

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

CENTRO TECNOLÓGICO

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS

DESENVOLVIMENTO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE FILMES INDICADORES CONTENDO ANTOCIANINAS DA CASCA DE JABUTICABA (Plinia jaboticaba)

Manoela Bernardes Terrazas

Florianópolis

MANOELA BERNARDES TERRAZAS

DESENVOLVIMENTO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE FILMES INDICADORES CONTENDO ANTOCIANINAS DA CASCA DE JABUTICABA (Plinia jaboticaba)

Trabalho de Conclusão do Curso de Graduação em Engenharia de Alimentos, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina apresentado como requisito para a obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Germán Ayala Valencia

Coorientadora: Eng.^a Cristiane Capello

AGRADECIMENTOS

À minha amada família, em especial meus pais, Félix e Cláudia, meus irmãos Graziela e Gabriel, e minha avó Vilma por todo carinho, incentivo, compreensão e fé. Dedico esta conquista a vocês.

Às amigas Heloisa Vanderlinde, Lilian Santos, Luiza Neves e Silvia Salvan pela empatia, lealdade, companheirismo e apoio em todos os momentos.

À Jaine Pelicioli pelo convívio, parceria e assistência durante a realização deste trabalho.

Ao orientador prof. Dr. Germán Ayala Valencia e a Eng.ª de Alimentos Cristiane Capello pelos ensinamentos, dedicação, paciência e confiança em mim depositada.

À Universidade Federal de Santa Catarina, ao corpo docente do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos, à SAEQA e aos colegas de curso por contribuírem para minha formação profissional e pessoal.

A todos os integrantes do LiEB que de alguma forma colaboraram para essa pesquisa.

Aos membros da banca examinadora, prof.ª Dra. Alcilene Rodrigues Monteiro Fritz e prof. Dr. Acácio Antonio Ferreira Zielinski, por aceitarem o convite.

RESUMO

A jabuticaba é um fruto originário do bioma Mata Atlântica, comum nas regiões centro, sul e sudeste do Brasil, e que possui safra entre os meses de agosto e novembro. A casca da jabuticaba é um subproduto da indústria de alimentos que apresenta grande potencial de aplicação devido às antocianinas. Embalagens inteligentes são aquelas capazes de fornecer informações em tempo real aos consumidores, sobre a qualidade e segurança dos alimentos embalados. Na sua composição, podem estar presentes pigmentos naturais, não tóxicos, solúveis em água e sensíveis a mudanças de pH, como as antocianinas. A partir da associação entre quitosana, polivinil álcool e antocianinas da casca de jabuticaba sabará (Plinia jaboticaba), foram desenvolvidos e caracterizados filmes indicadores que mudam de cor conforme o pH. Inicialmente, foram extraídas antocianinas da casca de jabuticaba liofilizada e em pó utilizando para tal, uma mistura de água destilada e ácido clorídrico (37 % b.u.) na proporção 100:1 (v/v), sob condições de 35 °C, 100 rpm e 60 min. Na sequência, os filmes foram elaborados pela técnica de casting e as características físico-químicas, bem como a sensibilidade a mudanças de pH dos mesmos estudadas, respeitando-se 7 dias de acondicionamento. Então, realizaram-se as seguintes análises: umidade, espessura, opacidade, ângulo de contato, solubilidade em água, migração, colorimetria, e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os resultados obtidos mostram que os filmes com antocianinas apresentaram maior espessura. A higroscopicidade, opacidade, hidrofobicidade da superfície dos filmes e solubilidade não foram afetadas pela presença de antocianinas. Devido a esta última, observou-se uma migração de antocianinas considerável, 31,29 %. Para um observador, a cor dos filmes indicadores é perceptível e possui tonalidade vermelha. As interações entre antocianinas e as cadeias poliméricas ocorrem através de ligações de hidrogênio. O frescor de carne bovina foi avaliado mediante aplicação dos filmes, que se mostraram capazes de indicar a degradação do produto, porque mudaram visivelmente de cor em pH básicos. Ou seja, os filmes são capazes de atuar como embalagem indicadora de frescor.

Palavras-chave: Antocianinas. Embalgens inteligentes. Subproduto. Técnica de casting.

ABSTRACT

The jabuticaba is a fruit that originated from the Atlantic Forest biome, common in the central, southern and southeastern regions of Brazil, and that has a harvest between the months of august and november. The jabuticaba peel is a by-product of the food industry that has great potential for application due to anthocyanins. Intelligent packages are those capable of providing consumers with real-time information on the quality and safety of packaged food. In its composition, natural pigments may be present, non-toxic, water-soluble and sensitive to pH changes, such as anthocyanins. From the association between chitosan, polyvinyl alcohol and anthocyanins of the jabuticaba sabará peel (Plinia jaboticaba), indicator films that change color according to the pH were developed and characterized. Initially, anthocyanins were extracted from the freeze-dried jabuticaba peel powder using a mixture of distilled water and hydrochloric acid (37 % wt) in the proportion 100:1 (v/v), under conditions of 35 °C, 100 rpm and 60 min. Subsequently, the films were prepared by casting technique and physical-chemical characteristics, as well as sensitivity to changes in pH of the same studied, respecting 7 days of packaging. Then, the following analyses were performed: humidity, thickness, opacity, contact angle, water solubility, migration, colorimetry, and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). The results obtained show that films with anthocyanins showed greater thickness. Hygroscopicity, opacity, hydrophobicity of the surface of the films and solubility were not affected by the presence of anthocyanins. Due to the latter, a considerable migration of anthocyanins was observed, 31.29 %. For an observer, the color of the indicator films is noticeable and has a red hue. The interactions between anthocyanins and polymeric chains occur through hydrogen bonds. The freshness of beef was evaluated by the application of films, which proved capable of indicating the degradation of the product, because they visibly changed color at basic pH. That is, the films are able to act as a freshness indicator packaging.

Keywords: Anthocyanins. By-product. *Casting* technique. Intelligent packagings.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Representação do princípio de funcionamento de um sensor	16
Figura 2 - Estrutura básica do cátion flavilium.	20
Figura 3 - Árvore da jabuticaba Sabará.	19
Figura 4 - Fluxograma das etapas executadas neste trabalho.	24
Figura 5 - Jabuticaba sabará (<i>Plinia jaboticaba</i>)2	24
Figura 6 - Fragmentação da matéria liofilizada em moinho de facas	25
Figura 7 - Extração de antocianinas no shaker	27
Figura 8 - Espectrofotômetro U-2900, Hitachi	28
Figura 9 - Goniômetro de ângulo de contato.	32
Figura 10 - Representação do espaço de cor CIELab.	34
Figura 11 - Espectrofotômetro FTIR.	36
Figura 12 - Extrato de jabuticaba.	39
Figura 13 - Extrato de antocianinas da casca de jabuticaba variando de cor com o pH	40
Figura 14 - Mudanças de cor com pH em extrato de antocianinas	40
Figura 15 - Filmes desenvolvidos: A (0% de antocianinas, controle) e B (0,1% de	de
antocianinas, indicador)	41
Figura 16 - Representação do ângulo de contato formado entre a gota e a superfície A (film	ne
controle, 0 %,) e entre a gota e a superfície B (filme indicador, 0,1 %).	44
Figura 17 - Variação de cor com o pH dos filmes indicadores (0,1% de antocianinas)	46
Figura 18 - FTIR dos filmes controle (0 %) e indicador (0,1%).	47
Figura 19 - Aplicação dos filmes como indicador de frescor de carne bovina	1 9

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tempos de extração (35 °C), e as respectivas concentrações de antociani	inas
monoméricas totais extraídas da casca de jabuticaba liofilizada e em pó	38
Tabela 2 - Teor de umidade nos filmes.	41
Tabela 3 - Espessuras dos filmes.	42
Tabela 4 - Opacidade dos filmes.	43
Tabela 5 - Ângulo de contato da água nos filmes	43
Tabela 6 - Solubilidade em água dos filmes.	45
Tabela 7 - Coordenadas da escala CIELab e diferença de cor (ΔE *) para os filmes	46
Tabela 8 - Associação entre a banda característica e grupamentos químicos nos filmes	48

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AOAC: Association of Official Analytical Chemists;

ATR: Reflexão total atenuada;

b.u.: Base úmida;

CIE: Comissão Internacional de Iluminação (Commission International de l'Eclairage);

EQA: Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos;

FTIR: Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (Fourier-transform

infrared spectroscopy);

PVA: Polivinil álcool;

UFSC: Universidade Federal de Santa Catarina.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.2	OBJETIVOS	13
1.2.1	Objetivo Geral	13
1.2.2	Objetivos Específicos	13
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1	EMBALAGENS INTELIGENTES	14
2.1.1	Portadores de dados	15
2.1.2	Sensores	15
2.1.3	Indicadores	16
2.2	JABUTICABA	18
2.3	ANTOCIANINAS	20
2.4	PRODUÇÃO DE FILMES PELA TÉCNICA DE CASTING	22
3	MATERIAS E MÉTODOS	23
3.1	MATERIA-PRIMA	24
3.2	METODOLOGIA ANALÍTICA	25
3.2.1	Determinação do teor de umidade da jabuticaba liofilizada e em pó	25
3.2.2	Extração acidificada de antocianinas	26
3.2.3	Determinação da concentração de antocianinas monoméricas totais no extr	ato27
3.2.4	Análise colorimétrica visual do extrato	29
3.2.5	Produção de filmes indicadores contendo antocianinas	29
3.2.6	Caracterização dos filmes	30
3.2.6.1	Teor de umidade	30
3.2.6.2	Espessura	30
3.2.6.3	Opacidade	31
3.2.6.4	Ângulo de contato	31
3.2.6.5	Solubilidade em água e Migração de antocianinas	32

3.2.6.6	Colorimetria	33
3.2.6.7	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	35
3.2.6.8	Aplicação dos filmes como embalagem indicadora	36
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1	TEOR DE UMIDADE DA CASCA DE JABUTICABA LIOFILIZADA E EM PÓ	Ó 37
4.2	CONCENTRAÇÃO DE ANTOCIANINAS MONOMÉRICAS TOTAIS	NO
EXTRA	ATO	38
4.3	ANÁLISE COLORIMÉTRICA VISUAL DO EXTRATO	39
4.4	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES	41
4.4.1	Teor de umidade	41
4.4.2	Espessura	42
4.4.3	Opacidade	43
4.4.4	Ângulo de Contato	43
4.4.5	Solubilidade em água e Migração de antocianinas	45
4.4.6	Colorimetria	45
4.4.7	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	47
4.5	APLICAÇÃO DOS FILMES COMO EMBALAGEM INDICADORA	49
5	CONCLUSÃO	50
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	51
7	REFERÊNCIAS	52

1 INTRODUÇÃO

A sociedade está cada vez mais atenta a qualidade e segurança dos produtos alimentícios disponíveis para o consumo, requisitos que também estão relacionados às embalagens. Embora a forma de acondicionamento tradicional contribua e seja essencial para o desenvolvimento dos sistemas de distribuição de alimentos, esta não é mais suficiente para atender as demandas do mercado, por isso, embalagens inteligentes têm sido estudadas e desenvolvidas (YAM, 2012).

Embalagens inteligentes são aquelas capazes de monitorar e transmitir aos fabricantes, varejistas e consumidores, informações sobre a qualidade, segurança e rastreabilidade dos alimentos embalados (JANG; WON, 2014). Esse tipo de embalagem pode incorporar na sua matriz, indicadores (VANDERROOST et al., 2014), como as antocianinas, pigmentos naturais, não tóxicos, solúveis em água e sensíveis a mudanças de pH (FOSSEN; ANDERSEN, 1998).

