do tipo H1 indica existência de mesoporos uniformes, com uma faixa estreita de distribuição de tamanhos; já as sílicas híbridas apresentam retas não paralelas para os fenômenos de adsorção e dessorção, como resultado da heterogeneidade nos poros. Os sólidos contendo grupamento metil, octil e 3-aminopropilsilano possuem histereses do tipo H2(a) em função do bloqueio de poros, enquanto a sílica contendo octadecilsilano apresenta histerese H3 em função dos macroporos que não se apresentam completamente preenchidos na condensação.



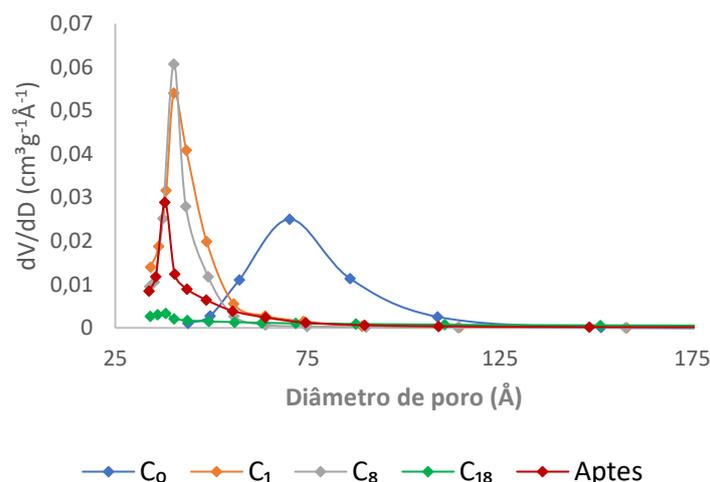
**Figura 9.** Isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  das amostras de sílica e sílicas híbridas.

Com base nas isotermas é possível ainda observar as diferenças na capacidade de adsorção de N<sub>2</sub> desses materiais. As áreas específicas, calculadas pelo método BET, e o diâmetro e volume médios dos poros, determinados pelo método BJH, estão apresentadas na Tabela 8.

**Tabela 8.** Área específica e porosidade dos materiais.

Amostra	Área Específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Diâmetro médio de poro (Å)	Volume médio de poro (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
C <sub>0</sub>	298,7	74,1	0,79
C <sub>1</sub>	530,8	45,3	0,62
C <sub>8</sub>	452,6	44,1	0,44
C <sub>18</sub>	187,8	126,3	0,34
Aptes	376,9	53,3	0,38

De acordo com a Tabela 8, a introdução de cadeias orgânicas à rede de sílica resulta, de forma geral, em aumento das áreas específicas, o que pode ser relacionado ao aumento do percentual de arranjos cíclicos de seis unidades de siloxano, produzindo uma estrutura mais porosa <sup>78</sup>. Por outro lado, a distribuição de tamanho de poros dessas amostras se torna mais larga e centrada em diâmetros menores, como indicado na Figura 10, observando-se também a redução em seus volumes, indicando a aderência de compostos à superfície e conseqüente bloqueio de poros por essas espécies, conforme já era esperado pela classificação da histerese nas isotermas. Isso explica a exceção observada para a área específica obtida para a amostra C<sub>18</sub>, a qual tem seus poros obstruídos pela cadeia mais longa da série.



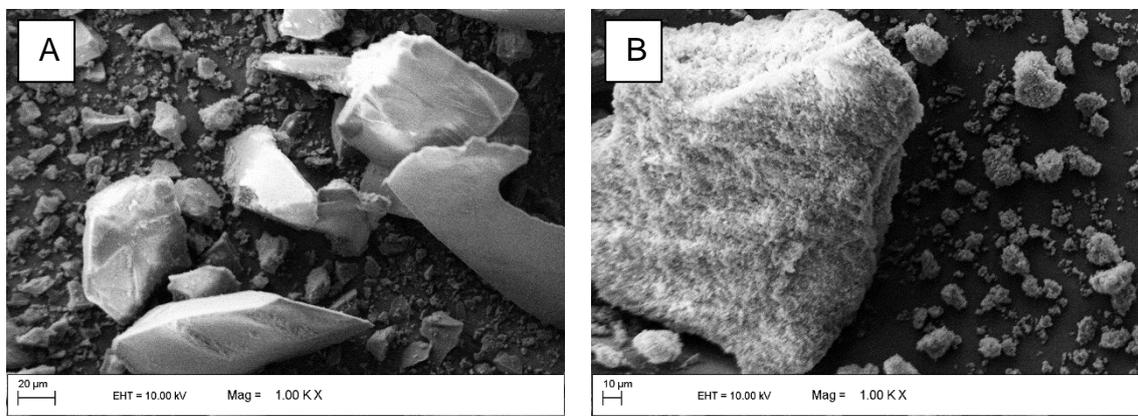
**Figura 10.** Distribuição de tamanho dos poros, determinado pelo método BJH.

O método de espalhamento dinâmico de luz (DLS) foi empregado para avaliar o tamanho e distribuição das partículas de sílica produzidas. As medidas foram realizadas utilizando etanol, em função da melhor dispersão dos sólidos nesse solvente, em comparação com a água. Os resultados encontram-se na Tabela 9, onde se observa que apenas o organoalcoxissilano com grupamento polar afetou o tamanho médio das partículas, indicando desfavorecimento da nucleação durante a reação pelo Aptes. Os elevados índices de polidispersidade denotam um alargamento na distribuição de tamanhos de partícula, variando entre uma distribuição do tipo polidispersa moderada ( $0,1 \leq PDI \leq 0,4$ ) a extensa ( $PDI > 0,4$ )<sup>79</sup>.

**Tabela 9.** Tamanho médio das partículas, determinado pela técnica de DLS.

Amostra	Diâmetro médio das partículas (nm)	Índice de polidispersidade (PDI)
C <sub>0</sub>	705	0,493
C <sub>1</sub>	756	0,465
C <sub>8</sub>	747	0,327
C <sub>18</sub>	720	0,241
Aptes	2265	0,546

Com relação à morfologia dos grãos, uma análise exploratória foi realizada para as amostras C<sub>0</sub> e C<sub>18</sub> através da microscopia eletrônica de varredura. As micrografias obtidas estão apresentadas na Figura 11.



**Figura 11.** Micrografias das sílicas C<sub>0</sub> (A) e C<sub>18</sub> (B).

A partir dessas imagens foi possível observar diferenças significativas provocadas pelo organoalcoxissilano na morfologia da sílica: a amostra de sílica pura apresentou superfície essencialmente lisa, com algumas ranhuras; enquanto na sílica híbrida contendo octadecilsilano, uma superfície altamente rugosa foi obtida. Ambas apresentaram grãos de tamanhos variados e irregulares. A visualização de maiores detalhes na superfície não foi possível pois as imagens só puderam ser obtidas com boa resolução para a magnificação máxima de 1000 vezes. Por esse motivo, as outras amostras não foram analisadas por essa técnica.

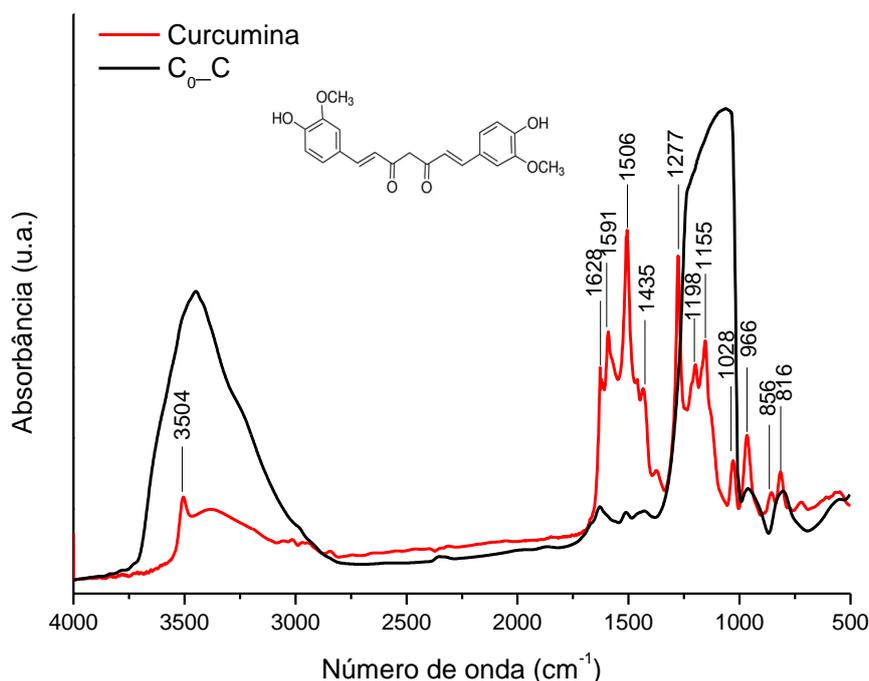
Com base nos resultados apresentados, conclui-se que a rota básica com adição de fluoreto de amônio foi efetiva na síntese sol-gel das sílicas híbridas avaliadas, constatando-se elevado grau de condensação nas amostras e a manutenção da ligação covalente Si-C na rede das sílicas. Além disso, foi possível verificar algumas alterações provocadas pelos organoalcoxissilanos tanto na estrutura quanto nas características texturais e morfológicas das sílicas. Espera-se, portanto, que essas matrizes demonstrem propriedades distintas ao serem empregadas na incorporação de sensores para detecção de amônia, o que será discutido na sequência.

## 5.2 Caracterização dos sensores

A possibilidade de encapsulamento de compostos naturais em sílica e sílica híbrida foi avaliada seguindo a mesma rota sol-gel descrita, visando à produção de sensores com potencial aplicação em embalagens inteligentes. Curcumina comercial extraída de *Cúrcuma longa* e taninos de *Acacia mearnsii* foram selecionados para o estudo em questão devido as suas propriedades halocrômicas, as quais serão melhor discutidas ao longo dessa seção.

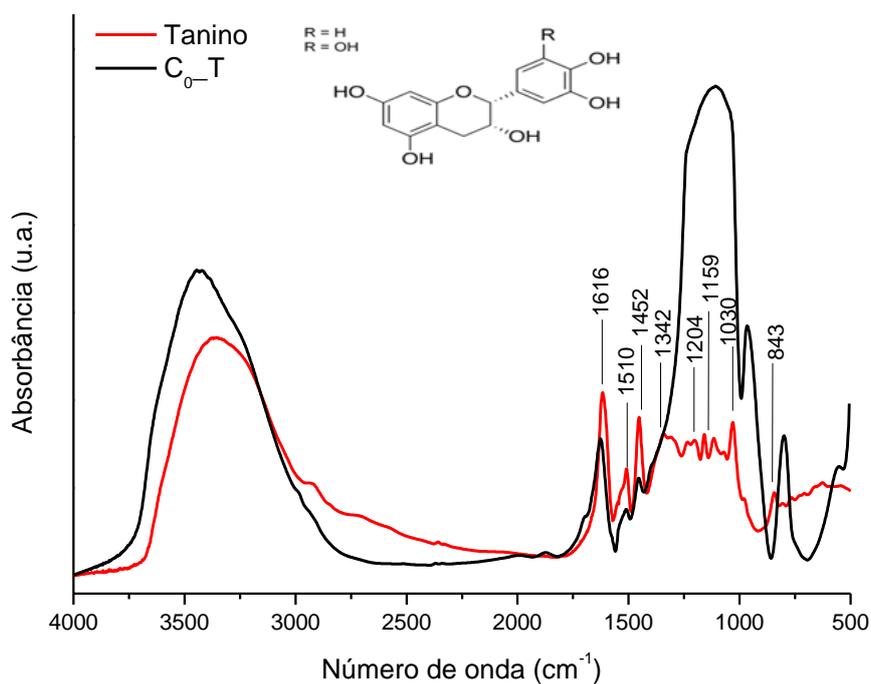
Semelhante ao que foi realizado para as sílicas híbridas, espectros de absorção no infravermelho e ressonância magnética nuclear para o  $^{29}\text{Si}$  serviram de base para a avaliação estrutural dos sensores produzidos, verificando as alterações provocadas pelos compostos encapsulados à rede da sílica formada, bem como as interações químicas estabelecidas.

A Figura 12 permite uma comparação entre as bandas vibracionais presentes na curcumina e em seu respectivo encapsulado em sílica (C<sub>0</sub>\_C). O mesmo foi realizado para o tanino na Figura 13, a fim de verificar a preservação da estrutura molecular dos compostos naturais durante a hidrólise e condensação dos alcoxissilanos, assim como os deslocamentos das bandas características provocadas pelas interações com a matriz.



**Figura 12.** Espectros de infravermelho da curcumina livre e encapsulada em sílica (C<sub>0</sub>-C), obtidos em pastilha de KBr.

No espectro da curcumina verificam-se bandas de estiramento dos grupos hidroxila ligados aos anéis aromáticos e em ligação de hidrogênio na região entre 3600 cm<sup>-1</sup> a 3000 cm<sup>-1</sup>, as quais são sobrepostas pelas bandas de OH dos silanóis na amostra encapsulada. A banda em 1628 cm<sup>-1</sup> caracteriza o estiramento da carbonila em 1,3 dicetona. Em 1591 cm<sup>-1</sup> observa-se uma banda característica de anel aromático mononuclear 1,2,4-trissubstituído, e em 1506 cm<sup>-1</sup> aparece a vibração relativa ao estiramento axial C=C nesse anel. A deformação angular C=C-C do aromático encontra-se em 1435 cm<sup>-1</sup>. As outras bandas presentes na curcumina livre não foram identificadas no encapsulado como consequência da absorção pelas ligações presentes na sílica, as quais geram bandas intensas nos espectros.



**Figura 13.** Espectros de infravermelho do tanino livre e encapsulado em sílica (C<sub>0</sub>\_T), obtidos em pastilha de KBr.

Em relação ao tanino, a banda de OH apresenta-se na mesma região, entre 3600 cm<sup>-1</sup> a 3000 cm<sup>-1</sup>, sendo igualmente sobreposta pelas hidroxilas da sílica. Em 1616 cm<sup>-1</sup> e 1510 cm<sup>-1</sup> observam-se bandas relativas ao estiramento da ligação C=C de aromático, e em 1452 cm<sup>-1</sup> aparece a deformação angular C=C-C em anel aromático.

Da mesma forma que para a curcumina, as demais bandas presentes no tanino livre não foram observadas no espectro do seu respectivo encapsulado.

A Tabela 10 resume as principais bandas encontradas nos espectros de FTIR dos dois compostos.

**Tabela 10.** Identificação das principais bandas vibracionais no infravermelho da curcumina e tanino livres.

Atribuição	Frequência vibracional (cm <sup>-1</sup> )	
	Curcumina	Tanino
v O-H	3504 / 3400	3350
v C=O	1628	-
v C=C (aromático)	-	1616
δ C-H (aromático)	1591	-
v C=C (aromático)	1506	1510
δ C=C-C (aromático)	1435	1452
v C-O	1277	1342
v C-O	1198	1204
δ C-O-H	1155	1159
v C-O	1028	1030
δ C-H (alceno E)	966	-
v C-H	856	843
δ C-H	816	-

Referências: <sup>72,73</sup>.

Comparando-se a posição das bandas relativas aos compostos livres em relação àquelas presentes nos materiais incorporados à sílica, observam-se deslocamentos nas frequências de algumas vibrações, as quais estão registradas nas Tabelas 11 e 12, juntamente com as variações encontradas para as amostras encapsuladas em sílica híbrida, evidenciando a interação existente entre os compostos e sua respectiva matriz.

**Tabela 11.** Posição das bandas vibracionais verificadas nos sensores, e seus deslocamentos em relação à curcumina livre.

Sensor	$\nu$ C=O	$\Delta$	$\nu$ C=C	$\Delta$	$\delta$ C=C-C	$\Delta$
C <sub>0</sub> _C	1630	2	1514	8	1429	-6
C <sub>1</sub> _C	1632	4	1514	8	1429	-6
C <sub>8</sub> _C	1630	2	1516	10	1429	-6
C <sub>18</sub> _C	1628	0	1512	6	1431	-4
Aptes_C	1630	2	1514	8	1427	-8

**Tabela 12.** Posição das bandas vibracionais verificadas nos sensores, e seus deslocamentos em relação ao tanino livre.

Sensor	$\nu$ C=C	$\Delta$	$\nu$ C=C	$\Delta$	$\delta$ C=C-C	$\Delta$
C <sub>0</sub> _T	1624	8	1508	-2	1452	0
C <sub>1</sub> _T	1628	12	1510	0	1454	2
C <sub>8</sub> _T	1624	8	1512	2	1452	0
C <sub>18</sub> _T	1622	6	1508	-2	1454	2
Aptes_T	1622	6	1512	2	1454	2

É importante salientar que somente as diferenças iguais ou superiores a 4  $\text{cm}^{-1}$  podem ser consideradas devido à resolução da medida. Assim, tendo como base os dados apresentados, observam-se deslocamentos significativos das bandas relativas ao estiramento da ligação C=C e deformação angular (C=C-C) da curcumina, indicando uma interação dos anéis aromáticos com as matrizes, provavelmente com os grupos silanóis. No caso do tanino, o deslocamento ocorre na banda de 1616  $\text{cm}^{-1}$ , sugerindo que a interação também se estabeleça com os aromáticos.

Com o objetivo de verificar o efetivo encapsulamento dos compostos naturais no interior da rede de siloxano, a espectroscopia no infravermelho foi conduzida por meio de duas configurações diferentes, realizando-se a leitura em modo de transmissão, após dispersão dos sensores em pastilha de KBr, no qual a radiação atravessa o material; e por meio de acessório de ATR, onde a penetração da radiação ocorre em apenas alguns micrômetros da amostra. Com isso é possível obter informações acerca da presença das moléculas no interior (*bulk*) e na superfície da amostra, respectivamente, inferindo, assim, sobre a região de maior concentração no sólido <sup>77</sup>.

As áreas das bandas relativas ao estiramento C=O ( A[1628 cm<sup>-1</sup>] ) e C=C de aromático ( A[1616 cm<sup>-1</sup>] ) foram selecionadas para caracterizar respectivamente a curcumina e o tanino, enquanto a banda em 800 cm<sup>-1</sup> serviu como padrão para a rede de sílica ou sílica híbrida. A razão das integrais para ambas as técnicas foi calculada e está apresentada na Tabela 13, por meio das quais foi possível encontrar a proporção dos compostos no interior das sílicas, em comparação com suas superfícies.

**Tabela 13.** Avaliação do efetivo encapsulamento dos compostos no interior das redes de sílica.

Sensor	A[~1628 cm <sup>-1</sup> ]**/ A[800 cm <sup>-1</sup> ]		Proporção da Curcumina no <i>Bulk</i> [T/ATR]	Sensor	A[~1616 cm <sup>-1</sup> ]**/ A[800 cm <sup>-1</sup> ]		Proporção do Tanino no <i>Bulk</i> [T/ATR]
	T *	ATR			T *	ATR	
C <sub>0</sub> _C	0,79	0,06	13,2	C <sub>0</sub> _T	0,72	0,17	4,2
C <sub>1</sub> _C	0,37	0,04	9,2	C <sub>1</sub> _T	0,59	0,10	5,9
C <sub>8</sub> _C	0,34	0,06	5,7	C <sub>8</sub> _T	0,84	0,12	7,0
C <sub>18</sub> _C	0,44	0,06	7,3	C <sub>18</sub> _T	0,77	0,16	4,8
Aptes_C	0,94	0,15	6,3	Aptes_T	1,21	0,16	7,6

\* T: leitura em modo de transmissão, com amostra dispersa em pastilha de KBr. \*\* A frequência exata das bandas de cada sensor está indicada nas Tabelas 11 e 12.

Os resultados mostrados na Tabela 13 indicam uma maior concentração dos compostos no interior da rede, sugerindo seu efetivo encapsulamento tanto na sílica, quanto nas sílicas híbridas. Entretanto, não se pode negligenciar que as bandas selecionadas nessa avaliação podem sofrer influência da banda de deformação angular H-O-H de moléculas de água adsorvidas à superfície. Além disso, é importante ressaltar que as intensidades relativas dos picos podem diferir ao comparar as duas técnicas <sup>80</sup>, entretanto, essa variação foi avaliada nos compostos puros, após normalização dos espectros, os quais demonstraram correlação nas bandas selecionadas nesse estudo, indicando, portanto, a possibilidade de utilização para avaliação do encapsulamento.

Os espectros de absorção no infravermelho dos sensores serviram ainda para verificar a influência dos encapsulados na estrutura formada após a síntese sol-gel. Da mesma forma que para as amostras híbridas, a região de  $1300\text{ cm}^{-1}$  a  $850\text{ cm}^{-1}$  foi deconvoluída nos componentes longitudinais e transversais para determinar o percentual de arranjos cíclicos de seis membros na rede de siloxano e a proporção de grupos alcóxissilano hidrolisados e não condensados. Os ajustes das Gaussianas estão apresentados na seção de Anexos, onde todos os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) resultaram maiores que 0,9992, e os resultados obtidos a partir das integrais determinadas encontram-se na Tabela 14.

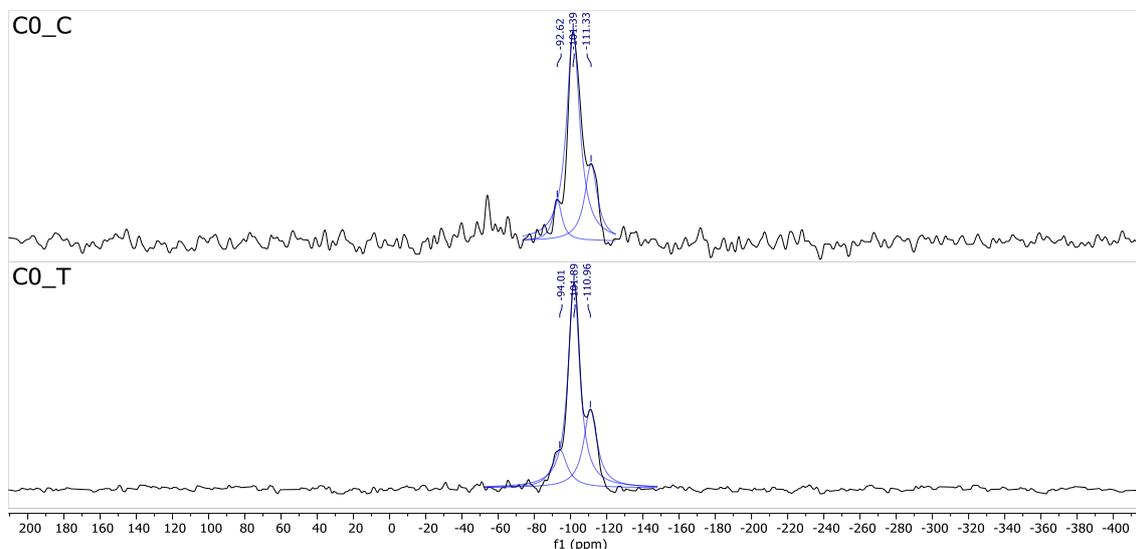
**Tabela 14.** Principais resultados obtidos a partir da deconvolução das bandas dos sensores na região de 1300 cm<sup>-1</sup> a 850 cm<sup>-1</sup>, e suas variações em relação às matrizes.

Sensor	(SiO) <sub>6</sub> (%)	Δ(%)	Si-O <sub>d</sub> (%)	Δ(%)	Sensor	(SiO) <sub>6</sub> (%)	Δ(%)	Si-O <sub>d</sub> (%)	Δ(%)
C <sub>0</sub> _C	15,2	-1,0	10,2	1,4	C <sub>0</sub> _T	15,4	-0,8	12,2	3,4
C <sub>1</sub> _C	21,7	2,6	9,7	0,2	C <sub>1</sub> _T	21,3	2,2	10,8	1,2
C <sub>8</sub> _C	16,7	0,1	9,4	0,4	C <sub>8</sub> _T	19,2	2,6	10,6	1,7
C <sub>18</sub> _C	18,9	1,2	8,1	1,6	C <sub>18</sub> _T	18,0	0,3	7,9	1,5
Aptes_C	25,0	-1,9	13,4	-0,6	Aptes_T	20,5	-6,4	11,2	-2,8

As variações percentuais nas proporções de ciclos de quatro e seis unidades de siloxano, bem como nas espécies SiOH e (SiO<sup>-</sup>) revelaram uma pequena perturbação na rede de sílica formada ao incorporar curcumina e tanino às matrizes estudadas, demonstrando que as reações de condensação não foram afetadas significativamente em presença desses compostos na concentração empregada. Entretanto, uma tendência pôde ser observada, onde houve aumento do percentual de ciclos com seis membros para as matrizes contendo compostos apolares (C<sub>1</sub>, C<sub>8</sub> e C<sub>18</sub>) e redução para as outras duas (C<sub>0</sub> e Aptes). No caso dos grupos não condensados, houve redução apenas para a sílica contendo grupamento polar.

Visando confirmar a efetividade da síntese sol-gel para encapsulamento dos compostos naturais em estudo, a ressonância magnética nuclear para o <sup>29</sup>Si foi avaliada para as amostras envoltas em matriz de sílica não híbrida. Diferentemente da sílica C<sub>0</sub> sem material encapsulado, a qual apresentou somente as espécies de silício Q<sup>3</sup> e Q<sup>4</sup>, nos espectros dos sensores (Figura 14) é possível verificar a presença de três espécies tetrafuncionais, sugerindo uma menor reticulação das cadeias quando as reações de hidrólise e condensação dos alcóxidos de silício são conduzidas na presença de outros compostos no meio reacional. A identificação dos picos e suas proporções estão

apresentadas na Tabela 15, juntamente com os dados obtidos para a matriz C<sub>0</sub> apresentados anteriormente nas Tabelas 6 e 7.



**Figura 14.** Espectros de RMN <sup>29</sup>Si dos sensores encapsulados em sílica, apresentando a deconvolução dos picos.