Filmes indicadores contendo antocianinas fornecem informações qualitativas imediatas, por meio de recursos visuais (KERRY; O'GRADY; HOGAN, 2006) seja pela difusão ou alteração na intensidade do pigmento. Sendo assim, são capazes de apontar o frescor ou estágio de deterioração de muitos alimentos, uma vez que estes estão associados a determinadas faixas de pH.

O emprego desse sistema é uma alternativa às embalagens plásticas (MA et al., 2018). Sobretudo, é de grande interesse para a indústria de alimentos, por ser uma proposta economicamente viável, que pode aproveitar possíveis rejeitos da indústria de alimentos (como cascas de frutas), além de gerar valor agregado ao produto final.

Este trabalho tem como propósito estudar uma matéria-prima comum no Brasil, como a jabuticaba (CITADIN; DANNER; SASSO, 2010), mas pouco explorada no que diz respeito às embalagens inteligentes. Visando um nicho mercadológico, filmes sensíveis a mudanças de pH, contendo quitosana, PVA e antocianinas extraídas da casca de jabuticaba, foram desenvolvidos, caracterizados, e por fim, aplicados como embalagem indicadora para avaliar o frescor de carne bovina.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral foi produzir filmes indicadores sensíveis a mudanças de pH.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Produzir material em pó desidratado a partir das cascas de jabuticaba, utilizando técnicas de liofilização e moagem;
- Extrair, utilizando água acidificada, as antocianinas presentes no pó das cascas de jabuticaba desidratadas;
- Quantificar a presença de antocianinas no extrato pelo método colorimétrico e caracterizar o extrato frente à mudança de cor em função do pH;
- Elaborar filmes indicadores de pH pela técnica de *casting*, incorporando à matriz polimérica constituída de quitosana e polivinil álcool, o extrato contendo antocianinas da casca de jabuticaba;
- o Caracterizar as principais propriedades físicas dos filmes indicadores;
- o Estudar a sensibilidade dos filmes indicadores a mudanças de pH.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 EMBALAGENS INTELIGENTES

De acordo com Barão (2011) embalagem alimentícia é o invólucro, recipiente ou qualquer forma de acondicionamento, removível ou não, destinada a cobrir, empacotar, envasar, proteger ou manter, matérias-primas, produtos semielaborados ou produtos acabados.

Tecnologias como as embalagens inteligentes e embalagens ativas têm sido aplicadas para ampliar as quatro funções básicas, descritas por Kelsey (1985), de uma embalagem tradicional: proteção, comunicação, conveniência e contenção.

Embalagens ativas atuam de modo a manter, ou melhorar as condições do produto aumentando a sua vida de prateleira. Para isso, incorporam componentes capazes de liberar e absorver substâncias do alimento, ou do ambiente que os envolve (COMISSÃO EUROPÉIA, 2004). Dentre os sistemas de embalagens ativas encontram-se: captadores de etileno, reguladores de umidade, captadores e emissores de CO₂, dispositivos que controlam a liberação ou adsorção de sabores e odores (VERMEIREN et al., 1999).

A capacidade de detectar estímulos dos meios externos e internos (YAM; TAKHISTOV; MILTZ, 2005), monitorar e transmitir às partes interessadas da cadeia de abastecimento, informações sobre a qualidade, segurança e rastreabilidade dos alimentos, está associada às embalagens inteligentes (JANG; WON, 2014). Esse tipo de embalagem pode incorporar na sua matriz, indicadores (VANDERROOST et al., 2014). A comunicação eficaz realizada pelas embalagens inteligentes contribui para tomadas de decisões acertadas de fabricantes, varejistas e consumidores, em relação aos alimentos acondicionados (YAM, 2012). Esse tipo de embalagem pode identificar produtos não conformes em tempo hábil, reduzindo os riscos para a saúde. É possível constatar quais são os processos que afetam os atributos dos alimentos e a partir daí traçar estratégias para obter a qualidade final desejada (HEISING et al., 2014).

Portanto, embalagem ativa é aquela que toma alguma ação, enquanto a embalagem inteligente detecta e compartilha informações (YAM; TAKHISTOV; MILTZ, 2005). É possível elaborar uma embalagem que combine os benefícios decorrentes das tecnologias ativas e inteligentes (VANDERROOST et al., 2014).

Segundo Kerry, O'Grady e Hogan (2006) existem três categorias principais de sistemas inteligentes: portadores de dados, sensores e indicadores. Segundo Heising et al.

(2013) estas tecnologias diferem umas das outras na composição física ("hardware"), e também quanto aos dados (quantidade, tipo e forma como são obtidos e divulgados).

2.1.1 Portadores de dados

São utilizados para armazenar e transmitir dados de maneira eficiente, tendo como finalidade a rastreabilidade do produto durante o armazenamento e distribuição (KERRY; O'GRADY; HOGAN, 2006). Os principais exemplos são os códigos de barras e etiquetas de identificação por radiofrequência.

O código de barras é representado por barras espaçadas, com largura e espessura reguláveis, capazes de armazenar dados. Um leitor óptico varre a disposição das barras e coleta as informações ali registradas, na forma de caracteres alfanuméricos (MAHALIK; KIM, 2016). Como ferramenta inteligente, os códigos de barras podem ser utilizados para identificar e rastrear o histórico dos produtos, bem como monitorar o estoque (YAM; TAKHISTOV; MILTZ, 2005).

Uma etiqueta de identificação por radiofrequência é composta por um microchip que está conectado a uma pequena antena. Nesse sistema, os dados são tomados por um leitor que emite ondas de rádio. Estes são transmitidos para um computador que realiza análises para tomadas de decisões (WANT, 2004).

As etiquetas de identificação por radiofrequência podem ser classificadas em 2 tipos: passivas e ativas. As primeiras, não possuem bateria e são alimentadas através da energia fornecida pelo leitor, enquanto as outras têm bateria própria para alimentar os circuitos do microchip e difundir sinais ao leitor (BIBI et al., 2017). Essa tecnologia pode ser aplicada em produtos de hortifruti, cárneos, pescados, laticínios, panificação e bebidas (COSTA et al., 2013).

2.1.2 Sensores

De maneira geral um sensor é usado para detectar, localizar ou quantificar energia ou matéria, emitindo um sinal para a detecção ou medição de uma propriedade física ou química à qual o aparato responde (KRESS-ROGERS; BRIMELOW, 1998).

Atuando como embalagens inteligentes, são dispositivos eletrônicos capazes de monitorar o alimento. A informação é obtida a partir da adsorção do analito alvo pela área do

receptor, que possui revestimento quimio-seletivo. A detecção do analito induz a uma alteração no receptor, que através do transdutor, é emitida na forma de um sinal que possibilita a sua leitura, seja ele elétrico, óptico, térmico ou químico (NEETHIRAJAN; JAYAS; SADISTAP, 2009). Os principais componentes de um sensor são: receptor, transdutor, processador de sinal eletrônico e unidade de exibição de sinais, sendo estes representados na Figura 1.

ELECTRODE

THERMISTOR

PHOTON COUNTER

PHEZOELECTRIC DEVICE

PH ELECTRODE

signal processing signal display unit

Figura 1- Representação do princípio de funcionamento de um sensor.

Fonte: Ghaani et al. (2016).

Além dos sensores tradicionais para medir temperatura, umidade, pH e exposição à luz, tem-se estudado a aplicação de biossensores e sensores químicos. Este último monitora compostos voláteis e moléculas de gases (H₂, CO, NO₂, O₂, H₂S, NH₃, CO₂, CH₄, etc) relacionadas à deterioração de alimentos. Na prática pode ser aplicado para avaliar a integridade de embalagens com atmosfera modificada (VANDERROOST et al., 2014).

Segundo Vanderroost et al. (2014), os sensores surgem como alternativas às técnicas analíticas demoradas e destrutivas que são aplicadas para monitorar um produto alimentício embalado e seu ambiente, ao longo de toda a cadeia de distribuição. Mas para que sejam comercializados em larga escala, ainda é preciso melhorar aspectos como a sua flexibilidade, robustez e custos de produção.

2.1.3 Indicadores

Segundo Kerry, O'Grady e Hogan (2006) as embalagens que contêm indicadores fornecem informações qualitativas imediatas, por meio de recursos visuais. A difusão de pigmento, ou alteração na intensidade e cor do invólucro indica que há alguma não conformidade no alimento embalado, quanto à qualidade ou atividade microbiana, por exemplo. Para evitar informações falsas, é ideal que esses indicadores atuem de maneira irreversível. Os indicadores podem ser classificados como externos, se acoplados fora das

embalagens, ou internos quando presentes dentro dos invólucros (PAVELKOVÁ, 2013). O Quadro 1 apresenta os principais indicadores, seus princípios de funcionamento, as informações transmitidas e possíveis aplicações práticas.

Quadro 1 - Principais indicadores utilizados em embalagens de alimentos.

Indicadores	Princípio	Informações	Aplicação
	•	transmitidas	Alimentos
			armazenados em
Tempo -	Mecânico, químico, enzimático	Condições de armazenamento	
Temperatura			condições de
			resfriamento e
			congelamento
			Alimentos
		Condições de	armazenados em
Oxigênio	Químico	armazenamento/ruptura	embalagens com
		da embalagem	concentração de
			oxigênio reduzida
			Alimentos
Dióxido de	Químico	Condições de	armazenados em
		armazenamento/ruptura	atmosfera
Carbono		da embalagem	modificada ou
			controlada
	Pigmentos que têm		
	capacidade de reagir	Qualidade	Alimentos
Frescor	com determinados	microbiológica de	perecíveis como
	metabólitos, e em	alimentos	carnes, peixes, aves
	mudanças de pH		
	Métodos químicos e		A I:
	de imunoquímica	Bactérias patogênicas	Alimentos
Patógenos	que reagem com	específicas	perecíveis como
	toxinas	•	carnes, peixes, aves
		- D - 1-: (2005)	

Fonte: Han, Ho e Rodrigues (2005).

Atualmente, os indicadores estão entre as embalagens inteligentes mais viáveis comercialmente, por isso têm despertado o interesse de pesquisadores (VANDERROST et al.,

2014). Nessa linha, filmes indicadores sensíveis a mudanças de pH, constituídos por uma matriz polimérica e antocianinas, têm sido desenvolvidos e suas propriedades estudadas. Dentre as fontes de antocianinas utilizadas nestas pesquisas encontram-se: repolho vermelho (HALÁSZ; CSÓKA, 2018), cenoura preta (KOOSHA; HAMEDI, 2019), batata roxa (LI et al., 2019), ameixa preta (ZHANG et al., 2019), e berinjela (YONG et al., 2019).

2.2 JABUTICABA

A jabuticabeira (*Plinia* sp.) é uma árvore frutífera nativa das regiões centro, sul e sudeste do Brasil, originária do bioma Mata Atlântica, possuindo centro secundário de dispersão no Paraguai e Argentina (CITADIN; DANNER; SASSO, 2010). Segundo Mattos (1983) e Sobral (1985) pertence à família Myrtaceae e gênero *Plinia*.

Das nove espécies conhecidas, uma é considerada extinta e cinco são encontradas apenas em alguns sítios de pesquisa. Portanto, somente três apresentam dispersão natural: *Plinia trunciflora* (Berg) Mattos, conhecida como jabuticaba de cabinho; *Plinia cauliflora* (DC.) Berg, denominada jabuticaba paulista, ponhema ou açu; e *Plinia jaboticaba* (Vell.) Berg, comumente chamada de jabuticaba sabará. Devido ao cultivo em pomares comerciais, principalmente nos estados de Minas Gerais e São Paulo, a última é a mais conhecida no Brasil (MATTOS, 1983).

Caracterizada por ser uma árvore semidecídua, a jabuticabeira possui estatura média, que varia de 3 a 6 m de altura, podendo chegar até 15 m. Apresenta tronco liso e de cor pardoclara com algumas manchas. Nos troncos e nos ramos aglomeram-se flores brancas formadas na primavera e no verão. Possui folhas glabras, com pontuações esparsas de 3 a 7 cm de comprimento (LORENZI et al., 2006).