**Tabela 15.** Análise dos espectros de RMN <sup>29</sup>Si dos sensores em matriz de sílica.

Amostra	Deslocamento químico (ppm)			Proporção (%)			T <sub>D<sub>C</sub></sub> (%)
	Q <sup>2</sup>	Q <sup>3</sup>	Q <sup>4</sup>	Q <sup>2</sup>	Q <sup>3</sup>	Q <sup>4</sup>	
C <sub>0</sub>	-	-102,6	-112,9	-	68,8	31,2	82,8
C <sub>0_C</sub>	-92,6	-101,4	-111,3	9,3	66,7	24,0	78,7
C <sub>0_T</sub>	-94,0	-101,9	-111,0	14,1	59,2	26,7	78,1

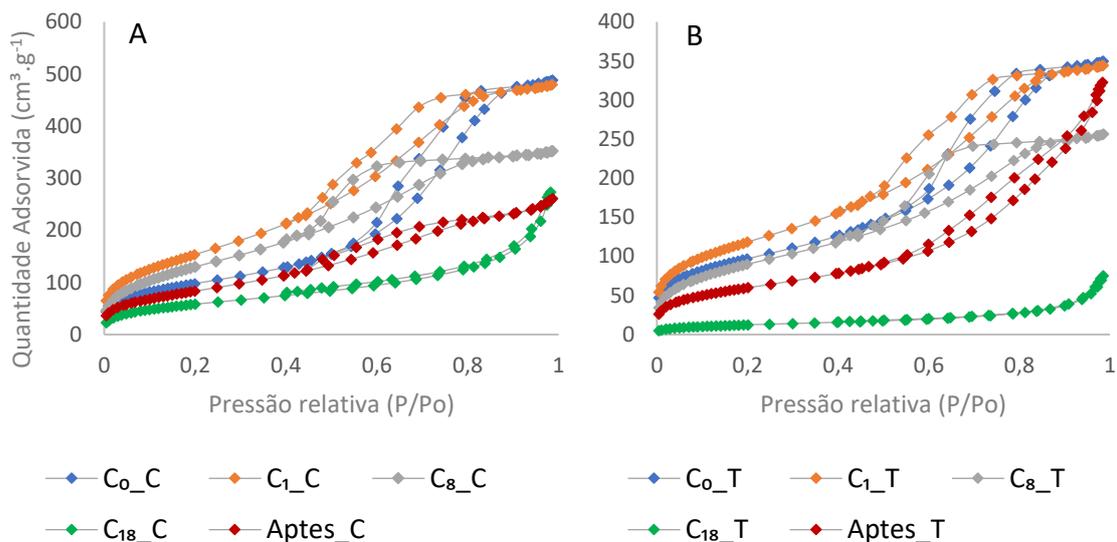
Os percentuais de condensação dos grupos siloxano (T<sub>D<sub>C</sub></sub>) nos sensores confirmam a redução na reticulação das cadeias quando comparados à matriz não encapsulada (82,8%). Pelo fato de provocarem alterações de apenas 5%, aproximadamente, a rota sol-gel foi considerada efetiva para encapsulamento

dos compostos na concentração empregada, pois mantiveram os resultados próximos a 80%.

Os aspectos texturais de todos os sólidos encapsulados foram avaliados através da porosimetria de nitrogênio, a fim de verificar posteriormente sua correlação com a resposta dos sensores.

As isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> ilustradas na Figura 15 seguem a mesma classificação IUPAC das sílicas correspondentes, apresentando, portanto, a mesma natureza e características da rede de poros de suas matrizes. Isso evidencia que as reações foram governadas majoritariamente pelos alcoxisilanos presentes, corroborando com as conclusões obtidas pela análise dos espectros de FTIR e RMN <sup>29</sup>Si, a partir dos quais se constatou pouca influência dos compostos encapsulados sobre a estrutura de rede da sílica obtida. Dessa forma, sólidos mesoporosos foram obtidos para os sensores cujas matrizes são constituídas das sílicas C<sub>0</sub>, C<sub>1</sub>, C<sub>8</sub> e Aptes; e essencialmente não porosos ou macroporosos, contendo mesoporos, para os sensores encapsulados na matriz C<sub>18</sub>.

Os formatos das histereses dos sensores também se apresentam semelhantes às suas respectivas matrizes, com exceção das amostras encapsuladas em sílica C<sub>0</sub> e C<sub>1</sub>, onde as histereses passam a ser uma combinação de H2(a) e H5, sendo essa última associada à estrutura contendo tanto poros abertos, quanto parcialmente bloqueados <sup>67</sup>, a qual é relatada na literatura com menor frequência, mas pode ser explicada pela presença de outro composto no interior da rede.



**Figura 15.** Isothermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> dos sensores de curcumina (A) e tanino (B) encapsulados em sílica e sílicas híbridas.

Embora a curcumina e o tanino não tenham afetado de forma significativa a estrutura da rede de siloxano, sua incorporação levou a alterações nas áreas específicas, e nos diâmetros e volumes médios de poros dos sólidos obtidos, conforme pode ser verificado na Tabela 16. As variações nas áreas específicas, calculadas com base na matriz de cada sensor, demonstram a influência dos compostos sobre a capacidade de adsorção das sílicas.

**Tabela 16.** Área específica e porosidade dos sensores.

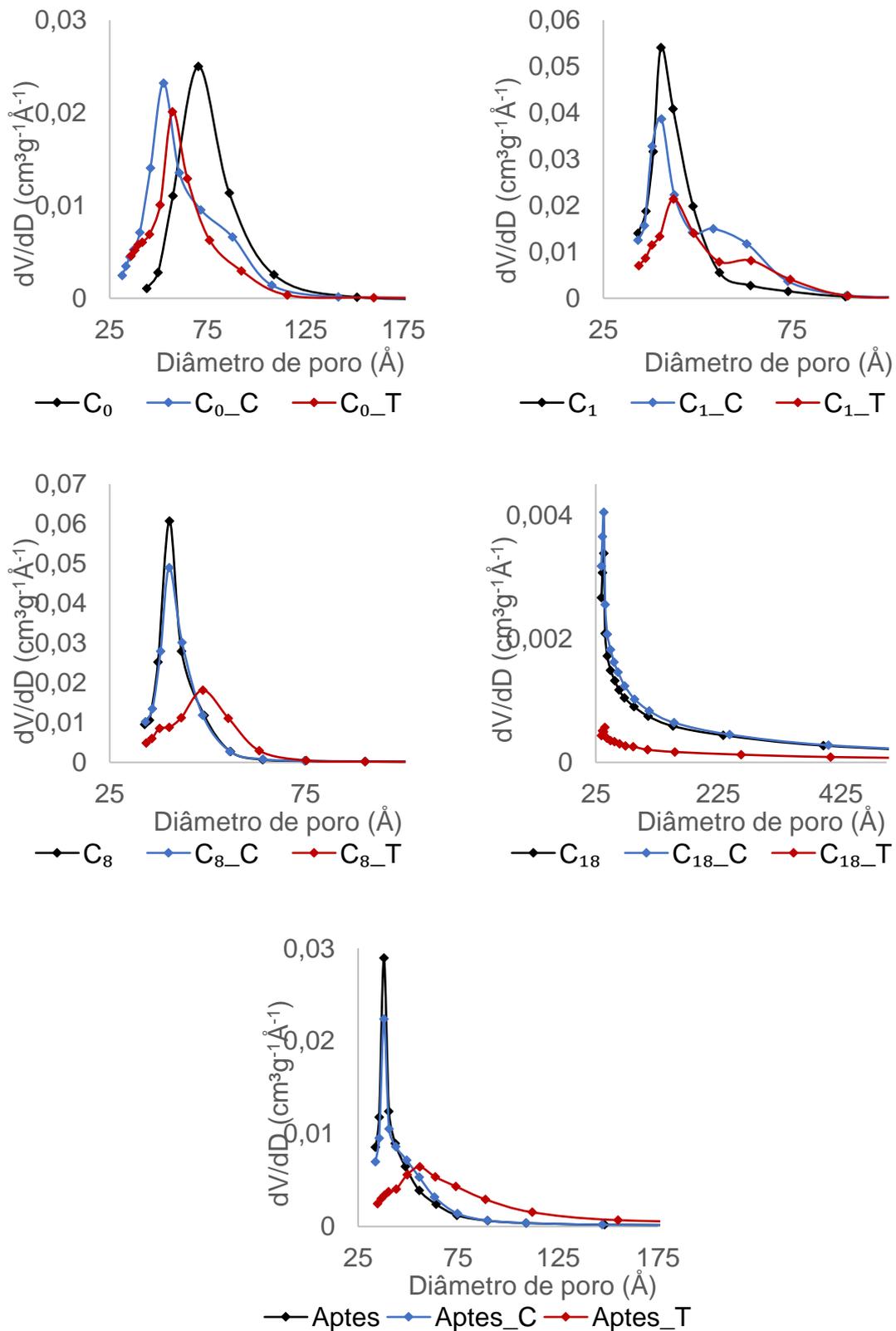
Amostra	Área específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )*	Varição na área específica (%)	Diâmetro médio de poro (Å)**	Volume médio de poro (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )**
C <sub>0</sub> _C	350,6	17,4	61,0	0,73
C <sub>1</sub> _C	551,2	3,8	49,7	0,67
C <sub>8</sub> _C	472,2	4,3	44,7	0,45
C <sub>18</sub> _C	211,1	12,4	118,7	0,38
Aptes_C	298,9	-20,7	55,1	0,36

C <sub>0</sub> _T	346,6	16,0	61,7	0,50
C <sub>1</sub> _T	423,6	-20,2	52,0	0,47
C <sub>8</sub> _T	325,5	-28,1	50,4	0,33
C <sub>18</sub> _T	45,2	-75,9	155,3	0,11
Aptes_T	214,9	-43,0	87,4	0,47

\* Área específica determinada pelo método BET; \*\* Diâmetro e volume de poro calculados pelo método BJH.

Embora não seja o único fator determinante, sólidos de elevada porosidade são requeridos por sensores colorimétricos, visto que suas respostas dependem da permeação do analito através da matriz para interagir com o composto indicador. No caso em análise, observa-se que as maiores áreas específicas foram obtidas para os sensores contendo curcumina, o que pode sugerir uma melhor performance destes durante a interação com vapores alcalinos, em comparação aos sensores contendo tanino.

A avaliação da distribuição de diâmetro dos poros, realizada pelo modelo BJH (Figura 16) apresenta curvas bi- ou multimodais para grande parte dos sensores demonstrando que a presença dos compostos naturais introduz poros com diâmetros variados: no caso dos sensores contendo curcumina, os diâmetros das matrizes se mantiveram quase constantes, havendo a introdução de uma segunda população com diâmetros em torno de 50 Å para as amostras encapsuladas em sílica C<sub>0</sub>, C<sub>1</sub> e Aptes; já os sensores contendo tanino afetaram a distribuição de maneira geral, e não foi possível estabelecer qualquer relação.



**Figura 16.** Distribuição de tamanho de poros dos sensores contendo curcumina e tanino, em comparação às respectivas matrizes.

O efeito dos compostos sobre a morfologia dos grãos foi investigado através da técnica de microscopia eletrônica de varredura. Pelo mesmo motivo explicado anteriormente, não se observaram variações na superfície ao compará-las com as matrizes não encapsuladas. As imagens obtidas encontram-se na seção de Anexos.

A técnica DLS também foi empregada para avaliar os sensores produzidos, embora uma relação direta não possa ser estabelecida com os valores obtidos pelas suas matrizes em função da absorção e fluorescência apresentadas pelos compostos encapsulados, os quais levam a possíveis desvios nas medidas. Entretanto, avaliando-se separadamente cada conjunto de dados na Tabela 17, observa-se que, de forma semelhante às sílicas, as partículas de maiores dimensões dentre todos os encapsulados foram obtidas para os sensores contendo Aptes.

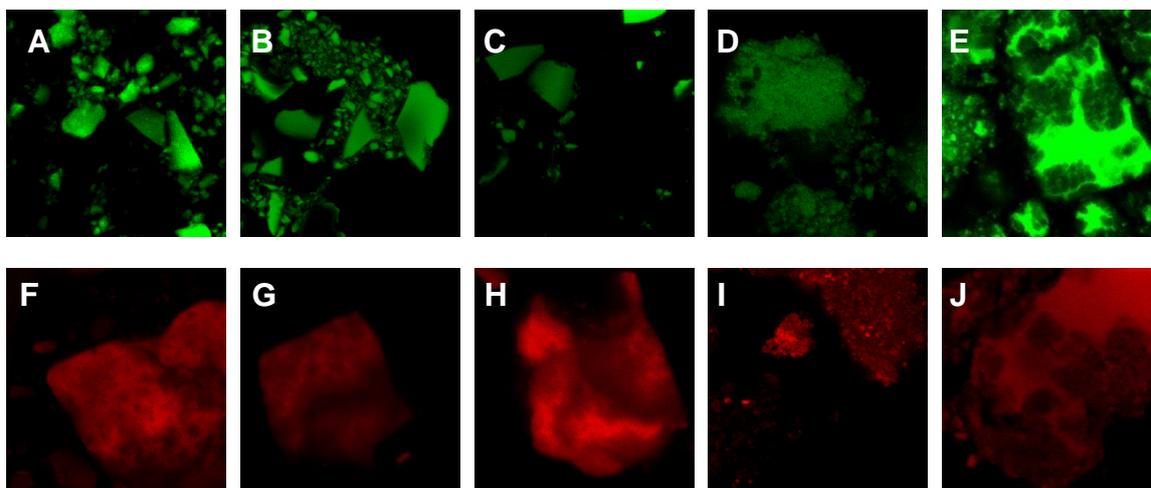
**Tabela 17.** Tamanho médio de partículas dos sensores.

Amostra	Diâmetro médio (nm)	Índice de polidispersidade (PDI)	Amostra	Diâmetro médio (nm)	Índice de polidispersidade (PDI)
C <sub>0</sub> _C	823	0,303	C <sub>0</sub> _T	676	0,372
C <sub>1</sub> _C	716	0,347	C <sub>1</sub> _T	667	0,344
C <sub>8</sub> _C	799	0,568	C <sub>8</sub> _T	707	0,342
C <sub>18</sub> _C	742	0,328	C <sub>18</sub> _T	907	0,204
Aptes_C	1550	0,367	Aptes_T	1765	0,456

Os índices de polidispersidade também se mostraram bastante elevados, indicando heterogeneidade na distribuição de tamanho das partículas, ocorrendo, em alguns casos a sedimentação de partículas com diâmetros maiores.

A microscopia confocal de varredura a laser foi utilizada para avaliar a distribuição dos compostos nas matrizes de sílica. Essa técnica baseia-se na

fluorescência emitida pelas moléculas ao serem excitadas utilizando um laser de comprimento de onda adequado, e fornece uma varredura no eixo z. A Figura 17 apresenta as projeções resultantes de diversos planos focais para todos os sensores, por meio das quais se pode verificar uma distribuição relativamente homogênea da curcumina e tanino em toda a extensão dos grãos. Entretanto, as intensidades de fluorescência não puderam ser comparadas para verificação dos teores dos compostos em cada matriz visto que a potência do laser variou entre as amostras. Apenas se pode observar intensidades diferentes no interior dos grãos de uma mesma amostra, indicando algumas aglomerações dos compostos, as quais ocorreram majoritariamente nas amostras encapsuladas em sílica híbrida contendo o grupo Aptes em ambos os sensores.