O fruto da jabuticabeira é a jabuticaba, que cresce diretamente do tronco principal e dos ramos, normalmente entre os meses de agosto e novembro. Uma das espécies está representada na Figura 2.



Figura 2 - Árvore da jabuticaba Sabará.

Fonte: Salomão et al. (2018).

É uma baga esférica que apresenta de 3 a 4 cm de diâmetro, possui casca fina de coloração roxa, polpa branca mucilaginosa e pode apresentar até quatro sementes no seu interior. O sabor doce e sub-ácido da fruta deve-se ao seu conteúdo de açúcares, ácidos orgânicos e terpenos (PLAGEMAN et al., 2012). A jabuticaba é um fruto altamente perecível devido ao elevado teor de água e açúcares presentes em sua polpa (ASCHERI; ASCHERI; CARVALHO, 2006). Após a colheita, as frutas frescas podem começar a fermentar em 3 ou 4 dias (REYNERTSON et al., 2006).

As jabuticabas possuem valor energético médio de 58 kcal. Sua composição é caracterizada pelo alto teor de água (83,6 %); carboidratos (15,3 g), como glicose e frutose; proteínas (0,6 g); lipídios (0,1 g); fibras alimentares (2,3 g); minerais como potássio (130 mg), fósforo (15 mg), cálcio (8 mg), ferro (0,1 mg); vitamina C (16,2 mg) (UNICAMP, 2011); e compostos fenólicos, principalmente antocianinas (ASCHERI; ASCHERI; CARVALHO, 2006). Os atributos físico-químicos do fruto são influenciados pela região de cultivo.

A jubuticaba apresenta grande potencial de comercialização devido às suas propriedades e características sensoriais (MAGALHÃES et al., 1996). Pode ser aproveitada pela indústria farmacêutica, cosmética e alimentícia. Relacionada a esta última estão o consumo *in natura*, bem como a fabricação de geléias, sucos, sorvetes, bebidas fermentadas e licores (CITADIN; DANNER; SASSO, 2010). Na fabricação de geléias e produtos fermentados de jabuticaba,

normalmente as cascas e sementes são desprezadas, representando aproximadamente 50% do fruto (ASQUIERI; SILVA; CANDIDO, 2009).

Pesquisas têm revelado que a jabuticaba é uma das fontes mais ricas em antocianinas. O consumo desses fitoquímicos na dieta reduz os riscos de doenças cardiovasculares, diabetes e câncer; protege contra danos hepáticos, gástricos e degradação do colágeno; e aumenta o desempenho cognitivo (SANTOS; MEIRELES, 2010). Devido ao alto valor nutricional, teor de fibras, compostos fenólicos e potencial antioxidante, a casca da jabuticaba é um subproduto da indústria de alimentos que apresenta grande potencial de aplicação, sendo necessários mais estudos na área.

2.3 ANTOCIANINAS

O termo antocianinas vem do grego *anthos* que significa flor e *Kianos*, azul. As antocianinas englobam um conjunto de pigmentos vegetais, solúveis em água. São responsáveis pelas cores vermelha, azul e roxa de flores, frutos, caules, algumas folhas e raízes (MALACRIDA; MOTTA, 2006). Nas plantas estes pigmentos encontram-se dispersos em estruturas conhecidas como vacúolos celulares (VOLP et al., 2008).

De acordo com Francis (2000) as antocianinas são compostos fenólicos sintetizados pela via dos flavonóides, e derivam da estrutura básica do cátion *flavilium* (Figura 3).

Figura 3 - Estrutura básica do cátion flavilium.

$$R_1$$
 OH R_2 R_3 OH R_2

Fonte: Guimarães, Alves e Antoniosi Filho (2012).

A molécula de antocianina é constituída por uma aglicona (antocianidina), açúcares e ácidos orgânicos (FRANCIS, 1989). As diferentes estruturas das antocianinas estão associadas: ao número de grupos hidroxilas na molécula e ao grau de metilação desses grupos; a natureza e número de açúcares ligados à molécula; a posição da ligação, natureza e número de ácidos ligados aos açúcares da molécula (GUEDES, 2004).

Segundo Kong et al. (2003) existem 25 antocianidinas, sendo as mais comuns na natureza e suas respectivas distribuições: cianidina (50%), peonidina (12%), pelargonidina (12%), malvidina (7%), delfinidina (12%), e petunidina (7%). Com relação às antocianinas, até o momento, aproximadamente 635 compostos foram encontrados, sendo 95% derivados dessas seis antocianidinas. De acordo com Harbone et al. (1975) os açúcares mais comuns são: glicose, xilose, arabinose, ramnose, galactose ou dissacarídeos constituídos por esses açúcares. Dentre os ácidos encontram-se: p-counário, cafeico, fenílico e vanílico. A antocianina mais comum é a cianidina-3-glicosídeo (KONG et al., 2003).

De acordo com Francis (1989) a estabilidade das antocianinas é influenciada por fatores como estrutura química, pH, temperatura, luz, presença de oxigênio, degradação enzimática e interações entre os componentes dos alimentos (ácido ascórbico, íons metálicos, açúcares e copigmentos). A maior estabilidade das moléculas ocorre em pH ácido, baixas temperaturas, baixa concentração de oxigênio, ausência de luz e baixa atividade de água (SCHWARTZ et al., 2010).

Em solução aquosa podem existir quatro formas estruturais de antocianinas em equilíbrio: cátion *flaviluim*, base quinoidal, pseudobase (carbinol) e chalcona (BROUILLARD; DUBOIS, 1977).

As diversas cores das antocianinas em um mesmo valor de pH podem ser atribuídas a variações na sua estrutura molecular. O aumento dos grupos hidroxilas nas moléculas de antocianinas faz com que as mesmas tendam para o violeta, enquanto que a glicosilação e a presença de ácidos faz a coloração tender para o vermelho e azul (ou incolor), respectivamente (ANANGA et al., 2013).

Em pH menor que 2, as antocianinas existem principalmente na forma de cátion *flavilium*, que possui coloração vermelha. Elevando-se o pH, ocorre a rápida perda do próton para produzir as formas quinoidais, de cor azul ou violeta. Em paralelo ocorre a hidratação do cátion *flavilium*, gerando a pseudobase incolor; ou geração do carbinol que atinge o equilíbrio lentamente com a chalcona, de cor amarela (IACOBUCCI; SWEENY, 1983).

Devido as suas cores e solubilidade em água, as antocianinas podem substituir os corantes sintéticos que são incorporados em diversos sistemas alimentícios (BORDIGNON-LUIZ et al., 2007). Um exemplo seria no emprego de embalagens inteligentes. No entanto, sua utilização ainda é restrita devido a sua baixa estabilidade em meios aquosos e pH acima de 2, condições bastante comuns no processamento e estocagem de alimentos (FRANCIS, 1989). Por isso, técnicas de extração, quantificação, separação e purificação desses pigmentos

devem ser aprimoradas para garantir a estabilidade e aplicabilidade dos mesmos. (TEIXEIRA et al., 2008). Algumas frutas, como a jabuticaba, apresentam conteúdo significativo de antocianinas, sendo esses compostos encontrados em maiores proporções na sua casca (LEITE-LEGATTI et al., 2012).

2.4 PRODUÇÃO DE FILMES PELA TÉCNICA DE CASTING

A técnica de *casting* consiste na formação de filmes finos a partir de polímeros biodegradáveis. Os polímeros comumente utilizados são polissacarídeos, proteínas, lipídeos e derivados. Ao contrário dos filmes sintéticos, contribuem na redução da poluição ambiental (SOUZA et al., 2010).

São utilizados os mecanismos de dispersão ou solubilização de polímeros em um solvente, que pode ser água, etanol ou ácidos orgânicos. Posteriormente, há incorporação de aditivos como plastificantes e agentes de ligação, obtendo-se assim uma solução filmogênica. Essa solução é então colocada sobre um suporte e levada para a estufa, em condições controladas. Nesta etapa, ocorre o aumento da concentração do polímero na solução, devido à evaporação do solvente, e consequente agregação das moléculas, levando à formação de uma rede tridimensional. Após a completa evaporação do solvente, o filme seco pode ser removido do suporte, para posterior utilização (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1992).

As características finais destes filmes estão relacionadas às propriedades dos polímeros utilizados como base (MONTERREY; SOBRAL, 1999). Geralmente os filmes elaborados a partir de polissacarídeos ou proteínas pela técnica *casting* possuem boas propriedades mecânicas e menor opacidade quando comparado aos filmes elaborados com lipídeos. No entanto, são sensíveis à umidade e apresentam alto coeficiente de permeabilidade ao vapor de água. Já os filmes de lipídeos apresentam boas propriedades de barreiras ao vapor de água, mas são opacos e pouco flexíveis (FAKHOURI et al., 2007).

Segundo Mahmoud e Savello (1992) o uso desses filmes em embalagens para alimentos depende, além de parâmetros como custo e disponibilidade, de suas propriedades funcionais, tais como: propriedades mecânicas (resistência e flexibilidade); ópticas (cor e opacidade), barreira (permeabilidades ao vapor de água, ao O₂ e CO₂); solubilidade em água; propriedades sensoriais (relacionadas ao tipo de produto em o mesmo será aplicado).

Essas propriedades dos filmes dependem do biopolímero usado, ou seja, conformação, peso molecular, distribuição de cargas e polaridade; das condições de fabricação como pH, concentração de biopolímero na solução filmogênica e tratamento

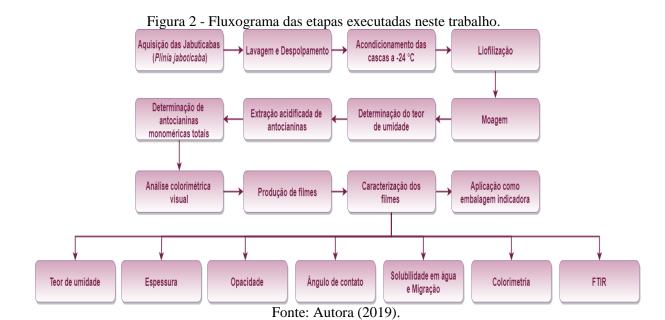
térmico da solução; e das condições ambientais como temperatura e umidade relativa (MAHMOUD; SAVELLO, 1992). As matrizes poliméricas de filmes inteligentes normalmente são elaboradas a partir de blendas entre biopolímeros e polímeros sintéticos, como por exemplo, quitosana e PVA.

A quitosana é um biopolímero linear, do tipo polissacarídeo obtido a partir da desacetilação da quitina, que por sua vez, tem sido foco das pesquisas nos últimos anos, pois apresenta diversas vantagens como: fácil aplicabilidade, biocompatibilidade e biodegrabilidade. A quitina, utilizada para obter a quitosana, é o segundo polissacarídeo mais abundante na natureza, está presente naturalmente no exoesqueleto de crustáceos, paredes celulares de fungos e outros materiais biológicos (CORDEIRO, 2010). A quitosana possui, além da capacidade de formar filmes, características antimicrobianas e antifúngicas (PRANOTO; RAKSHIT; SALOKHE, 2005).

O PVA é um polímero sintético, semicristalino, termoplástico, atóxico, não iônico, biocompatível, com propriedades para a formação de hidrogéis, fibras e filmes (SANTOS; SILVA; LEITE, 2016). Apresenta também, propriedades elásticas, resistência térmica, química e mecânica (JODAR, 2014). Pode ser utilizado de forma isolada ou associado a outros polímeros e materiais.

3 MATERIAS E MÉTODOS

As etapas e elementos necessários para o desenvolvimento do presente trabalho encontram-se descritos nesta seção. A Figura 4 esquematiza o processo.