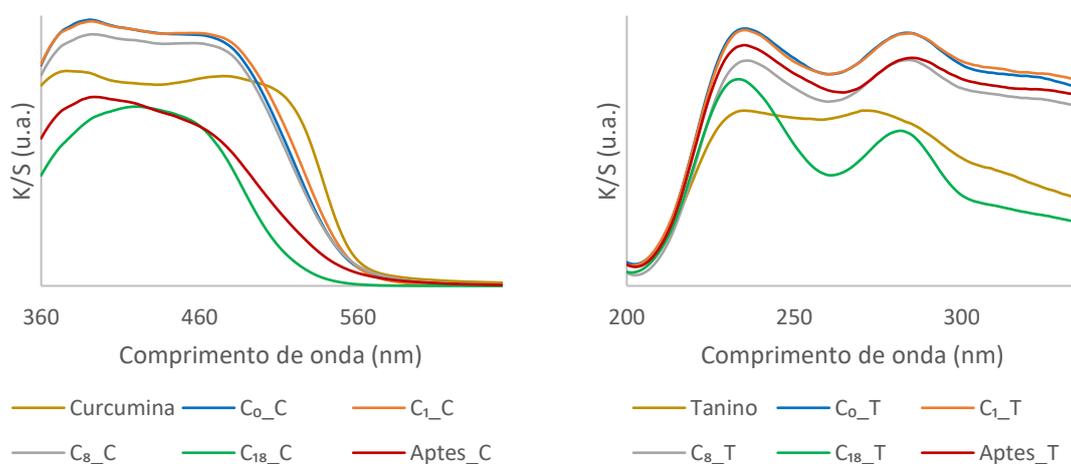
**Figura 17.** Micrografias obtidas por microscopia confocal dos sensores de curcumina (A a E) e tanino (F a J) encapsulados em matriz de sílica C<sub>0</sub>, C<sub>1</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>18</sub> e Aptes, respectivamente.

A imobilização de compostos em uma matriz sólida pode provocar ainda deslocamento nas bandas de absorção máxima na região do ultravioleta-visível como resultado de interações entre as moléculas orgânicas e o suporte sólido em questão, tais como formação de ligações de hidrogênio, efeitos estéricos, acidez da superfície, polaridade do meio, entre outros <sup>81</sup>. Por esse motivo, a espectroscopia no UV-Vis por refletância difusa foi empregada para avaliar o comportamento da curcumina e tanino encapsulados em sílica e sílicas

híbridas. A Figura 18 apresenta os resultados obtidos após aplicação da Função de Kubelka-Munk ( $K/S$ ) demonstrada na Equação 12, onde os valores de refletância ( $R_\lambda$ ) obtidos nas medidas foram convertidos em valores aproximadamente proporcionais à absorbância dos materiais <sup>82</sup>.

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R_\lambda)^2}{2R_\lambda} \quad (12)$$

sendo  $K$  e  $S$  parâmetros relacionados à absorção e espalhamento da luz.



**Figura 18.** Espectros de UV-DRS mostrando as regiões de absorção máxima dos compostos livres e seus respectivos encapsulados nas matrizes de sílica.

O espectro da curcumina possui uma banda de absorção máxima na região do visível centrado em 476 nm, atribuída à transição eletrônica  $\pi-\pi^*$  <sup>83</sup>. Após encapsulamento em matriz de sílica observa-se um efeito hipsocrômico (deslocamento para comprimentos de onda menores), levando ao aumento da *band gap*, sendo que os efeitos mais pronunciados foram observados para as matrizes contendo C<sub>18</sub> e Aptes.

No caso do tanino, a banda de absorção tipicamente observada em compostos fenólicos apresentou um máximo em 273 nm, a qual sofreu um deslocamento batocrômico para comprimentos de onda entre 282 nm e 285 nm para todos os materiais encapsulados.

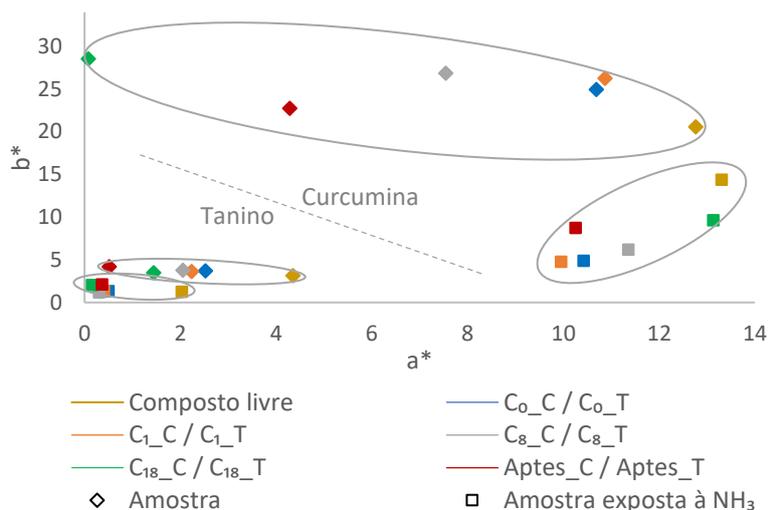
Os resultados confirmam a interação dos compostos com as matrizes de sílica aos quais estão imobilizados, conforme sugerido pelos espectros de FTIR.

### **5.3 Avaliação da performance dos sensores**

A deterioração de alimentos com alto teor proteico, ocasionada principalmente por reações enzimáticas e contaminação microbiana, desencadeia a liberação de bases voláteis nitrogenadas, tais como trimetilamina, dimetilamina e amônia, as quais podem ser detectadas por sensores ou indicadores colorimétricos de pH, monitorando a qualidade do produto embalado.

Nesse contexto, o desempenho dos materiais encapsulados foi avaliado em comparação aos compostos naturais livres. A mudança de coloração observada ao se expor as amostras a vapor de amônia foi registrada em espectrofotômetro no ultravioleta-visível, no modo de refletância, auxiliado pelo software Cary WinUV Color, o qual possibilita sua confirmação através do sistema CIE (referente à Comissão Internacional de Iluminação) relacionando os valores de leitura a coordenadas colorimétricas no espaço de cor CIE  $L^*a^*b^*$ , sendo  $L^*$  um parâmetro relacionado à luminosidade,  $a^*$  é a coordenada das cores vermelho (+) e verde (-), e  $b^*$  indica a coordenada do amarelo (+) e azul (-) <sup>84</sup>.

A Figura 19 apresenta as coordenadas  $a^*$  e  $b^*$  dos sensores, bem como dos compostos não encapsulados, antes e após contato com amônia por 5 minutos. A coordenada  $L^*$  foi suprimida no gráfico por não ter sofrido uma alteração muito significativa nos valores – redução de apenas 3% para todas as amostras contendo tanino; 5% para a curcumina não encapsulada (livre), e cerca de 15% para os sensores de curcumina encapsulados – sendo um parâmetro menos relevante para a análise.



**Figura 19.** Coordenadas de cor  $a^*$  e  $b^*$  dos compostos antes e após contato com  $\text{NH}_3$  por 5 minutos.

Conforme se pode perceber, as amostras contendo curcumina tiveram, de maneira geral, um aumento nos valores de  $a^*$  e redução de  $b^*$ , indicando uma mudança de coloração do amarelo para o vermelho. Essa alteração se dá em função da interação entre o indicador e vapor de amônia, a qual provoca deslocamento batocrômico nas bandas de máxima absorção no visível de todos os sensores.

O mecanismo de reação proposto para a curcumina envolve seu tautomerismo ceto-enólico <sup>46</sup>. A forma enol possui três hidrogênios lábeis. Ao difundir a amônia através do sólido pode ocorrer a desprotonação da curcumina, levando a alterações no espectro de absorção no ultravioleta-visível e, conseqüentemente, em sua coloração.

A amônia também é capaz de interagir com o tanino em função de seus grupos fenólicos, o que provoca redução dos parâmetros  $a^*$  e  $b^*$  dos sensores, entretanto em menor proporção, indicando uma mudança mais sutil na coloração.

Para que as alterações na tonalidade e coloração dos sensores sejam verificadas de forma mais objetiva, faz-se necessário avaliar a variação total na

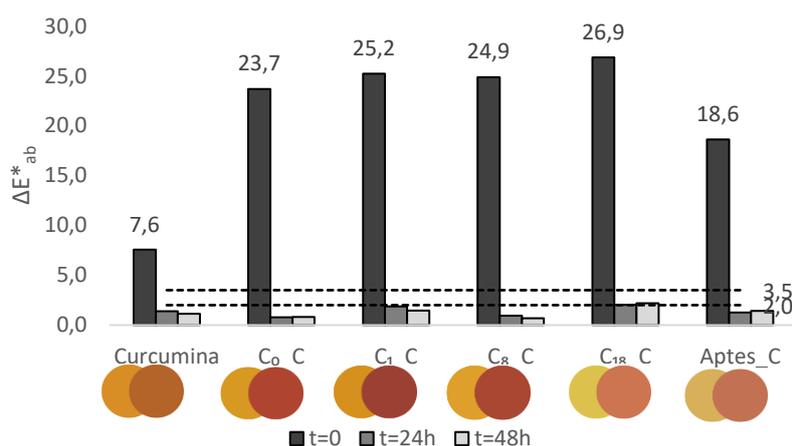
cor ( $\Delta E^*_{ab}$ ) através das diferenças absolutas nas coordenadas registradas antes e após as amostras interagirem com a amônia (Equação 13).

$$\Delta E^*_{ab} = [\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}]^{1/2} \quad (13)$$

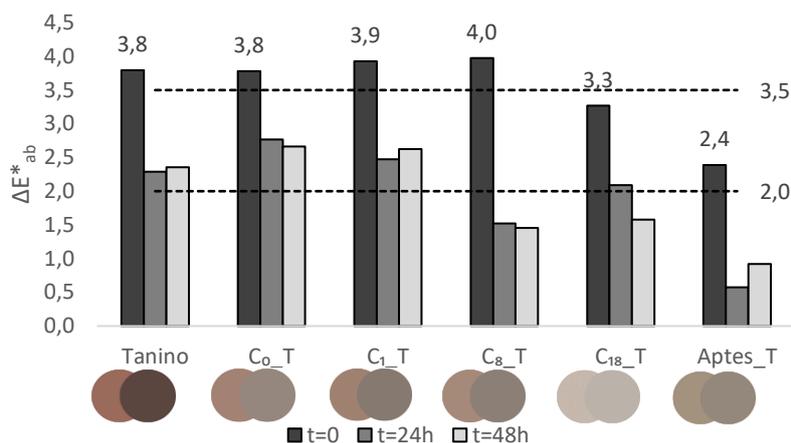
Os valores obtidos podem ser classificados de acordo com uma escala de percepção visual, conforme segue <sup>85</sup>:

- $0 < \Delta E^*_{ab} < 1$  – diferença na coloração não é observada;
- $1 < \Delta E^*_{ab} < 2$  – apenas observador experiente pode notar a diferença;
- $2 < \Delta E^*_{ab} < 3,5$  – observador inexperiente também percebe a mudança;
- $3,5 < \Delta E^*_{ab} < 5$  – clara diferença na cor é observada;
- $5 < \Delta E^*_{ab}$  – observador percebe duas cores distintas.

Os resultados obtidos para os sensores contendo curcumina e tanino estão indicados nas Figuras 20 e 21, respectivamente, assim como a avaliação da reversibilidade dos sensores ao deixá-los expostos ao ar por 24h e 48h. A alteração visual também foi registrada por meio de uma câmera e está apresentada abaixo de cada amostra nos gráficos.



**Figura 20.** Avaliação da resposta (t=0) e reversibilidade (t=24h e t=48h) dos sensores contendo curcumina após contato com amônia por 5 minutos.



**Figura 21.** Avaliação da resposta (t=0) e reversibilidade (t=24h e t=48h) dos sensores contendo tanino após contato com amônia por 5 minutos.

Conforme se observa, as variações de cor são muito mais nítidas nas amostras de curcumina encapsuladas quando comparadas à curcumina livre, embora todas possuam  $\Delta E^*_{ab}$  superior a 5. Isso se deve provavelmente a maior difusão de vapores de amônia e água através dos poros das amostras, devido à hidrofiliabilidade da rede de sílica e elevada área específica permitindo maior interação com o indicador, embora a amostra encapsulada em matriz contendo octadecilsilano tenha resultado na maior variação de coloração. Entretanto, o que sustenta essa suposição é o fato de a curcumina apresentar-se aglomerada no interior dos grãos do sensor contendo o grupo 3-aminopropilsilano, conforme demonstrado pela microscopia confocal de varredura a laser, resultando em uma redução no  $\Delta E^*_{ab}$  em comparação às outras matrizes de sílica.

No caso do tanino, as variações na coloração foram menos expressivas, embora em todos os casos seja possível perceber a mudança por um observador inexperiente ( $\Delta E^*_{ab} > 2$ ). Para esse composto, não se observou melhora significativa na performance ao incorporá-lo em sílica, e, diferentemente da curcumina, os sensores contendo C<sub>18</sub> e Aptes demonstraram uma piora na resposta em relação ao composto livre.

Com relação à reversibilidade dos sensores, nota-se uma grande variação nas primeiras 24 horas, com a maior parte das amostras retornando

próximo a sua coloração original, o que permite a reutilização dos sensores. Entretanto, isso pode ser considerado uma desvantagem, visto que prejudica sua utilização na investigação do histórico das condições do produto.