3.1 MATERIA-PRIMA

1 kg de jabuticaba sabará (*Plinia jaboticaba*) foi adquirido no Bistek supermercados, situado no município de Brusque – Santa Catarina, Brasil. O produto (Figura 5), procedente da empresa Caxeis Fruticultura, foi embalado pela mesma em 06/08/2019 com prazo de validade de 7 dias.



Fonte: Autora (2019).

As frutas foram mantidas sob refrigeração até chegarem ao laboratório, onde foram lavadas com água corrente para remoção de sujidades. Na sequência, a matéria-prima passou por despolpamento. As polpas resultantes dessa operação foram destinadas para outra utilidade, enquanto que as cascas foram novamente lavadas com água corrente. Com auxílio de papel toalha, retirou-se o excesso de água das mesmas, deixando-as secar em temperatura ambiente, por aproximadamente 2 h. Depois de secas, as cascas de jabuticaba foram acondicionadas em sacos de polietileno e armazenadas a -24 °C em ausência de luz, até serem liofilizadas.

Utilizou-se um moinho de facas aço inox (TE-631/2, Tecnal) para fragmentar a matéria liofilizada (Figura 6). A técnica foi empregada para obter uma maior área superficial e assim, aumentar a eficiência da extração de antocianinas. O pó obtido foi colocado em um frasco de plástico opaco e armazenado em uma geladeira doméstica a 4 °C, até o preparo do extrato.



3.2 METODOLOGIA ANALÍTICA

3.2.1 Determinação do teor de umidade da jabuticaba liofilizada e em pó

O teor de umidade da jabuticaba liofilizada e moída foi determinado utilizando o método gravimétrico apresentado pela AOAC (2000). Essa técnica considera a perda de massa do material, quando submetido a uma operação de secagem.

Primeiramente, os cadinhos utilizados nessa análise foram secos em uma estufa (EL-1.1, Odontobrás) a 105 °C por 24 h. Após esse período, os mesmos foram transferidos para

um dessecador contendo sílica-gel, onde permaneceram por aproximadamente 30 min, tempo necessário para que atingissem a temperatura ambiente. Então, os cadinhos foram pesados em uma balança analítica (AS 220/C72, Radwag).

Em seguida utilizou-se a mesma balança para pesar 1 g de amostra, em duplicata, sob os cadinhos, os quais foram novamente levados para estufa a 105 °C por 24 h. Após esse intervalo de tempo, as amostras apresentaram massa constante, e o teor de umidade foi calculado pela Equação (1).

$$Umidade (\%) = \left(\frac{m_i - m_f}{m_i}\right) x \ 100 \tag{1}$$

Onde m_i é a massa inicial da amostra, e m_f a massa da amostra após o processo de secagem, ambas em gramas.

3.2.2 Extração acidificada de antocianinas

A metodologia proposta por Capello et al. (2019) foi adaptada e aplicada para a extração das antocianinas presentes no pó de jabuticaba liofilizada, sendo o solvente utilizado uma mistura de água destilada e ácido clorídrico (37 % b.u., Neon) na proporção 100:1 (v/v).

A operação foi realizada em duplicata. Na primeira, foram preparados 2 Erlenmeyers cobertos com papel alumínio, sendo que em cada um adicionou-se 101 mL de solvente e 0,51 g de pó de jabuticaba. Em seguida, estes foram acoplados em um *shaker* (TE-421, Tecnal) conforme a Figura 7, a 35 °C e 100 rpm, e as alíquotas retiradas para análise em 35, 60 e 80 min. Após esse período realizou-se uma filtração com papel filtro, para retirada de sólidos suspensos do extrato, sendo este acondicionado em um frasco âmbar e preservado na geladeira, a 4 °C.



Figura 5 - Extração de antocianinas no shaker.

Fonte: Autora (2019).

A segunda extração durou 60 min. Em 1 Erlenmeyer, adicionou-se 1,5 g de pó de jabuticaba em 300 mL de solução. As demais condições empregadas foram às mesmas do procedimento anterior.

3.2.3 Determinação da concentração de antocianinas monoméricas totais no extrato

A concentração de antocianinas monoméricas totais no extrato foi determinada pelo método diferencial do pH, adaptado de Li et al. (2011), que aponta transformações reversíveis na estrutura química dos pigmentos de antocianinas, conforme alterações no pH do meio. Em pH = 4,5 a antocianina é incolor, e em pH = 1 a antocianina é colorida, apresentando em cada um dos casos, espectros de absorção diferentes.

Na prática, dois tubos de ensaio foram forrados com papel alumínio, sendo que em cada um deles colocou-se 0,5 mL de extrato. Em um dos tubos adicionou-se 4,5 mL de cloreto de potássio (KCl), substância que tem pH = 1; e no outro, 4,5 mL de acetato de sódio (C₂H₃NaO₂) de pH = 4,5. Após agitação no vortex (K45-2820, Kasvi basic), os tubos de ensaio repousaram por 15 min, para que a diluição entrasse em equilíbrio. Cada amostra teve a absorbância medida em um espectrofotômetro (U-2900, Hitachi) como o da Figura 8, a 522 nm ($\lambda_{vis\text{-max}}$) e 699 nm. O teste foi feito em duplicata, e a substância que representou o branco, foi água destilada.

Figura 6 - Espectrofotômetro U-2900, Hitachi.

É possível calcular a concentração total de antocianinas monoméricas no extrato a partir da Equação 2:

Fonte: Autora (2019).

$$AT = \frac{[(A_{\lambda vis-max} - A_{699})_{pH\ 1,0} - (A_{\lambda vis-max} - A_{699})_{pH\ 4,5}] \times M_{\omega} \times DF \times 1000}{\varepsilon \times L}$$
(2)

Onde,

AT: concentração total de antocianinas monoméricas, em mg/L;

 $A_{\lambda vis-max}$: absorbância a 522 nm;

 A_{699} : absorbância a 699 nm;

 M_{ω} : peso molecular da cianidina-3-glicosídeo, 449,2 g/mol;

DF: fator de diluição, 10 mL/mL;

ε: absortividade molar da cianidina-3-glicosídeo, 26.900 L/mol.cm;

L: caminho ótico, 1 cm.

3.2.4 Análise colorimétrica visual do extrato

Nesta análise, o extrato de antocianinas foi submetido a diferentes pH, do 1 ao 13, sendo as mudanças visuais de cor avaliadas.

Segundo Lee, Durst e Wrolstad (2005), a cor da antocianina está associada a sua estrutura química, sendo esta, dependente do pH do meio. Ou seja, conforme o pH varia a estrutura, e por consequência a cor da antocianina, se alteram.

13 tubos de ensaio foram preparados. No primeiro, que corresponde ao pH = 1, apenas uma pequena quantidade de extrato foi depositada. Nos outros 12 tubos, adicionou-se uma pequena alíquota de extrato e pipetou-se hidróxido de sódio (NaOH) 1 M, até que o pHmetro (K39-0014PA, KASVI) apontasse o pH desejado, e em virtude disso, o extrato mudasse visualmente de cor. Na sequência, as amostras foram depositadas em pequenos frascos e fotografadas em fundo branco, para que fosse possível compará-las com a literatura.

3.2.5 Produção de filmes indicadores contendo antocianinas

Para elaboração dos filmes (matriz polimérica constituída de quitosana e PVA) contendo antocianinas, foram utilizadas duas metodologias adaptadas: Halász e Csóka (2018); Pereira, de Arruda e Stefani (2015).

Uma solução extrato/quitosana foi preparada considerando-se a quantificação das antocianinas presentes no extrato. Em um béquer envolto com papel alumínio, adicionou-se extrato de antocianinas com concentração 0,1 % (g de antocianinas/100 g de macromoléculas), 1% (m/v) de quitosana, e água acidificada para ajuste final do volume. Em seguida, a solução foi submetida à agitação magnética (HJ-4, Satra) por 30 min.

No preparo da outra solução, 1% (m/v) de PVA foi adicionado em água destilada. Visando uma diluição completa, agitou-se mecanicamente (RW20, IKA) a solução por 30 min, mediante 270 rpm e aquecimento em banho-maria de 70 °C. Após essa etapa, o agitador mecânico e o banho-maria foram desligados, para que a solução atingisse temperatura ambiente.

A fim de obter a solução formadora de filme, misturou-se as soluções extrato/quitosana e PVA em temperatura ambiente, na proporção 70:30 (v/v), respectivamente. A mistura foi então filtrada a vácuo (DVP-4A, DOSIVAC) para retirada de impurezas.

Pesou-se 30 g da solução formadora de filme em cada uma das 6 placas de Petri com 8,5 cm de diâmetro, sendo estas, secas em uma capela a temperatura ambiente por 48 h (técnica de *casting*). Após secos, os filmes foram retirados das placas de Petri, armazenados em sacos plásticos e acondicionados em um dessecador contendo solução supersaturada de NaBr e umidade relativa de 60%. Da mesma forma, também foram preparados filmes controle, porém sem o extrato de antocianinas. Todos os filmes foram produzidos em duplicata sendo as análises para caracterização dos mesmos, iniciadas após 7 dias, período necessário para atingir-se o equilíbrio.

3.2.6 Caracterização dos filmes

As características físico-químicas e a sensibilidade a mudanças de pH dos filmes elaborados, foram estudadas respeitando-se 7 dias de acondicionamento. Realizaram-se as seguintes análises: umidade, espessura, opacidade, ângulo de contato, solubilidade em água, migração de antocianinas, colorimetria, e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

3.2.6.1 Teor de umidade

A umidade dos filmes foi determinada pelo método gravimétrico como apresentado previamente na seção 3.2.1.

Esta análise foi realizada, em duplicata, com os filmes indicadores (0%) e os filmes controle (0,1%). Para preparação das amostras foram selecionados 2 filmes de cada concentração, sendo todos cortados ao meio, obtendo-se assim, duas metades representativas de cada filme. Uma das partes foi preservada para as demais análises e a outra, cortada em pequenos pedaços para ser utilizada.

3.2.6.2 Espessura

A metodologia adaptada de Yoshida et al. (2014) foi empregada para obter a espessura dos filmes.

Com o auxílio de um micrômetro digital (Mitutoyo ± 0,001), Realizaram-se 10 medições em pontos aleatoriamente escolhidos, obtendo-se assim, um valor médio para cada filme. A análise foi feita em duplicata, tanto para o filme indicador quanto para o controle.

3.2.6.3 Opacidade

Para a determinação da opacidade aparente nos filmes, utilizou-se a metodologia proposta por Park e Zhao (2004).

Os filmes, indicador e controle, foram cortados em retângulos, e a espessura dos mesmos determinada em 3 pontos distintos com o auxílio de um micrômetro digital (Mitutoyo ± 0,001). Então, aderiu-se uma amostra à parede interna e translúcida da cubeta de quartzo (K22-135-G, KASVI), sendo esta acoplada no espectrofotômetro (U-2900, Hitachi), que mediu dois valores de absorbância no comprimento de onda de 600 nm. Os resultados foram obtidos pela Equação 3, e a análise foi realizada em duplicata.

$$Opacidade = \frac{A}{x} \tag{3}$$

Onde,

Opacidade: expressa em $A_{600 nm}$ /mm;

A: é a absorbância média do filme no comprimento de onda de 600 nm;

X: espessura média do filme em mm.

3.2.6.4 Ângulo de contato

Adaptou-se a metodologia de Andretta et al. (2019).

A análise do ângulo de contato foi realizada para o filme indicador e o filme controle. Utilizou-se para tal, um equipamento conhecido como goniômetro de ângulo de contato (modelo Ramé-Hart 250), conforme a Figura 9. Este possui uma câmera fotográfica que por meio do software DROP image Advanced, analisa o ângulo de contato formado entre a gota de água destilada e a superfície, em função do tempo, sendo o cronômetro acionado no primeiro contato entre as partes.