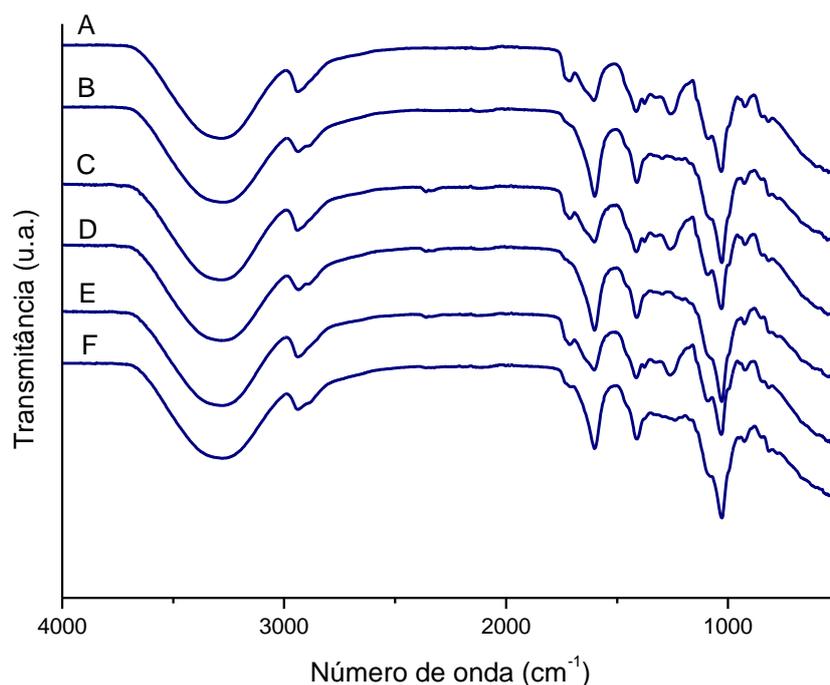
#### 5.4 Avaliação dos filmes indicadores

Os sensores produzidos foram incorporados a polímeros hidrofílicos, compostos principalmente pelos biopolímeros alginato de sódio e álcool polivinílico. Para a produção das blendas, o glicerol foi empregado como agente plastificante, aumentando a flexibilidade dos filmes, e o cloreto de cálcio serviu como reticulante, promovendo a formação de ligações cruzadas entre as cadeias.

A avaliação estrutural dos filmes foi realizada com auxílio da técnica FTIR-ATR. As principais bandas relativas ao alginato aparecem tipicamente em  $3500\text{ cm}^{-1}$ ,  $1614\text{ cm}^{-1}$ ,  $1415\text{ cm}^{-1}$ , e  $1089\text{ cm}^{-1}$ , e são referentes aos grupos OH,  $\text{COO}^-$  e C–O–C; enquanto as bandas referentes ao PVA geram sinais em  $3339\text{ cm}^{-1}$ ,  $2940\text{ cm}^{-1}$ , e  $1097\text{ cm}^{-1}$ , sendo essas relativas às vibrações de OH, –CH<sub>2</sub>–, e C–O, respectivamente <sup>86</sup>. Ao realizar a blenda ocorre deslocamento das bandas de estiramento das ligações de grupos hidroxila e carboxilato para frequências menores, ou seja,  $3277\text{ cm}^{-1}$  e  $1604\text{ cm}^{-1}$ , conforme pode ser observado no espectro do filme “branco” (F.B) apresentado na Figura 22 A, o qual refere-se ao filme dos biopolímeros produzido sem a incorporação de sílica. Os deslocamentos das bandas citadas evidenciam a interação existente entre o alginato e o PVA.

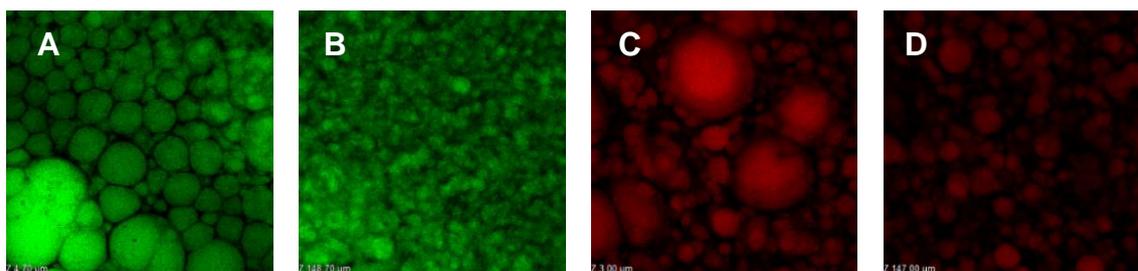
Ainda em relação ao espectro do F.B, foram identificadas bandas vibracionais em  $1713\text{ cm}^{-1}$ ,  $1376\text{ cm}^{-1}$  e  $1260\text{ cm}^{-1}$ , as quais foram atribuídas respectivamente ao estiramento C=O em dímero de ácido carboxílico, deformação angular de metileno em O-CH<sub>2</sub>, e estiramento de ligação C-O. Ao adicionar sílica C<sub>0</sub> ao filme, Figura 22 B, ocorre atenuação nas suas intensidades, enquanto a banda centrada em  $1090\text{ cm}^{-1}$  sofre alargamento em função da presença de grupamento siloxano, o qual gera sinal nessa mesma região.

Nos espectros adquiridos para os filmes F.C, F.C<sub>0</sub>C, F.T e F.C<sub>0</sub>T (Figura 22 C – F) não foram detectadas as bandas referentes respectivamente à curcumina e ao tanino devido à sensibilidade da técnica. Por esse motivo, não foi possível observar as interações existentes entre os biopolímeros e os compostos indicadores, impedindo, dessa forma, a verificação da lixiviação dos encapsulados durante a produção dos filmes.



**Figura 22.** Espectros de FTIR-ATR dos filmes (A) F.B; (B) F.C<sub>0</sub>; (C) F.C; (D) F.C<sub>0</sub>C; (E) F.T; e (F) F.C<sub>0</sub>T.

A avaliação da permanência dos compostos no interior da rede da sílica foi possível através da microscopia confocal de varredura a laser. Para isso, as micrografias obtidas para as superfícies inferiores e superiores dos filmes contendo curcumina e tanino encapsulados em sílica foram comparadas (Figura 23).



**Figura 23.** Micrografias obtidas por microscopia confocal de varredura a laser registradas para as superfícies inferiores (A) e (C) e superiores (B) e (D) dos filmes F.C<sub>0</sub>\_C e F.C<sub>0</sub>\_T, respectivamente.

Conforme se pode observar, as superfícies inferiores dos filmes apresentam fluorescência mais elevada, indicando a sedimentação dos sensores durante o processo de secagem dos filmes no método de *casting*. Ao efetuar a varredura da amostra no eixo z, a intensidade de fluorescência diminui, porém não cessa, e, no caso do filme F.C<sub>0</sub>\_C, se torna mais difusa, indicando uma possível lixiviação, ao menos da curcumina, entretanto, foi possível perceber que parte dos compostos se mantiveram encapsulados.

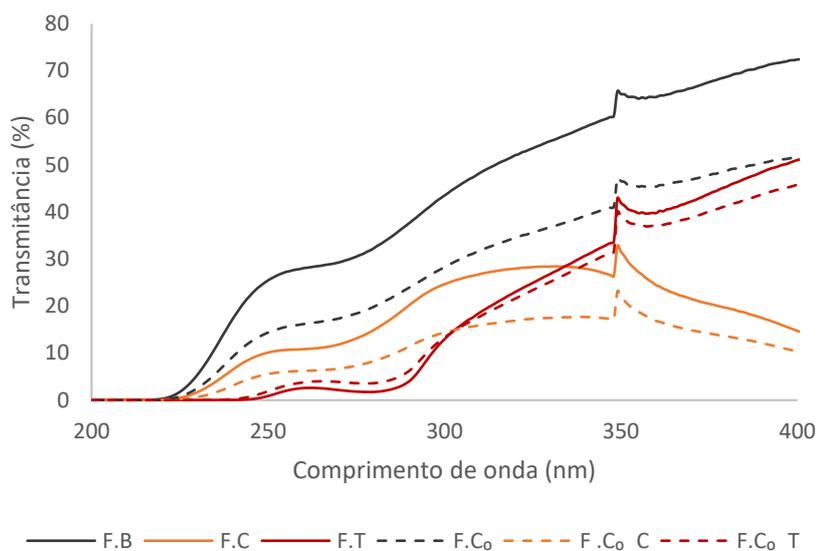
As propriedades ópticas dos materiais produzidos foram avaliadas através de medidas de transmitância dos filmes, com auxílio de um espectrofotômetro no ultravioleta-visível. A Tabela 18 apresenta os valores médios obtidos a 600 nm, T<sub>600</sub>, onde se pode perceber a influência das sílicas sobre a transparência dos materiais.

**Tabela 18.** Medidas de transmitância dos filmes, determinadas a 600 nm.

Filme	T <sub>600</sub> (%)	Filme	T <sub>600</sub> (%)	Filme	T <sub>600</sub> (%)
F.B	80,6	F.C	69,1	F.T	68,2
F.C <sub>0</sub>	62,0	F.C <sub>0</sub> _C	51,9	F.C <sub>0</sub> _T	64,4
F.C <sub>1</sub>	58,6	F.C <sub>1</sub> _C	48,7	F.C <sub>1</sub> _T	62,6
F.C <sub>8</sub>	67,0	F.C <sub>8</sub> _C	68,0	F.C <sub>8</sub> _T	71,8
F.C <sub>18</sub>	73,9	F.C <sub>18</sub> _C	76,1	F.C <sub>18</sub> _T	68,5
F.Aptes	47,6	F.Aptes_C	41,3	F.Aptes_T	51,3

Os resultados apresentados evidenciam que a incorporação de material sólido à blenda dos biopolímeros leva à redução na transparência dos filmes, o que pode prejudicar a aplicação desejada, entretanto, as variações observadas se devem em parte ao método de *casting* empregado na produção destes, em função do baixo controle sobre as espessuras durante a secagem em estufa. Apesar disso, os resultados apresentados para algumas das amostras sugerem que é possível obter filmes indicadores com boas transparências (próximas ou superiores a 70%)<sup>48</sup>, mas seria necessário um controle mais rigoroso sobre o preparo dos filmes para se obter resultados reprodutíveis.

Além de elevada transparência, os materiais empregados em embalagens para alimentos podem requerer a prevenção do produto contra processos de foto-oxidação. Por essa razão, a propriedade de barreira dos filmes para radiação ultravioleta foi demonstrada através dos espectros de transmitância na região entre 200 nm a 400 nm (Figura 24), sendo o valor em 280 nm selecionado para o estudo em questão<sup>87</sup>.



**Figura 24.** Espectros de transmitância dos filmes “branco” e “controle” em comparação aos que possuem o sensor encapsulado.

A blenda de alginato e PVA apresentou redução de quase 68% na transmissão da radiação de comprimento de onda indicado. Ao se adicionar curcumina e tanino, o bloqueio resultante foi de 85% e 98%, respectivamente. Comparando-se aos filmes em que os compostos se encontram encapsulados, observou-se ainda uma melhora nessa propriedade para o caso da curcumina, apresentando apenas 8% de transmitância a 280 nm. No caso do sensor contendo tanino encapsulado, o valor se manteve praticamente constante.

Os resultados obtidos confirmam a propriedade de barreira à radiação ultravioleta dos filmes produzidos, apresentando, portanto, potencial aplicação em embalagens ativas.

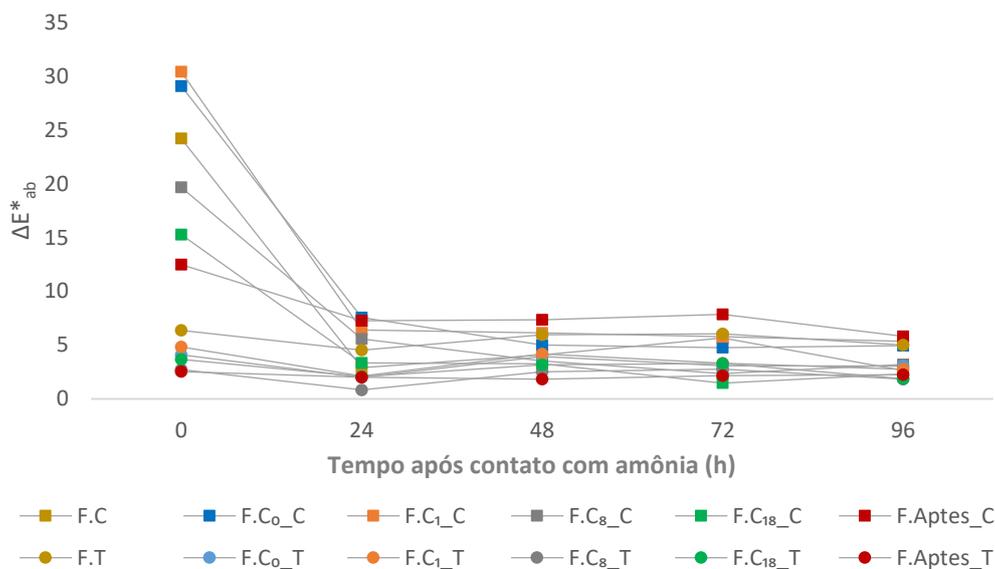
As propriedades mecânicas dos filmes também foram avaliadas. A Tabela 19 mostra os resultados de resistência à tração, ou tensão de ruptura, e a deformação na ruptura sofrida pelos filmes avaliados.

**Tabela 19.** Ensaio mecânico dos filmes.

Filme	Espessura média (mm)	Tensão de ruptura (MPa)	Deformação na ruptura (%)
F.B	0,15	2,3 ± 1,3	11,8 ± 4,0
F.C <sub>0</sub>	0,14	3,8 ± 0,9	13,0 ± 2,1
F.C <sub>0</sub> _C	0,16	2,9 ± 0,4	13,2 ± 3,8
F.C <sub>0</sub> _T	0,16	3,1 ± 0,7	15,1 ± 2,9

Diante do elevado desvio padrão apresentado no ensaio, não foi possível verificar alteração significativa das propriedades mecânicas dos filmes após incorporação dos sensores, e, pelo mesmo motivo, o módulo de elasticidade não foi determinado.