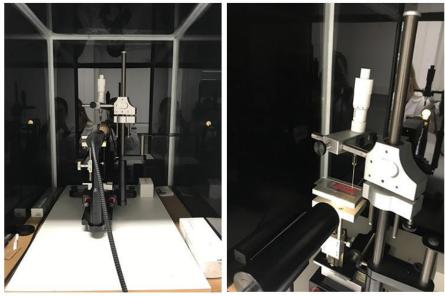


Figura 7 - Goniômetro de ângulo de contato.

Fonte: Autora (2019).

Os filmes foram cortados em pedaços retangulares de 1 cm² e colados com fita dupla face sobre lâminas de vidro. Para cada análise, fixou-se a lâmina no suporte do equipamento e então, com o auxílio de uma seringa de precisão, uma gota de aproximadamente 4 µL foi depositada sobre a superfície de cada amostra. A imagem oriunda da câmera permitiu que o software analisasse a gota, a partir do momento em que ela alcançou o filme, ou seja, o ângulo de contato, pela direita e pela esquerda, formado entre a tangente da gota e a superfície do filme, em função do tempo.

As comparações entre os filmes, indicador e controle, ocorreram no tempo de 5 s, analisando-se as médias dos ângulos de contato pela direita e pela esquerda de todas as gotas. Assim, foi possível determinar a influência da antocianina sobre o caráter da superfície do filme, se este é mais hidrofílico ou hidrofóbico.

3.2.6.5 Solubilidade em água e Migração de antocianinas

Adaptou-se a metodologia descrita por Prietto et al. (2017) para a realização da análise de solubilidade em água à temperatura ambiente.

Primeiramente, realizou-se o teste de solubilidade em água utilizando 1 filme indicador e 1 filme controle. Cortou-se em cada filme, 3 circunferências (amostra) com diâmetro de 2,5 cm, sendo estas pesadas em uma balança analítica (AS 220/C72, Radwag). Como a umidade de cada filme era conhecida, foi possível calcular a massa da amostra em base seca.

Paralelamente, colocou-se na estufa (EL-1.1, Odontobrás) 2 cadinhos para secarem a 125 °C por 24 h. Após esse período os cadinhos foram colocados em um dessecador com sílica-gel por 30 min, sendo pesados na sequência.

As amostras foram dispostas em 2 béqueres, contendo 50 mL de água destilada cada, que seguiram para um *shaker* (430-RD, Nova Ética) a 25 °C e 100 rpm, por 24 h. Logo depois, os círculos foram pinçados e transferidos para os respectivos cadinhos secos, que voltaram para estufa a 105 °C por mais 24h. Após ficarem no dessecador por 30 min, os cadinhos foram pesados, obtendo-se a massa da amostra após o processo de secagem. A solubilidade de cada filme foi calculada pela Equação 4.

Solubilidade (%) =
$$\frac{m_{i,s} - m_{f,s}}{m_{i,s}} \times 100$$
 (4)

Onde $m_{i,s}$ é a massa inicial da amostra e $m_{f,s}$ a massa da amostra após o processo de secagem, ambas em gramas e base seca.

Ao final do teste de solubilidade, realizou-se a análise da migração de antocianinas para a água destilada, a partir da metodologia de Halász e Csóka (2018). Utilizou-se para tal, apenas o filtrado oriundo da amostra indicadora.

Determinou-se a concentração de antocianinas monoméricas no filtrado pelo método diferencial do pH, assim como descrito na seção 3.2.3. Então, ao subtrair o teor de antocianinas presentes no filtrado do teor de antocianinas presentes no filme indicador, foi possível avaliar a migração de antocianinas do filme para a água.

3.2.6.6 Colorimetria

Utilizou-se a metodologia adaptada de Yoshida et al. (2014) para avaliar a cor da superfície dos filmes no espaço de cor CIELab, que diferencia as cores visíveis de forma mais precisa que a percepção humana.

Para esta análise, 1 filme indicador e 1 filme controle foram fotografados dentro de uma câmara que continha fundo preto e lâmpada fluorescente branca, utilizando para tal uma máquina fotográfica (Nikon D5500). Os registros, obtidos no modo manual e zoom (55 ×), foram tratados no software ImageJ com o *plugin* conversor do espaço de cor, que transforma os pixels da imagem RGB em coordenadas da escala CIELab: L*, a* e b*, conforme a Figura 10.

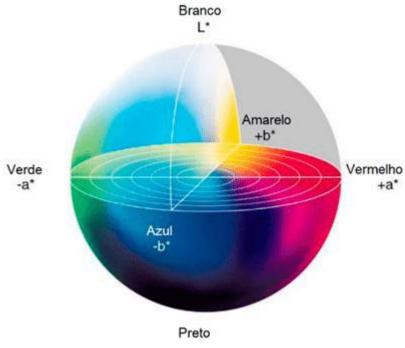


Figura 8 - Representação do espaço de cor CIELab.

Fonte: Konica Minolta (2007).

Onde,

Eixo L*: representa o índice de luminosidade, que varia do preto (0) ao branco (100);

Eixo a*: representa os tons que variam do verde (-a*) ao vermelho (+a*);

Eixo b*: representa os tons que variam do azul (-b*) ao amarelo (+b*).

A cor da superfície dos filmes foi expressa pela diferença total de cor (ΔE^*) entre o filme propriamente dito e o fundo sob o qual ele foi fotografado. A Equação 5 representa a distância entre estes dois estímulos:

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$
 (5)

Onde,

$$\Delta L^* = L^* - L_0^*;$$

$$\Delta a^* = a^* - a_0^*;$$

$$\Delta b^* = b^* - b_0^*$$
.

 $\mathrm{E}\,L_0^*$, a_0^* , b_0^* são as coordenadas que representam o fundo preto da câmara.

Segundo Mokrzycki e Tatol (2011) os observadores interpretam a diferença de cor, da seguinte maneira:

 $0 < \Delta E^* < 1$ - não percebem diferença de cor;

 $1 < \Delta E^* < 2$ - apenas os experientes notam diferenças de cor;

 $2 < \Delta E^* < 3.5$ – qualquer um identifica diferença de cor;

 $3.5 < \Delta E^* < 5$ – nota-se uma diferença nítida de cor;

 $\Delta E^* > 5$ – percebem duas cores differentes.

3.2.6.7 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Utilizou-se a metodologia adaptada de Zhai et al. (2017). A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier utiliza um feixe de luz formado por diversos comprimentos de onda na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Esta análise identifica na amostra a presença de grupos funcionais e suas ligações químicas.

Na prática, realizou-se a análise para o filme indicador e o controle. Cada filme foi cortado em formato quadrado, de 1 cm². As amostras foram avaliadas no espectrofotômetro (FTIR, Cary 600, Agilent Technologies) (Figura 11) presente na Central de Análises, EQA-UFSC. Este utiliza a técnica ATR com cristais ZnSe para que seja alcançada uma maior resolução no espectro. Foram realizadas varreduras na faixa espectral de 4000-650 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹.



Fonte: Autora (2019).

Os espectros obtidos foram examinados no software OriginPro, onde plotou-se um gráfico reunindo todos os espectros de absorbância dos filmes na região do infravermelho, caracterizados pelos picos para cima.

3.2.6.8 Aplicação dos filmes como embalagem indicadora

Os filmes indicadores de pH com concentração 0,1 % de antocianinas extraídas da casca de jabuticaba (*Plinia jaboticaba*) foram aplicados nas embalagens, a fim de avaliar o frescor de carne bovina.

Adquiriu-se para essa análise, carne bovina do tipo coxão mole. A compra foi realizada em um supermercado situado no município de Florianópolis - Santa Catarina, Brasil e foi mantida sob refrigeração (4 °C) no laboratório até a realização do teste.

As amostras foram preparadas cortando-se a carne em 3 pequenos pedaços sendo estes dispostos em 3 placas de Petri diferentes. À tampa destas placas foram aplicados os filmes indicadores (com fita adesiva). Então, as amostras foram identificadas de modo a garantir que estas fossem submetidas às mesmas temperaturas durante toda a execução do experimento: -24 °C (freezer), 4 °C (geladeira doméstica), 30 °C (estufa que simulou a temperatura ambiente). Nos períodos de 0 h, 24 h, 48 h e 72 h o sistema foi fotografado (Nikon D5500) e o pH da carne medido.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 TEOR DE UMIDADE DA CASCA DE JABUTICABA LIOFILIZADA E EM PÓ

A jabuticaba (*Plinia jaboticaba*) foi submetida aos processos de liofilização e moagem. O pó obtido apresentou um teor médio de umidade de 13,54 % \pm 0,07.

A liofilização é definida como um processo estabilizador no qual a substância é primeiramente congelada e, em seguida, a quantidade do solvente é reduzida por sublimação, secagem primária; e por dessorção, secagem secundária (JENNINGS, 1999). O processo bem sucedido resulta em matrizes desidratadas altamente porosas (HARNKARNSUJARIT et al., 2016).

Lima et al. (2008) obtiveram um teor de umidade para a casca da jabuticaba (*Plinia jaboticaba*) in natura de 84,24 %, enquanto Faria et al. (2016) encontram um teor de 85,36 %. Como demonstrado nesta pesquisa, o teor de umidade da jabuticaba após o processo de liofilização, é significativamente menor, conforme o esperado.

Leite-Legatti et al. (2012), determinaram o percentual de umidade do pó de jabuticaba (*Plinia jaboticaba*) liofilizada em 15,33 % \pm 0,19. Resultado próximo do encontrado nesse trabalho.

O teor de água presente no fruto influencia diretamente o processo de extração, uma vez que há competição entre os compostos presentes na matriz do vegetal (água e soluto), e o solvente. Quanto maior o teor de água na amostra, menor será a interação do solvente com o soluto e por consequência, menor será o rendimento do composto desejado (PEREIRA; MEIRELES, 2010). Para uma extração eficiente de antocianinas da casca de jabuticaba é necessário que a mesma tenha um baixo teor de umidade, como o obtido nessa análise, sendo indicado para tal um pré-tratamento como a liofilização.

De acordo com a RDC N° 263 da ANVISA (BRASIL, 2005), produtos moídos obtidos de partes comestíveis de frutos que passaram por outros processos tecnológicos devem apresentar umidade máxima de 15 % (g/100 g). Portanto a amostra analisada está em conformidade com a legislação.

4.2 CONCENTRAÇÃO DE ANTOCIANINAS MONOMÉRICAS TOTAIS NO EXTRATO

A extração de antocianinas foi realizada duas vezes. Na primeira utilizou-se uma massa de 0,51 g de pó de jabuticaba liofilizada em 101 mL de solução, visto que Merz (2019) obteve concentrações de antocianinas satisfatórias utilizando essa mesma massa, de pó de jambolão. Este procedimento inicial teve como objetivo observar a eficiência da extração com o tempo, a temperatura de 35 °C, através do método diferencial do pH. Para isso, foram coletadas alíquotas da solução em 35, 60 e 80 min de experimento. As concentrações de antocianinas monoméricas totais com o tempo ± desvios padrão, estão na Tabela 1.

Tabela 1 - Tempos de extração (35 °C), e as respectivas concentrações de antocianinas monoméricas totais extraídas da casca de jabuticaba liofilizada e em pó.

Tempo de extração (min)	Concentração de antocianinas monoméricas totais (mg/L)	Concentração de antocianinas monoméricas totais (mg/100g da casca de jabuticaba liofilizada e em pó)
35	$47,09 \pm 0,17$	$2825,45 \pm 10,02$
60	$54,61 \pm 1,00$	$3276,32 \pm 60,12$
80	$54,61 \pm 1,50$	$3276,32 \pm 90,17$

Fonte: Autora (2019).