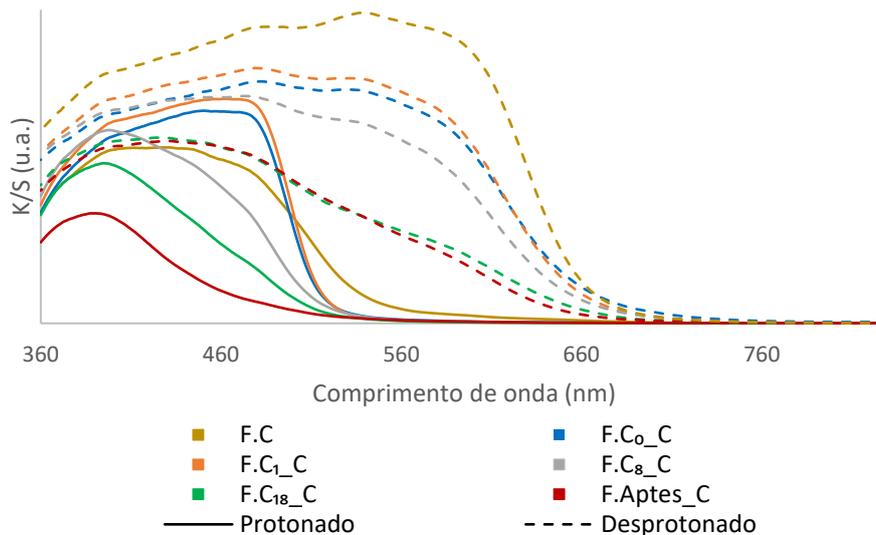
A avaliação dos filmes indicadores também foi realizada através da técnica UV-DRS, com objetivo de verificar se a propriedade halocrômica dos compostos é mantida após incorporá-los à matriz dos biopolímeros. O software Cary WinUV Color forneceu os valores das coordenadas no espaço de cor CIE L\*a\*b\* antes e após interação com vapor de amônia. A variação total na coloração ( $\Delta E^*_{ab}$ ), demonstrada na Figura 25, foi calculada com base na Equação 13.



**Figura 25.** Variação na coloração dos filmes após interação com amônia, e avaliação da reversibilidade.

Os resultados obtidos para os filmes indicadores diferem dos sensores em pó. Analisando-se primeiramente os filmes contendo curcumina, observa-se uma melhora no desempenho do composto livre e dos encapsulados em sílica C<sub>0</sub> e C<sub>1</sub>, provavelmente em função da hidrofiliicidade do filme, enquanto as outras matrizes apresentaram uma piora na resposta. Apesar disso, todos os filmes mantiveram o  $\Delta E^*_{ab}$  superior a 5, indicando que o observador consegue notar duas cores distintas, de acordo com a escala de percepção visual.

Essa variação se deu principalmente pelo aumento da coordenada a\* (verde-vermelho), acompanhado pela redução significativa no valor de b\* (azul-amarelo). Os espectros de UV-DRS, Figura 26, demonstram as alterações sofridas pelos filmes.



**Figura 26.** Espectros de UV-DRS dos filmes de alginato e PVA contendo curcumina protonada e desprotonada.

Com relação ao tempo necessário para haver uma mudança perceptível na coloração, determinado este através da filmagem do procedimento, observou-se que a alteração de todos os filmes contendo curcumina começa a ocorrer após cerca de 1 minuto de contato com o vapor de amônia, e se estende por até 5 minutos para as amostras contendo o composto encapsulado nas matrizes C<sub>0</sub>, C<sub>1</sub>, C<sub>8</sub> e C<sub>18</sub>. No caso do filme composto por curcumina encapsulada na matriz de sílica híbrida contendo Aptes, a mudança se estendeu por até 40 minutos; já o filme contendo curcumina não encapsulada levou cerca de 55 minutos para cessar a mudança.

Embora essa avaliação seja subjetiva, é possível afirmar que há uma variação bastante significativa no tempo necessário para que a mudança na coloração de cada filme seja percebida por um observador.

A avaliação da reversibilidade desses filmes demonstrou comportamento semelhante aos sensores em pó contendo curcumina, com a maior variação ocorrendo nas primeiras 24 horas, conforme pode ser observado através do coeficiente angular das retas na Figura 25, embora nesse caso não revertam a sua coloração original ou próximo a ela, ou seja, não apresentam  $\Delta E^*_{ab}$  inferior

a 2, nem mesmo após 96 horas, indicando que a alteração nos filmes foi irreversível.

Ao analisar os dados obtidos para os filmes contendo tanino na Figura 25, nota-se que a incorporação dos sensores encapsulados à matriz polimérica não afetou significativamente a performance ao interagir com a amônia, visto que os valores de  $\Delta E^*_{ab}$  se mantiveram na faixa de 2 a 5. Somente o filme contendo tanino não encapsulado apresentou duas cores distintas após contato com vapor alcalino, resultando em um  $\Delta E^*_{ab}$  de 6,4. Isso indica que todos os filmes podem ser utilizados com o propósito desejado, onde um observador inexperiente é capaz de notar a alteração na coloração, conforme escala de percepção visual, entretanto, se comparado à curcumina, seu desempenho nesse aspecto é bem inferior, e o encapsulamento tanto em sílica, quanto em sílica híbrida não ofereceu nenhuma vantagem.

O tempo necessário para provocar uma alteração na coloração não foi avaliado para os filmes contendo tanino pois a alteração foi lenta e gradual, não sendo possível estabelecer o intervalo em que a mudança ocorre.

No que diz respeito à propriedade de reversibilidade, à exceção do filme F.T, onde a alteração foi irreversível, nos filmes cujo tanino se encontra encapsulado houve reversibilidade da cor nas primeiras 24 horas. Após esse período, os valores sofreram flutuações.

Os resultados apresentados demonstram algumas alterações nas propriedades dos sensores após produção dos filmes de alginato e PVA, os quais apresentaram comportamentos diversos dependendo da matriz de sílica ao qual se encontra encapsulado.

## 6 Conclusão

A síntese sol-gel empregando fluoreto de amônio como catalisador possui a grande vantagem de aumentar a velocidade de reação, em comparação a outras rotas mais exploradas na literatura. O procedimento avaliado mostrou-se efetivo para a produção de sílica e sílicas híbridas contendo os grupamentos metil, octil, octadecil e 3-aminopropilsilano, conforme pôde ser verificado a partir da banda de estiramento assimétrico de siloxano nos espectros de FTIR. A reticulação das cadeias superior a 77%, além da presença de espécies trifuncionais de silício nas sílicas híbridas confirmam essa informação. A condensação do tetraetoxisilano nas sílicas apolares demonstrou correlação com o percentual de ciclos contendo seis unidades de siloxano na estrutura da rede, sendo que o maior percentual desses arranjos, ocasionado pela presença de cadeias orgânicas, é acompanhado pelo aumento na reticulação desses materiais. A introdução dessas cadeias à rede de sílica resultou ainda no aumento das áreas específicas dos sólidos. A exceção ficou para a amostra contendo grupo C<sub>18</sub>, o qual promoveu o bloqueio dos poros e conseqüente redução na capacidade de adsorção de nitrogênio.

Ao incorporar compostos naturais à sílica, observou-se redução de apenas 5% na condensação da rede, além de uma pequena perturbação nos percentuais de arranjos cíclicos contendo seis unidades de siloxano. A porosimetria de nitrogênio demonstrou que as estruturas de poros se mantiveram semelhantes às respectivas matrizes, entretanto, houve variação significativa na porosidade desses materiais, com áreas específicas variando entre 211,1 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> e 551,2 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> para àqueles que continham curcumina, e de 45,2 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> a 423,6 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> para os sólidos onde o tanino se encontrava encapsulado. Além disso, verificou-se que o procedimento de encapsulamento em diferentes matrizes afeta as bandas de absorção máxima na região do ultravioleta-visível, em função das interações estabelecidas principalmente com os anéis aromáticos dos compostos. A efetividade do encapsulamento foi investigada tanto por meio de FTIR, quanto pela microscopia confocal de varredura a laser, por meio das quais foi constatado que os compostos se encontravam em maior concentração no interior dos grãos, e distribuídos de

forma relativamente homogênea pela rede, com exceção dos encapsulados em sílica híbrida Aptes, onde observou-se aglomeração de ambos.

A resposta de cada sensor frente a alterações no pH do meio também demonstrou dependência com a matriz ao qual estava incorporado. No caso da curcumina, o procedimento de encapsulamento melhorou a performance do composto, levando a variação total na cor de até 3,5 vezes superior àquela obtida para o composto livre; enquanto para o tanino, o desempenho foi igual ou inferior ao determinado para o composto não encapsulado.

Após incorporação dos sistemas encapsulados em filmes poliméricos naturais, parte dos compostos foi lixiviado da rede das sílicas. Apesar disso, as matrizes demonstraram influência sobre a resposta dos sensores durante a interação com vapor de amônia, assim como na propriedade de barreira à radiação ultravioleta.

Os resultados apresentados confirmaram o desempenho principalmente da curcumina encapsulada em sílica e sílica híbrida contendo grupamento metilsilano para detecção de amônia, e os filmes de biopolímeros correspondentes apresentaram potencialidades para aplicação em embalagens inteligentes.

## 7 Referências bibliográficas

1. Alam, A. U.; Rathi, P.; Beshai, H.; Sarabha, G. K.; Jamal Deen, M. Fruit quality monitoring with smart packaging. *Sensors* **2021**, *21*, 1–30.
2. Jennifer, L. Key Reasons why Packaging is Important <https://www.linkedin.com/pulse/key-reasons-why-packaging-important-lisa-jennifer/> (acessado 25 de junho de 2023).
3. Intelligent Packaging Market by Technology, Level of Packaging, Application, End Use and Region. Forecast 2023 to 2033. <https://www.futuremarketinsights.com/reports/intelligent-packaging-market> (acessado 13 de junho de 2023).
4. Rios, D. A. da S.; Nakamoto, M. M.; Braga, A. R. C.; da Silva, E. M. C. Food coating using vegetable sources: importance and industrial potential, gaps of knowledge, current application, and future trends. *Applied Food Research* **2022**, *2*.
5. Yildirim, S.; Röcker, B.; Pettersen, M. K.; Nilsen-Nygaard, J.; Ayhan, Z.; Rutkaite, R.; Radusin, T.; Suminska, P.; Marcos, B.; Coma, V. Active Packaging Applications for Food. *Compr Rev Food Sci Food Saf* **2018**, *17*, 165–199.
6. Ganeson, K.; Mouriya, G. K.; Bhubalan, K.; Razifah, M. R.; Jasmine, R.; Sowmiya, S.; Amirul, A. A. A.; Vigneswari, S.; Ramakrishna, S. Smart packaging – A pragmatic solution to approach sustainable food waste management. *Food Packag Shelf Life* **2023**, *36*.
7. Yam, K. L.; Takhistov, P. T.; Miltz, J. Intelligent packaging: Concepts and applications. *J Food Sci* **2005**, *70*.
8. Chen, S.; Brahma, S.; Mackay, J.; Cao, C.; Aliakbarian, B. The role of smart packaging system in food supply chain. *J Food Sci* **2020**, *85*, 517–525.

9. Cheng, H.; Xu, H.; Julian McClements, D.; Chen, L.; Jiao, A.; Tian, Y.; Miao, M.; Jin, Z. Recent advances in intelligent food packaging materials: Principles, preparation and applications. *Food Chem* **2022**, *375*.
10. Ahmed, I.; Lin, H.; Zou, L.; Li, Z.; Brody, A. L.; Qazi, I. M.; Lv, L.; Pavase, T. R.; Khan, M. U.; Khan, S.; Sun, L. An overview of smart packaging technologies for monitoring safety and quality of meat and meat products. *Packaging Technology and Science* **2018**, *31*, 449–471.
11. Xiao-wei, H.; Xiao-bo, Z.; Ji-yong, S.; Zhi-hua, L.; Jie-wen, Z. Colorimetric sensor arrays based on chemo-responsive dyes for food odor visualization. *Trends Food Sci Technol* **2018**, *81*, 90–107.
12. Zhai, X.; Li, Z.; Shi, J.; Huang, X.; Sun, Z.; Zhang, D.; Zou, X.; Sun, Y.; Zhang, J.; Holmes, M.; Gong, Y.; Povey, M.; Wang, S. A colorimetric hydrogen sulfide sensor based on gellan gum-silver nanoparticles bionanocomposite for monitoring of meat spoilage in intelligent packaging. *Food Chem* **2019**, *290*, 135–143.
13. Ma, Y.; Yang, W.; Xia, Y.; Xue, W.; Wu, H.; Li, Z.; Zhang, F.; Qiu, B.; Fu, C. Properties and Applications of Intelligent Packaging Indicators for Food Spoilage. *Membranes* **2022**, *12*.
14. Ahari, H.; Soufiani, S. P. Smart and Active Food Packaging: Insights in Novel Food Packaging. *Front Microbiol* **2021**, *12*.
15. Vera, M.; Mella, C.; García, Y.; Jiménez, V. A.; Urbano, B. F. Recent advances in tannin-containing food biopackaging. *Trends Food Sci Technol* **2023**, *133*, 28–36.
16. Plastics Europe Plastics - The Facts 2022 <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2022/> (acessado 29 de abril de 2023).