Analisando os dados é possível perceber que as extrações referentes aos tempos de 60 min e 80 min apresentaram as mesmas concentrações de antocianinas monoméricas totais. O tempo ótimo de extração foi definido em 60 min, uma vez que este obteve a maior concentração de antocianinas no menor tempo, ou seja, as antocianinas ficaram expostas a uma temperatura de 35 °C por um período menor do que no processo de 80 min. Como as antocianinas são muito sensíveis, deve-se evitar a exposição prolongada das mesmas a fatores que provocam a sua degradação, como temperatura (se esta estiver acima da temperatura ambiente).

Uma segunda extração foi realizada, a 35 °C e 60 min, visando obter o volume de extrato necessário para elaboração dos filmes. Colocou-se 1,5 g de pó da casca de jabuticaba liofilizada em 300 mL de solução, e pelo método do pH diferencial obteve-se $3015,82 \pm 60,12$ mg de antocianinas monoméricas totais/100 g da casca de jabuticaba liofilizada e em pó.

De acordo com Leite-Legatti et al. (2012), o fruto inteiro da jabuticaba possui um teor de antocianinas totais de 732,77 mg/100 g enquanto a casca da jabuticaba liofilizada

contém um teor de antocianinas totais de 2598,32 mg/100 g, sendo 1963,57 mg/100 g referentes à cianidina-3-glicosídeo e 634,75 mg/100 g à delfinidina-3-glicosídeo. Como mencionado na seção 4.1, a liofilização torna a extração de compostos mais eficiente e segundo Harnkarnsujarit et al. (2016) mantém a qualidade de bioprodutos incluindo a aparência, nutrientes, capacidade de reidratação. Aliado a isso é indicado triturar a matriz sólida de modo a aumentar a área de transferência de massa (PEREIRA; MEIRELES, 2010). Por essas razões, optou-se utilizar o pó das cascas de jabuticaba liofilizada, ao invés do fruto in natura.

Após ser retirado do *shaker*, o extrato apresenta coloração característica. Isso porque em pH 1-2 (extração acidificada), a antocianina encontra-se na forma de cátion *flavilium*, responsável pela cor vermelha (LEE et al., 2005). A Figura 12 demonstra esse efeito.



Fonte: Autora (2019).

4.3 ANÁLISE COLORIMÉTRICA VISUAL DO EXTRATO

O extrato contendo antocianinas da jabuticaba (*Plinia jaboticaba*) foi submetido a diferentes pH (1 ao 13). A variação de cor obtida encontra-se na Figura 13.

pH1 pH2 pH3 pH4 pH5 pH6 pH7 pH8 pH9 pH10 pH11 pH12 pH13

Figura 11 - Extrato de antocianinas da casca de jabuticaba variando de cor com o pH.

Fonte: Autora (2019).

Em solução aquosa, as antocianinas apresentam as seguintes estruturas químicas em equilíbrio: cátion *flavilium* (vermelho), base anidra quinoidal (púrpura e azul), pseudo-base carbitol (incolor), e chalcona (incolor ou levemente amarela). Essas estruturas são afetadas com o pH, por isso diversas cores e tonalidades são observadas nesse teste (ANANGA et al., 2013).

Zhang et al. (2019) encontraram o seguinte padrão para a cor do extrato contendo antocianinas do cálice de Hibiscus, onde predominam as antocianinas cianidina-3-sambubiosídeo e delfinidina-3-sambubiosídeo: pH < 5 (vermelho), pH 5-6 (rosa), pH 7-9 (roxo/azul), e entre pH 10-12 tende para o amarelo. Conforme apresentado na Figura 14, as mudanças de cor ocorreram de maneira gradual.

Figura 12 - Mudanças de cor com pH em extrato de antocianinas.



Fonte: Zhang et al. (2019).

Os resultados obtidos nessa pesquisa apresentam não conformidade com Zhang et al. (2019) na faixa de pH 7-9, uma vez que não apresentou coloração roxa. Isso pode ser explicado porque cada antocianina responde de maneira particular a variações de pH (GARBER; ODENDAAL; CARLSON, 2013), devido a suas diferentes estruturas moleculares.

Além disso, o extrato apresenta vários tipos de antocianinas, portanto a resposta de cor à variação do pH será integrada (GRAJEDA-IGLESIAS et al., 2016), ou seja, a cor do extrato será influenciada por todas as antocianinas e suas concentrações ali presentes. No caso

do extrato de jabuticaba predominam cianidina-3-glicosídeo e delfinidina-3-glicosídeo (LEITE-LEGATTI et al., 2012), que possuem açúcares diferentes daqueles encontrados nas antocianinas majoritárias presentes no cálice de Hibiscus.

Percebe-se que o extrato de jabuticaba é sensível às mudanças de pH, uma vez que mudou de cor, portanto é passível de ser empregado no desenvolvimento de embalagens indicadoras.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

Os filmes elaborados obtiveram aspecto homogêneo e coloração uniforme, estes são apresentados na Figura 15. A tonalidade vermelha deve-se à presença de antocianinas.

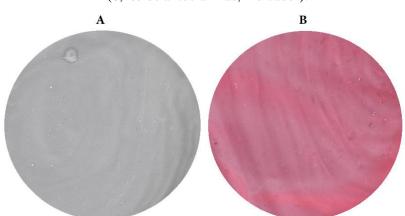


Figura 13 - Filmes desenvolvidos: A (0% de antocianinas, controle) e B (0,1% de antocianinas, indicador).

Fonte: Autora (2019).

4.4.1 Teor de umidade

Na Tabela 2 estão os teores de umidade médios \pm desvios padrão obtidos para os filmes elaborados.

Tabela 2 - Teor de umidade nos filmes.

Concentração de antocianinas no filme (%)	Teor de umidade (%)
0 (controle)	$19,29 \pm 1,48$
0,1	$20,08 \pm 4,02$

Fonte: Autora (2019).

O teor de umidade está associado à capacidade dos filmes em absorver a umidade do ambiente, através de interações intermoleculares entre a água e os grupos hidroxil/amino presentes nas cadeias laterais da quitosana (YONG et al., 2019). Portanto, o conhecimento do teor de umidade dos mesmos é muito importante para aplicações como embalagens de alimentos (LECETA; GUERRERO; LA CABA, 2013).

A partir dos resultados obtidos, observa-se que o teor de umidade dos filmes controle e indicador apresentaram valores próximos, ou seja, a antocianina não alterou significativamente a higroscopicidade dos filmes com matriz polimérica constituída de PVA e quitosana.

Zhai et al. (2017) desenvolveram um filme à base de PVA e antocianinas extraídas do cálice de Hibiscus. Yong et al. (2019) utilizaram quitosana como polímero e antocianinas extraídas de arroz preto e roxo. Em ambos os casos o teor de umidade não foi alterado pela adição de antocianinas.

4.4.2 Espessura

As espessuras médias dos filmes elaborados \pm desvios padrão, encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3- Espessuras dos filmes.

Concentração de antocianinas no filme (%)	Espessura (µm)
0 (controle)	$56,00 \pm 0,01$
0,1	$74,\!50 \pm 0,\!01$

Fonte: Autora (2019).

A espessura é um fator importante porque afeta as propriedades mecânicas, permeabilidade ao vapor de água e opacidade dos filmes (WANG et al., 2019).

Para Zhang e Han (2006) a espessura não está relacionada apenas ao depósito de sólidos, mas também a uma resposta à conformação molecular e interações entre os compostos do filme. Os resultados revelam que a espessura dos filmes aumentou com a adição de antocianinas porque elas promoveram uma repulsão eletrostática entre as cadeias poliméricas do mesmo.

Autores como Yong et al. (2019) observaram esse mesmo efeito em filmes de quitosana e extrato de batata doce com polpa roxa.

4.4.3 Opacidade

Os resultados obtidos para opacidade média dos filmes ± desvios padrão estão na Tabela 4.

Tabela 4 - Opacidade dos filmes.

Concentração de antocianinas no filme (%)	Opacidade ($\lambda_{600 nm} / mm$)
0 (controle)	$27,96 \pm 1,21$
0,1	$29,84 \pm 3,05$

Fonte: Autora (2019).

A opacidade dos filmes utilizados como embalagens inteligentes é um parâmetro que influencia a aparência, grau de aceitação do consumidor e qualidade dos alimentos, como a taxa de oxidação lipídica (BAEK; KIM; SONG, 2019).

Percebe-se que a adição de antocianinas não afetou a opacidade dos filmes, contrariando os resultados obtidos por Lozano-Navarro et al. (2018) e Luchese et al. (2018) que avaliaram a influência de extratos naturais em filmes de quitosana e mandioca, respectivamente.

Os filmes elaborados são levemente opacos, característica desejável para uma embalagem inteligente, uma vez que fornece propriedade de barreira à luz visível e ultravioleta, responsáveis pelas perdas de nutrientes, descoloração e sabor desagradável dos alimentos (RIAZ et al., 2018).

4.4.4 Ângulo de Contato

Os valores para o ângulo de contato médio entre a gota de água destilada e a superfície dos filmes ± desvios padrão, estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Ângulo de contato da água nos filmes.

Concentração de antocianinas no filme (%)	Ângulo de contato (°)
0 (controle)	$119,23 \pm 7,27$
0,1	$100,10 \pm 10,88$

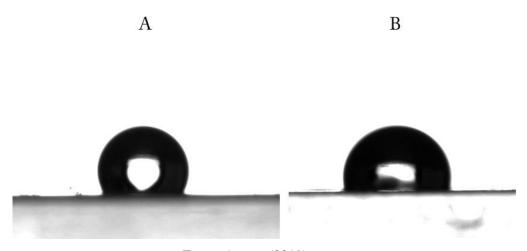
Fonte: Autora (2019).

De acordo com Leceta, Guerrero e La Caba (2013) o ângulo de contato entre a água e a superfície de filmes caracteriza os mesmos quanto ao grau de hidrofilicidade e hidrofobicidade. A água interage fortemente com filmes de superfície mais hidrofílica, nesse caso o ângulo de contato é menor e a molhabilidade da superfície dos filmes maior. Entretanto, apresenta ângulo de contato maior quando em contato com uma superfície hidrofóbica.

Segundo Vogler (1998) uma superfície é considerada hidrofóbica quando o ângulo de contato é superior a 65 °, portanto a partir dos dados obtidos é possível afirmar que todos os filmes elaborados possuem superfície hidrofóbica. Esse atributo é desejável para aplicação de filmes em embalagens de alimentos. Autores como Hsieh et al. (2005), Britto e Assis (2007) encontraram ângulo de contato em torno de 100 ° para a água e a superfície de filmes com quitosana, portanto os resultados obtidos estão de acordo com a literatura.

A Figura 16 apresenta imagens representativas do estado da gota de água sobre a superfície dos filmes no tempo de 5 segundos. Observa-se que a gota apresenta diferentes formatos, no caso B o ângulo de contato foi menor, fato que pode ser atribuído ao maior desvio padrão associado ao teste com o filme indicador.

Figura 14 - Representação do ângulo de contato formado entre a gota e a superfície A (filme controle, 0 %,) e entre a gota e a superfície B (filme indicador, 0,1 %).



Fonte: Autora (2019).

4.4.5 Solubilidade em água e Migração de antocianinas

Na Tabela 6, são apresentados os valores para solubilidade média dos filmes ± desvios padrão.

Tabela 6 - Solubilidade em água dos filmes.

Concentração de antocianinas no filme (%)	Solubilidade em água (%)
0 (controle)	$66,96 \pm 17,98$
0,1	$71,91 \pm 0,29$

Fonte: Autora (2019).

A solubilidade em água é uma propriedade importante dos filmes, uma vez que a integridade dos mesmos está relacionada à resistência a água. Os resultados demonstram que a presença de antocianinas não alterou a solubilidade dos filmes, e que ambos apresentam alta solubilidade em água.

A migração de antocianinas para a água também foi avaliada. Considerou-se a quantidade total de antocianinas em um filme indicador (0,147 mg) e a quantidade encontrada na água destilada em que o filme foi imerso (0,046 mg) para obter o percentual de migração das antocianinas do filme para a água, que foi de 31,29 %.

Sabe-se que vários fatores, como a solubilidade do filme em água, a estrutura da matriz polimérica e as interações entre os compostos ativos e os polímeros, podem afetar a migração de antocianinas dos filmes (ADILAH; JAMILAH; HANANI, 2018).

A migração de antocianinas para a água foi considerável, e está associada ao alto teor de solubilidade do filme indicador. Para aplicação deste filme como embalagem inteligente recomenda-se que o sistema não esteja em contato direto com alimentos que apresentem grande quantidade de água. O ideal é posicioná-los na superfície externa da embalagem e separá-los através de uma barreira funcional, dos alimentos. Esta é uma barreira situada dentro dos materiais que entram em contato com alimentos, impedindo a migração de substâncias dessa barreira para os produtos.

4.4.6 Colorimetria

A cor da superfície dos filmes, expressa pela diferença de cor (ΔE^*) entre o filme propriamente dito e o fundo sob o qual ele foi fotografado, foi avaliada na escala de cor

CIELab onde, L* representa o índice de luminosidade; a* representa os tons que variam do verde ao vermelho; b* representa os tons que variam do azul ao amarelo e L_0^* , a_0^* , b_0^* representam o fundo preto da câmara. As coordenadas obtidas encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7 - Coordenadas da escala CIELab e diferença de cor (ΔE^*) para os filmes.

Concentração de antocianinas no filme (%)	L*	a*	b *	$\Delta m{E}^*$
0 (controle)	$68,03 \pm 2,53$	$0,26 \pm 0,27$	-0.87 ± 0.52	32,47
0,1	$46,97 \pm 2,31$	$34,18 \pm 2,56$	$2,36 \pm 1,71$	33,44

Fonte: Autora (2019).

Foi observado um aumento no valor de a* (indicativo da cor vermelha) do filme controle para o indicador, fato associado à presença de antocianinas neste último. O parâmetro b* aumenta, mas não de maneira expressiva, então pode-se inferir que as antocianinas fazem com que o filme tenda para uma coloração levemente amarela. ΔE^* também aumenta. A luminosidade L* diminui com a presença de antocianinas, uma vez que a cor do filme se torna mais intensa. Luchese et al. (2018) constataram esse mesmo comportamento para filmes contendo antocianinas extraídas do mirtilo.

Segundo Mokrzycki e Tatol (2011), quando $\Delta E^* > 5$ os observadores conseguem perceber duas cores distintas, então, as cores dos filmes controle e dos filmes indicadores foram distinguíveis da cor preta do fundo.

A análise visual para mudanças de cor no filme indicador de acordo com pH, também foi realizada. Os filmes foram imersos em soluções de diferentes pH (1 ao 13). Sabe-se que o filme controle não sofre mudanças colorimétricas com o pH, uma vez que não apresenta antocianinas A figura 17 apresenta os resultados obtidos.

Figura 15 - Variação de cor com o pH dos filmes indicadores (0,1% de antocianinas).



De acordo com o pH, os filmes indicadores apresentaram o predomínio do seguinte padrão de cor: avermelhado sob pH 1-2, incolor em pH 3-6, roxo/azul em pH 7-12, e amarelo em pH 13.

Esta análise de cor não é tão apurada quanto a realizada na escala CIELab porque a diferenciação das cores pela percepção humana não é precisa. Dois observadores podem interpretar uma determinada cor de forma diferente.

Ao comparar estes resultados com os obtidos pela análise visual de cor no extrato (seção 4.3) percebe-se que há diferença entre as cores do extrato e do filme indicador, quando submetidos à mesma faixa de pH. Isso pode ser explicado porque nos filmes as antocianinas interagem com os polímeros aumentando a sua estabilidade, representando uma cor mais condizente com a realidade. Para fins de aplicação dos filmes consideraremos os resultados da presente seção.

4.4.7 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 18 corresponde ao espectro de absorção na região do infravermelho obtido para os filmes controle e indicador.

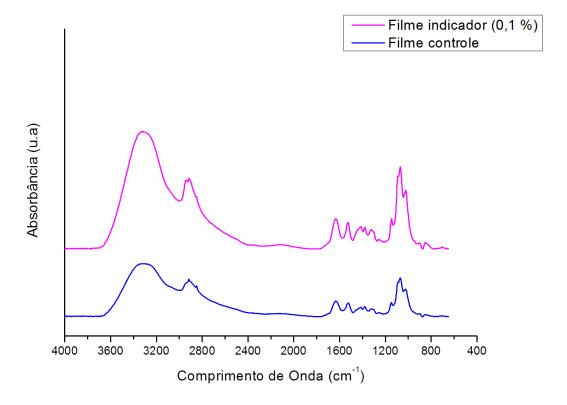


Figura 16 - FTIR dos filmes controle (0 %) e indicador (0,1%).

Fonte: Autora (2019).

As bandas de vibração obtidas a partir dos espectros FTIR estão associadas às ligações e grupamentos químicos. A Tabela 8 apresenta essas relações.

Tabela 8 - Associação entre a banda característica e grupamentos químicos nos filmes.

Banda característica (cm ⁻¹)	Grupos químicos
3000-3600	О-Н
2915	С-Н
1633	C=O; C-N (amida I)
1525	C=C
1023	C-O-C

Fonte: Autora (2019).

A banda localizada entre 3000 e 3600 cm⁻¹ pode ser associada ao estiramento das ligações O-H, presentes na quitosana e nas antocianinas, que ocorre devido às fortes interações intramoleculares e intermoleculares de hidrogênio nos filmes (HALÁSZ; CSÓKA, 2018). A vibração de 2915 cm⁻¹ refere-se ao estiramento dos grupos alquila (C-H) presentes nas antocianinas, PVA e quitosana (HALÁSZ; CSÓKA, 2018). A banda de 1633 cm⁻¹ representa o estiramento dos grupos carbonila (C=O) característicos do PVA e das antocianinas, e o estiramento das ligações C-N (amida I) presentes na quitosana (EL-HEFIAN; NASEF; YAHAYA, 2010; HALÁSZ; CSÓKA, 2018; PEREIRA; ARRUDA; STEFANI, 2015). A vibração de 1525 cm⁻¹ demonstra o estiramento das ligações C=C no PVA e nas antocianinas (PEREIRA; ARRUDA; STEFANI, 2015) e a vibração de 1023 cm⁻¹ que está associada ao estiramento das ligações C-O-C nas antocianinas, PVA e quitosana (PEREIRA; ARRUDA; STEFANI, 2015; EL-HEFIAN; NASEF; YAHAYA, 2010).

Não foram observados deslocamentos significativos nos espectros FTIR dos filmes indicadores em relação aos filmes controle, uma vez que as bandas estão sobrepostas. Percebe-se que a adição de antocianinas aumenta a absorbância nos filmes, porque há mais compostos e ligações químicas presentes na matriz dos filmes. De acordo com Merz (2019), os resultados indicam que as interações entre as antocianinas e os polímeros ocorrem por ligações de hidrogênio.

4.5 APLICAÇÃO DOS FILMES COMO EMBALAGEM INDICADORA

Os filmes indicadores de pH com concentração 0,1 % de antocianinas extraídas da casca de jabuticaba (*Plinia jaboticaba*) foram aplicados como embalagem inteligente, a fim de avaliar o frescor de carne bovina do tipo coxão mole. A Figura 19 demonstra os resultados obtidos.

Figura 17 - Aplicação dos filmes como indicador de frescor de carne bovina. Tempo (h) Temperatura (°C) 0 24 48 72 -24 pH = 5,53pH = 5,07 pH = 5,15 pH = 5,89 4 pH = 5,53pH = 5,24pH = 5,73pH = 5,9230 pH = 5,53pH = 8,38 pH = 5,69pH = 7,32

Fonte: Autora (2019).

O Laboratório Nacional de Referência Animal – LANARA, considera carne adequada para consumo, aquela que apresenta valores de pH entre 5,8 a 6,2. Se tiver pH entre 6,2 e 6,4 deve ser consumida imediatamente, e valores acima de 6,4 representam o estágio inicial de decomposição (BRASIL, 1981). Já o Regulamento de Inspeção Industrial e Sanitário de Produtos de Origem Animal – RIISPOA estabelece os valores de pH entre 6,0 e 6,4, como adequados para o consumo da carne bovina (BRASIL, 1997).

O pH inicial das amostras foi medido em 5,53. Observa-se que o pH da carne submetida às diferentes temperaturas aumentou com o passar do tempo, isso já era esperado, uma vez que a carne vai perdendo o seu frescor. A amostra acondicionada no freezer (- 24 °C) manteve a mesma faixa de pH no decorrer do tempo, com isso pode-se afirmar que a

qualidade do produto foi preservada, e portanto o filme não sofreu alterações perceptíveis de cor. A carne que estava na geladeira (4 °C) também teve seus atributos conservados. As alterações mais perceptíveis ocorreram com a amostra mantida na estufa (30 °C), após 24 h a carne começou a se deteriorar e as taxas de produção de aminas voláteis aumentaram, consequentemente, o filme mudou visualmente de cor, indo do tom vermelho para azul/roxo, em pH mais básico. Nota-se que diferentemente da seção 4.4.6, os filmes não ficaram incolores em pH 3-6, porque não estão imersos em solução tampão ou em contato direto com o alimento. Nas condições iniciais, eles realmente apresentam coloração vermelha.

O filme absorveu água com o tempo nas três temperaturas, isso pode ser explicado pelo alto teor de umidade da carne.

Outros autores elaboraram diferentes filmes para analisar a deterioração de alimentos como: peixe (SILVA-PEREIRA et al., 2015) e carne suína (GOLASZ; SILVA; SILVA, 2013).

5 CONCLUSÃO

De acordo com os resultados dessa pesquisa, pode-se concluir que:

A concentração de antocianinas monoméricas totais obtida através da extração acidificada foi satisfatória para o desenvolvimento dos filmes.

A influência das antocianinas nos filmes é observada com o aumento da espessura. Já a higroscopicidade, opacidade, hidrofibicidade da superfície, e solubilidade dos filmes não foram afetados pela presença de antocianinas. Portanto os filmes indicadores são mais espessos, levemente opacos, possuem higroscopicidade média, superfície hidrofóbica, e são bastante solúveis em água. Devido a esta última propriedade, observou-se uma migração de antocianinas considerável para a água, 31,29 %.

Para um observador, a cor inicial dos filmes indicadores é perceptível e possui tonalidade vermelha.

As interações entre antocianinas e as cadeias poliméricas ocorrem através de ligações de hidrogênio.

O frescor de carne bovina foi avaliado mediante aplicação dos filmes com antocianinas, que se mostraram capazes de indicar a degradação do produto, porque mudaram visivelmente de cor em pH básicos (tenderam pro azul/roxo).

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Examinar as propriedades mecânicas dos filmes, como tensão de ruptura e elongação máxima;
- o Estudar a permeabilidade dos filmes ao vapor de água e ao oxigênio;
- o Realizar a análise colorimétrica com o pH na escala CIELab;
- o Realizar análise termogravimétrica;
- Desenvolver e caracterizar filmes com outras concentrações de antocianinas extraídas da casca de jabuticaba, por exemplo, 0,2% e 0,3%.