17. European Bioplastics Bioplastics Market Update 2022. Continued growth: global production capacities of bioplastics 2022-2027 <http://www.european-bioplastics.org/news/publications/>.
18. Westlake, J. R.; Tran, M. W.; Jiang, Y.; Zhang, X.; Burrows, A. D.; Xie, M. Biodegradable biopolymers for active packaging: demand, development and directions. *Sustainable Food Technology* **2023**, *1*, 50–72.
19. Westlake, J. R.; Tran, M. W.; Jiang, Y.; Zhang, X.; Burrows, A. D.; Xie, M. Biodegradable Active Packaging with Controlled Release: Principles, Progress, and Prospects. *ACS Food Science and Technology* **2022**.
20. Jayakody, M. M.; Vanniarachchy, M. P. G.; Wijesekara, I. Seaweed derived alginate, agar, and carrageenan based edible coatings and films for the food industry: a review. *Journal of Food Measurement and Characterization* **2022**, *16*, 1195–1227.
21. Serrano-Aroca, Á.; Ferrandis-Montesinos, M.; Wang, R. Antiviral Properties of Alginate-Based Biomaterials: Promising Antiviral Agents against SARS-CoV-2. *ACS Appl Bio Mater* **2021**, *4*, 5897–5907.
22. Onyeaka, H.; Oibileke, K.; Makaka, G.; Nwokolo, N. Current Research and Applications of Starch-Based Biodegradable Films for Food Packaging. *Polymers* **2022**, *14*.
23. Neamtu, B.; Barbu, A.; Negrea, M. O.; Berghea-Neamțu, C. Ștefan; Popescu, D.; Zăhan, M.; Mireșan, V. Carrageenan-Based Compounds as Wound Healing Materials. *Int J Mol Sci* **2022**, *23*.
24. Liu, Y.; Ahmed, S.; Sameen, D. E.; Wang, Y.; Lu, R.; Dai, J.; Li, S.; Qin, W. A review of cellulose and its derivatives in biopolymer-based for food packaging application. *Trends Food Sci Technol* **2021**, *112*, 532–546.
25. Jiménez-Gómez, C. P.; Cecilia, J. A. Chitosan: A Natural Biopolymer with a Wide and Varied Range of Applications. *Molecules* **2020**, *25*.

26. Lu, Y.; Luo, Q.; Chu, Y.; Tao, N.; Deng, S.; Wang, L.; Li, L. Application of Gelatin in Food Packaging: A Review. *Polymers* **2022**, *14*.
27. Martau, G. A.; Mihai, M.; Vodnar, D. C. The use of chitosan, alginate, and pectin in the biomedical and food sector-biocompatibility, bioadhesiveness, and biodegradability. *Polymers* **2019**, *11*, 1837–1865.
28. Nasrollahzadeh, M.; Sajjadi, M.; Irvani, S.; Varma, R. S. Starch, cellulose, pectin, gum, alginate, chitin and chitosan derived (nano)materials for sustainable water treatment: A review. *Carbohydr Polym* **2021**, *251*.
29. Armentano, I.; Bitinis, N.; Fortunati, E.; Mattioli, S.; Rescignano, N.; Verdejo, R.; Lopez-Manchado, M. A.; Kenny, J. M. Multifunctional nanostructured PLA materials for packaging and tissue engineering. *Prog Polym Sci* **2013**, *38*, 1720–1747.
30. Abdullah, Z. W.; Dong, Y.; Davies, I. J.; Barbhuiya, S. PVA, PVA Blends, and Their Nanocomposites for Biodegradable Packaging Application. *Polymer - Plastics Technology and Engineering* **2017**, *56*, 1307–1344.
31. Kumar, A.; Sood, A.; Han, S. S. Poly (vinyl alcohol)-alginate as potential matrix for various applications: A focused review. *Carbohydr Polym* **2022**, *277*.
32. Mercado de ácido bioacético - Crescimento, tendências, impacto do COVID-19 e previsões (2023 - 2028) <https://www.mordorintelligence.com/pt/industry-reports/bio-acetic-acid-market> (acessado 20 de maio de 2023).
33. Yuvaraj, D.; Iyyappan, J.; Gnanasekaran, R.; Ishwarya, G.; Harshini, R. P.; Dhithya, V.; Chandran, M.; Kanishka, V.; Gomathi, K. Advances in bio food packaging – An overview. *Heliyon* **2021**, *7*.
34. Alizadeh-Sani, M.; Mohammadian, E.; Rhim, J. W.; Jafari, S. M. pH-sensitive (halochromic) smart packaging films based on natural food

- colorants for the monitoring of food quality and safety. *Trends Food Sci Technol* **2020**, *105*, 93–144.
35. Almasi, H.; Forghani, S.; Moradi, M. Recent advances on intelligent food freshness indicators; an update on natural colorants and methods of preparation. *Food Packag Shelf Life* **2022**, *32*.
  36. EcheGARAY, N.; Guzel, N.; Kumar, M.; Guzel, M.; Hassoun, A.; Lorenzo, J. M. Recent advancements in natural colorants and their application as coloring in food and in intelligent food packaging. *Food Chem* **2023**, *404*.
  37. Bhawana; Basniwal, R. K.; Buttar, H. S.; Jain, V. K.; Jain, N. Curcumin nanoparticles: Preparation, characterization, and antimicrobial study. *J Agric Food Chem* **2011**, *59*, 2056–2061.
  38. Kharat, M.; Du, Z.; Zhang, G.; McClements, D. J. Physical and Chemical Stability of Curcumin in Aqueous Solutions and Emulsions: Impact of pH, Temperature, and Molecular Environment. *J Agric Food Chem* **2017**, *65*, 1525–1532.
  39. Tønnesen, H. H.; Másson, M.; Loftsson, T. Studies of curcumin and curcuminoids. XXVII. Cyclodextrin complexation: solubility, chemical and photochemical stability. *Int J Pharm* **2002**, *244*, 127–135.
  40. Pfeiffer, E.; Höhle, S.; Solyom, A. M.; Metzler, M. Studies on the stability of turmeric constituents. *J Food Eng* **2003**, *56*, 257–259.
  41. Griesser, M.; Pistis, V.; Suzuki, T.; Tejera, N.; Pratt, D. A.; Schneider, C. Autoxidative and cyclooxygenase-2 catalyzed transformation of the dietary chemopreventive agent curcumin. *Journal of Biological Chemistry* **2011**, *286*, 1114–1124.
  42. Gordon, O. N.; Luis, P. B.; Ashley, R. E.; OsheroFF, N.; Schneider, C. Oxidative Transformation of Demethoxy- and Bisdemethoxycurcumin: Products, Mechanism of Formation, and Poisoning of Human Topoisomerase II $\alpha$ . *Chem Res Toxicol* **2015**, *28*, 989–996.

43. Ribeiro, T. de C.; Sábio, R. M.; Luiz, M. T.; de Souza, L. C.; Fonseca-Santos, B.; Cides da Silva, L. C.; Fantini, M. C. de A.; Planeta, C. da S.; Chorilli, M. Curcumin-Loaded Mesoporous Silica Nanoparticles Dispersed in Thermo-Responsive Hydrogel as Potential Alzheimer Disease Therapy. *Pharmaceutics* **2022**, *14*.
44. Liu, Y.; Cai, Y.; Jiang, X.; Wu, J.; Le, X. Molecular interactions, characterization and antimicrobial activity of curcumin-chitosan blend films. *Food Hydrocoll* **2016**, *52*, 564–572.
45. Liu, J.; Wang, H.; Wang, P.; Guo, M.; Jiang, S.; Li, X.; Jiang, S. Films based on  $\kappa$ -carrageenan incorporated with curcumin for freshness monitoring. *Food Hydrocoll* **2018**, *83*, 134–142.
46. Zhai, X.; Wang, X.; Zhang, J.; Yang, Z.; Sun, Y.; Li, Z.; Huang, X.; Holmes, M.; Gong, Y.; Povey, M.; Shi, J.; Zou, X. Extruded low density polyethylene-curcumin film: A hydrophobic ammonia sensor for intelligent food packaging. *Food Packag Shelf Life* **2020**, *26*.
47. Ezati, P.; Rhim, J. W. pH-responsive pectin-based multifunctional films incorporated with curcumin and sulfur nanoparticles. *Carbohydr Polym* **2020**, *230*.
48. Cvek, M.; Paul, U. C.; Zia, J.; Mancini, G.; Sedlarik, V.; Athanassiou, A. Biodegradable Films of PLA/PPC and Curcumin as Packaging Materials and Smart Indicators of Food Spoilage. *ACS Appl Mater Interfaces* **2022**, *14*, 14654–14667.
49. Melo, L. F. M. de; Aquino-Martins, V. G. de Q.; Silva, A. P. da; Oliveira Rocha, H. A.; Scortecci, K. C. Biological and pharmacological aspects of tannins and potential biotechnological applications. *Food Chem* **2023**, *414*.
50. Koleckar, V.; Kubikova, K.; Rehakova, Z.; Kuca, K.; Jun, D.; Jahodar, L.; Opletal, L. Condensed and Hydrolysable Tannins as Antioxidants Influencing the Health. *Reviews in Medicinal Chemistry* **2008**, *8*, 436–447.

51. Quideau, S.; Deffieux, D.; Douat-Casassus, C.; Pouységu, L. Plant polyphenols: Chemical properties, biological activities, and synthesis. *Angewandte Chemie - International Edition* **2011**, *50*, 586–621.
52. Picariello, L.; Gambuti, A.; Petracca, F.; Rinaldi, A.; Moio, L. Enological tannins affect acetaldehyde evolution, colour stability and tannin reactivity during forced oxidation of red wine. *Int J Food Sci Technol* **2018**, *53*, 228–236.
53. Panzella, L.; Napolitano, A. Condensed Tannins, a Viable Solution to Meet the Need for Sustainable and Effective Multifunctionality in Food Packaging: Structure, Sources, and Properties. *J Agric Food Chem* **2022**, *70*, 751–758.
54. Han, Y.; Yu, M.; Wang, L. Bio-based films prepared with soybean by-products and pine (*Pinus densiflora*) bark extract. *J Clean Prod* **2018**, *187*, 1–8.
55. Cano, A.; Contreras, C.; Chiralt, A.; González-Martínez, C. Using tannins as active compounds to develop antioxidant and antimicrobial chitosan and cellulose based films. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications* **2021**, *2*.
56. Etxabide, A.; Yang, Y.; Maté, J. I.; de la Caba, K.; Kilmartin, P. A. Developing active and intelligent films through the incorporation of grape skin and seed tannin extracts into gelatin. *Food Packag Shelf Life* **2022**, *33*.
57. Avnir, D.; Ottolenghi, M.; Braun, S.; Zusman, R. Doped sol-gel glasses for obtaining chemical interactions **1994**.
58. Lei, Q.; Guo, J.; Noureddine, A.; Wang, A.; Wuttke, S.; Brinker, C. J.; Zhu, W. Sol–Gel-Based Advanced Porous Silica Materials for Biomedical Applications. *Adv Funct Mater* **2020**, *30*.

59. Coradin, T.; Boissière, M.; Livage, J. Sol-gel Chemistry in Medicinal Science. *Curr Med Chem* **2006**, *13*, 99–108.
60. Schubert, U.; Hüsing, N. *Synthesis of Inorganic Materials*; Wiley-VCH.; 2005.
61. Guglielmi, M.; Kickelbick, G.; Martucci, A. In *Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies*; New York, 2014.
62. Erigoni, A.; Diaz, U. Porous silica-based organic-inorganic hybrid catalysts: A review. *Catalysts* **2021**, *11*, 1–39.
63. Levy, D.; Zayat, M.; Schubert, U.; Deshmukh, R. *The Sol-Gel Handbook*; Levy, D.; Zayat, M., Eds.; Wiley-VCH.; Weinheim, Germany, 2015; Vol. 1.
64. Hu, T. M.; Lin, C. Y.; Wu, M. J. Kinetics of fluoride-catalysed synthesis of organosilica colloids in aqueous solutions of amphiphiles. *RSC Adv* **2019**, *9*, 28028–28037.
65. Ciriminna, R.; Sciortino, M.; Alonzo, G.; De Schrijver, A.; Pagliaro, M. From molecules to systems: Sol-gel microencapsulation in silica-based materials. *Chem Rev* **2011**, *111*, 765–789.
66. Silica Aerogel (TEOS, Base-Catalyzed) <http://www.aerogel.org/> (acessado 13 de novembro de 2022).
67. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **2015**, *87*, 1051–1069.
68. Wendlandt, W. W. M. A. of R. Spectroscopy. N. Y. I. 1966. *Modern Aspects of Reflectance Spectroscopy*; Springer US, 1968.

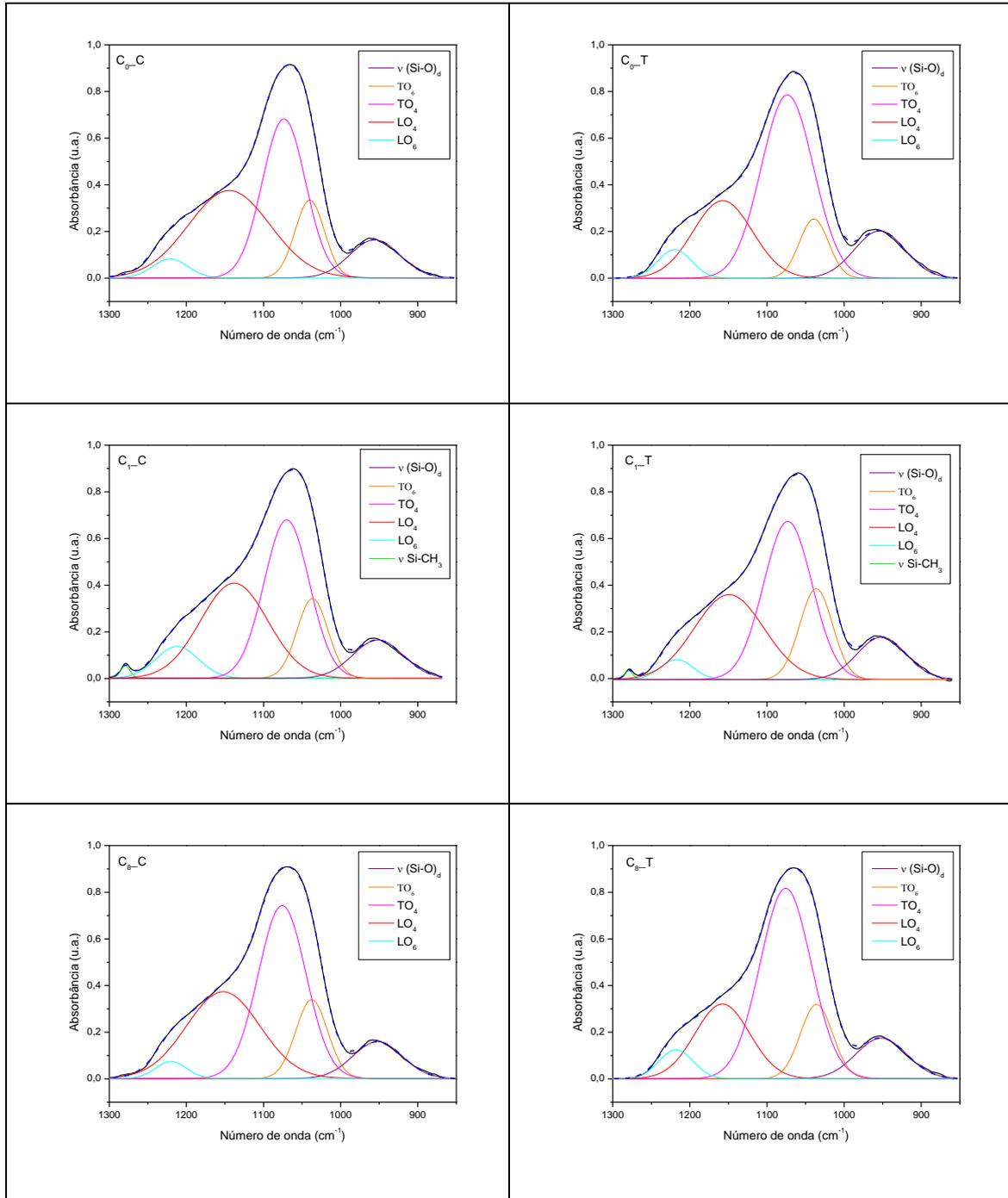
69. Fidalgo, A.; Ilharco, L. M. Chemical Tailoring of Porous Silica Xerogels: Local Structure by Vibrational Spectroscopy. *Chemistry - A European Journal* **2004**, *10*, 392–398.
70. Fidalgo, A.; Ciriminna, R.; Ilharco, L. M.; Pagliaro, M. Role of the alkyl-alkoxide precursor on the structure and catalytic properties of hybrid sol-gel catalysts. *Chemistry of Materials* **2005**, *17*, 6686–6694.
71. Brambilla, R.; Pires, G. P.; dos Santos, J. H. Z.; Miranda, M. S. L.; Chornik, B. Octadecylsilane-modified silicas prepared by grafting and sol-gel methods. *J Electron Spectros Relat Phenomena* **2007**, *156–158*, 413–420.
72. Larkin, P. *Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation*; Elsevier.; 2011.
73. Colthup, N. B.; Daly, L. H.; Wiberley, S. E. *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*; ACADEMIC PRESS, INC.; Academic Press: San Diego, CA, 1990.
74. Ciriminna, R.; Fidalgo, A.; Pandarus, V.; Béland, F.; Ilharco, L. M.; Pagliaro, M. The sol-gel route to advanced silica-based materials and recent applications. *Chem Rev* **2013**, *113*, 6592–6620.
75. Brambilla, R.; Poisson, J.; Radtke, C.; Miranda, M. S. L.; Cardoso, M. B.; Butler, I. S.; Dos Santos, J. H. Z. Sol-gel preparation of aminopropyl-silica-magnesia hybrid materials. *J Solgel Sci Technol* **2011**, *59*, 135–144.
76. Kunst, S. R.; Longhi, M.; Rossa Beltrami, L. V.; Zini, L. P.; Boniatti, R.; Piaggio Cardoso, H. R.; Ortega Vega, M. R.; De Fraga Malfatti, C. Effect of concentrations of plasticizers on the sol-gel properties developed from alkoxides precursors. *Polimeros* **2017**, *27*, 346–352.
77. da Silva, A. dos S. Zeólitas híbridas produzidas por métodos sem solvente a partir de sílicas híbridas produzidas pelo método sol-gel, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2019.

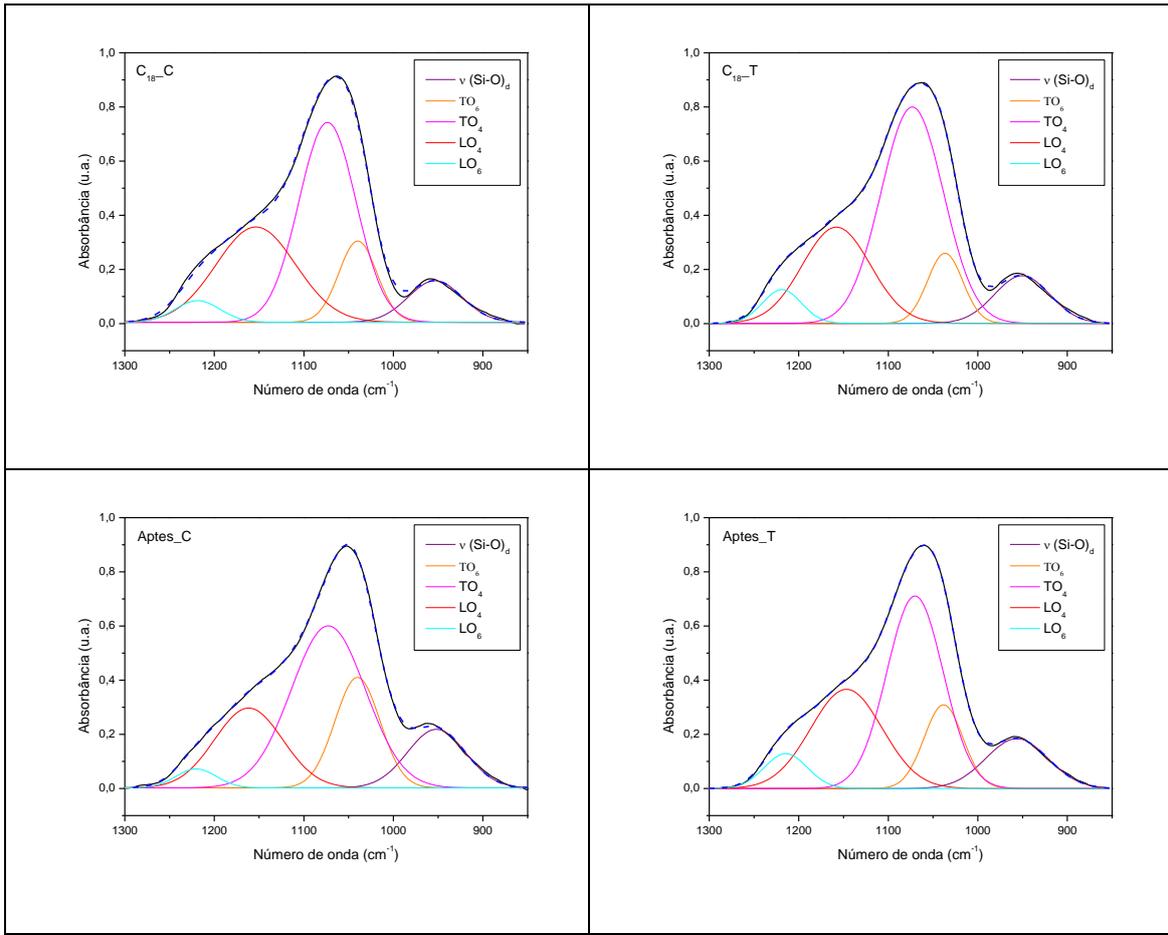
78. Capeletti, L. B.; dos Santos, C.; da Rocha, Z. N.; Cardoso, M. B.; dos Santos, J. H. Z. Chemically modified silica-based sensors: Effect of the nature of organosilane. *Sens Actuators B Chem* **2019**, *282*, 798–808.
79. Nobbmann, U. Polydispersity – what does it mean for DLS and chromatography? <https://www.materials-talks.com/polydispersity-what-does-it-mean-for-dls-and-chromatography/> (acessado 1 de agosto de 2023).
80. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. *Princípios de Análise Instrumental*; 5th ed.; Bookman, 2002.
81. Rao, C. N. R. *Ultra-violet and visible spectroscopy*; Butterworth.; London, 1975.
82. Choudhury, A. K. R. *Principles of Colour and Appearance Measurement*; Woodhead Publishing, 2015; Vol. 2.
83. Suba, V.; Saravanabhavan, M.; Krishna, L. S.; Kaleemulla, S.; Ranjith Kumar, E.; Rathika, G. Evaluation of curcumin assistance in the antimicrobial and photocatalytic activity of a carbon based TiO<sub>2</sub> nanocomposite. *New Journal of Chemistry* **2020**, *44*, 15895–15907.
84. Schanda, J. *Colorimetry: Understanding the CIE System*; John Wiley & Sons, Inc., Hoboken: New Jersey, USA, 2007.
85. Stefan, W. M. C.; Tatol, M. Color difference Delta E - A survey. *Mach. Graph. Vis.* **2011**, *20*, 383–411.
86. Yanga, M.; Shi, J.; Xia, Y. Effect of SiO<sub>2</sub>, PVA and glycerol concentrations on chemical and mechanical properties of alginate-based films. *Int J Biol Macromol* **2018**, *107*, 2686–2694.
87. Roy, S.; Rhim, J. W.; Jaiswal, L. Bioactive agar-based functional composite film incorporated with copper sulfide nanoparticles. *Food Hydrocoll* **2019**, *93*, 156–166.

88. IUPAC In *Compendium of Chemical Terminology*; International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 2014; Vol. Versão Online.

## ANEXOS

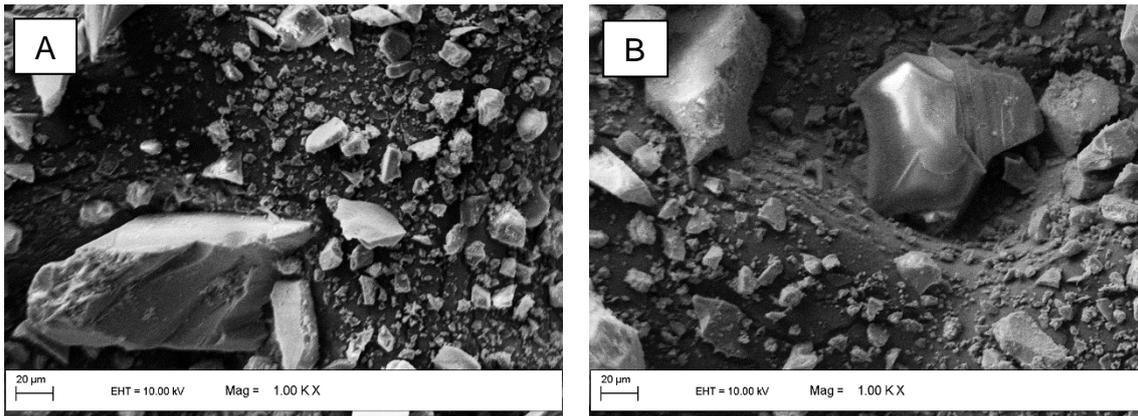
Região do espectro de infravermelho de  $1300\text{ cm}^{-1}$  a  $850\text{ cm}^{-1}$  das amostras contendo curcumina e tanino encapsulados em sílica e sílica híbrida.

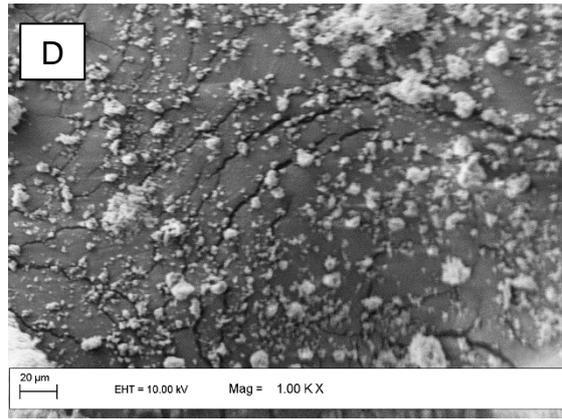
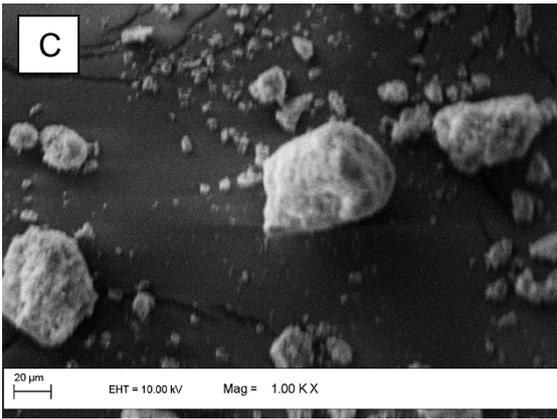




Deconvolução e identificação das bandas na região de 1300 cm<sup>-1</sup> a 850 cm<sup>-1</sup> dos espectros de FTIR-ATR dos sensores.

### Micrografias dos sensores obtidos por MEV





Micrografias dos sensores C<sub>0</sub>\_C (A), C<sub>0</sub>\_T (B), C<sub>18</sub>\_C (C) e C<sub>18</sub>\_T (D).