7 REFERÊNCIAS

ADILAH, Z.; JAMILAH, B.; HANANI, Z. Functional and antioxidant properties of protein-based films incorporated with mango kernel extract for active packaging. **Food Hydrocolloids**, [s.l.], v. 74, p.207-218, jan. 2018.

ANANGA, A.; GEORGIEV, V.; OCHIENG, J.; PHILLS, B.; TSOLOVA, V. Production of anthocyanins in grape cell cultures: A potential source of raw material for pharmaceutical, food, and cosmetic industries. In: Poljuha D, Sladonja B, editors. The Mediterranean Genetic Code - Grapevine and Olive: INTECH Open Access Publisher p. 247-287, 2013.

ANDRETTA, Rafaela et al. Development and characterization of pH-indicator films based on cassava starch and blueberry residue by thermocompression. **Food Hydrocolloids**, [s.l.], v. 93, p.317-324, ago. 2019.

AOAC - Association of Official Analytical Chemists. **Official methods of analysis of the Association of the Analytical Chemists**. 17^a ed. Virginia, 2000.

ASCHERI, D. P. R.; ASCHERI, J. L. R.; CARVALHO, C. W. P. Caracterização da farinha de bagaço de jabuticaba e propriedades funcionais dos extrusados. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, n. 4, p. 897-905, 2006.

ASQUIERI, E. R.; SILVA, A. G. M.; CÂNDIDO, M. A. Aguardente de jabuticaba obtida da casca e borra da fabricação de fermentado de jabuticaba. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 29, n. 4, p. 896-904, 2009.

BAEK, S.; KIM, S.; SONG, K. B. Cowpea starch films containing maqui berry extract and their application in salmon packaging. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 22, 2019.

BARÃO, Mariana Zanon. Embalagens para produtos alimentícios. Instituto de Tecnologia do Paraná – TECPAR, 2011.

BIBI, F. et al. A review: RFID technology having sensing aptitudes for food industry and their contribution to tracking and monitoring of food products. Trends in Food Science & Technology, v. 62, p. 91-103, 2017.

BORDIGNON-LUIZ, M.t. et al. Colour stability of anthocyanins from Isabel grapes (Vitis labrusca L.) in model systems. **Lwt - Food Science And Technology**, [s.l.], v. 40, n. 4, p.594-599, maio 2007.

BORKOWSKI, T. et al. The effect of 3-O-β-glucosylation on structural transformations of anthocyanidins. **Food Research International**, [s.l.], v. 38, n. 8-9, p.1031-1037, out. 2005.

BRASIL. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA - ANVISA. RDC nº 263, de 22 de setembro de 2005. Regulamento Técnico para Produtos de Cereais, Amidos, Farinha e Farelos. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 2005.

BRASIL. Ministério da Agricultura. Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária. Laboratório Nacional de Referência Animal. Métodos Analíticos Oficiais Para Controle de Produtos de

Origem Animal e seus Ingredientes. Métodos Físico e Químicos – carne bovina in natura. Brasília, 1981. Cap.1, p.2.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Regulamento da Inspeção Industrial e Sanitária de Produtos de Origem Animal. Brasília: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 1997.

BRITTO, Douglas de; ASSIS, Odílio B. A novel method for obtaining a quaternary salt of chitosan. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 69, n. 2, p.305-310, jun. 2007.

BROUILLARD, R.; DUBOIS, J. E. Mechanism of the structural transformations of anthocyanins in aqueous media. **Journal of American Chemistry Society**, v. 99, p. 1359-1363, 1977.

CAPELLO, Cristiane et al. Adsorption and desorption of eggplant peel anthocyanins on a synthetic layered silicate. **Journal of Food Engineering**, 2019.

CITADIN, I.; DANNER, M. A.; SASSO, S. A. Z. Jabuticabeiras. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v.32, n.2, p.343-656, 2010.

CORDEIRO, C. S. Desenvolvimento de filmes bioactivos a partir de quitosana. Dissertação, Instituto superior de Agronomia – Universidade técnica de Lisboa. Lisboa, 2010.

COSTA, C. et al. A Review on Agri-food Supply Chain Traceability by Means of RFID Technology. **Food and Bioprocess Technology**, v. 6, p. 353-366, 2013.

EL-HEFIAN, Esam A.; NASEF, Mohamed Mahmoud; YAHAYA, Abdul Hamid. The Preparation and Characterization of Chitosan / Poly (Vinyl Alcohol) Blended Films. **E-journal Of Chemistry**, [s.l.], v. 7, n. 4, p.1212-1219, 2010.

EUROPEAN COMMISSION. Commission Regulation (EC) No 1935/2004 of 27 October 2004 on materials and articles intended to come into contact with food and repealing. Directives 80/590/EEC and 89/109/EEC. **Official Journal of the European Union**, OJ L 338, p. 4-17, 2004.

FAKHOURI, F. M.; FONTES, L. C. B.; GONÇALVES, P. V. M.; MILANEZ, R. F.; STEEL, C. J.; COLLARES-QUEIROZ, F. P. Filmes e coberturas comestíveis compostas à base de amidos nativos e gelatina na conservação e aceitação sensorial de uvas Crimson. **Ciência e Tecnologia Alimentos**, v. 27, n. 2, p. 369-375, 2007.

FARIA et al. Caracterização química da casca de jabuticaba (*Myrciaria jabuticaba*) liofilizada e sua aplicação em leite fermentado potencialmente simbiótico. **JCBS**, v.2, p.90-97, 2016.

FOSSEN, Torgils; CABRITA, Luis; ANDERSEN, Oyvind M. Colour and stability of pure anthocyanins influenced by pH including the alkaline region. **Food Chemistry**, [s.l.], v. 63, n. 4, p.435-440, dez. 1998.

FRANCIS, F. J. Food colorants: anthocyanins. **Critical Review of Food Science and Nutrition**, v. 28, p. 273-314, 1989.

FRANCIS, F. J. Anthocyanins and betalains: composition and applications. **Cereal Foods World**, v. 45, p. 208-213, 2000.

GARBER, Kathleen C. A.; ODENDAAL, Antoinette Y.; CARLSON, Erin E.. Plant Pigment Identification: A Classroom and Outreach Activity. **Journal Of Chemical Education**, [s.l.], v. 90, n. 6, p.755-759, 23 abr. 2013.

GHAANI, M. et al. An overview of the intelligent packaging technologies in the food sector. **Trends in Food Science & Technology**, v. 51, p. 1-11, 2016.

GOLASZ, Luana Baptista; SILVA, Janice da; SILVA, Suse Botelho da. Film with anthocyanins as an indicator of chilled pork deterioration. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, [s.l.], v. 33, p.155-162, fev. 2013.

GONTARD, Nathalie; GUILBERT, Stéphane; CUQ, Jean-louis. Edible Wheat Gluten Films: Influence of the Main Process Variables on Film Properties using Response Surface Methodology. **Journal Of Food Science**, [s.l.], v. 57, n. 1, p.190-195, jan. 1992.

GRAJEDA-IGLESIAS, Claudia et al. Isolation and Characterization of Anthocyanins from Hibiscus sabdariffa Flowers. **Journal Of Natural Products**, [s.l.], v. 79, n. 7, p.1709-1718, 17 jun. 2016.

GUEDES, M. C. Antocianinas: pigmento natural ou remédio. **Revista Científica do IMAPES**, p. 71-73, 2004.

GUIMARÃES, Wesson; ALVES, Maria Isabel Ribeiro; ANTONIOSI FILHO, Nelson Roberto. Antocianinas em extratos vegetais: aplicação em titulação ácido-base e identificação via cromatografia líquida/espectrometria de massas. **Química Nova**, [s.l.], v. 35, n. 8, p.1673-1679, 2012.

HALÁSZ, Katalin; CSÓKA, Levente. Black chokeberry (Aronia melanocarpa) pomace extract immobilized in chitosan for colorimetric pH indicator film application. **Food packaging and shelf life**, v. 16, p. 185-193, 2018.

HAN, J. H.; HO, C. H. L.; RODRIGUES, E. T. **Innovation in Food Packaging**. Winnipeg: Ed. Elsevier, 2005.

HARBORNE, J. B.; MABRY, T. J.; MABRY, H. **The flavonoids**. Academic Press: New York, 1975.

HARNKARNSUJARIT, N.; WATANABE, K.; SUZUKI, T. Effects of freezing on microstructure and rehydration properties of freeze-dried soybean curd. **Journal of Food Engineering**. p.1-11, 2016.

HEISING, Jenneke K. et al. Monitoring the Quality of Perishable Foods: Opportunities for Intelligent Packaging. **Critical Reviews In Food Science And Nutrition**, [s.l.], v. 54, n. 5, p.645-654, 21 nov. 2013.

HSIEH, Chien-yang et al. Preparation of γ -PGA/chitosan composite tissue engineering matrices. **Biomaterials**, [s.l.], v. 26, n. 28, p.5617-5623, out. 2005.

- IACOBUCCI, G. A.; SWEENY, J. G. The chemistry of anthocyanins, anthocyanidins, and related flavilium salts. **Tetrahedron Letters**, v. 39, p. 3005-3012, 1983.
- JANG, Nan Young; WON, Keehoon. New pressure-activated compartmented oxygen indicator for intelligent food packaging. **International Journal Of Food Science & Technology**, [s.l.], v. 49, n. 2, p.650-654, 19 ago. 2013.
- JENNINGS, Thomas A. **Lyophilization:** Introduction and basic principles. New York: Crc Press, 1999. 664 p.
- JODAR, K. Desenvolvimento e caracterização de hidrogel de PVA (álcool polivinílico) e dextrana com sulfadiazina de prata para aplicação tópica. Cambridge University Press, 2014.
- KELSEY, R. J. **Packaging in Today's Society**. 3 ed. Lancaster, PA: Ed. Technomic Publishing Co., 1985.
- KERRY, J.; O'GRADY, M.; HOGAN, S. A. Past, current and potential utilisation of active and intelligent packaging systems for meat and muscle-based products: A review. **Meat Science**, [s.l.], v. 74, n. 1, p.113-130, set. 2006.
- KONG, J. M; LIAN-SAI CHIA, L. S.; GOH, N. K.; CHIA, T. F.; BROUILLARD, R. Analysis and biological activities of anthocyanins. **Phytochemistry**, v. 64, n. 5, p. 923-933, 2003.
- KONICA MINOLTA. Controle de cor na indústria de cuidados pessoais: Mediação e Análise de cor de pele. Disponível em: http://sensing.konicaminolta.com.br/2016/06/controle-de-corda-industria-de-cuidados-pessoais-medicao-e-analise-de-corda-pele/. Acesso em: 01 nov. 2019.
- KOOSHA, Mojtaba; HAMEDI, Sepideh. Intelligent Chitosan/PVA nanocomposite films containing black carrot anthocyanin and bentonite nanoclays with improved mechanical, thermal and antibacterial properties. **Progress In Organic Coatings**, [s.l.], v. 127, p.338-347, fev. 2019.
- KRESS-ROGERS, E.; BRIMELOW, C. J. B. Terms in instrumentation and sensors technology. 2. ed. Cambridge, Uk: Wood Head Publishing Ltd, 1998.
- LECETA, I.; GUERRERO, P.; LACABA, K. de. Functional properties of chitosan-based films. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 93, n. 1, p.339-346, mar. 2013.
- LEE, J.; DURST, R.W.; WROLSTAD, R.E. Determination of total monomeric anthocyanin pigment content of fruit juices, beverages, natural colorants, and wines by the pH differential method: Collaborative study. J. **AOAC Int**, v. 88, n. 5, p. 1269–1278, 2005.
- LEITE-LEGATTI, Alice Vieira et al. Jaboticaba peel: Antioxidant compounds, antiproliferative and antimutagenic activities. **Food Research International**, [s.l.], v. 49, n. 1, p.596-603, nov. 2012.
- LI, Rui et al. Anthocyanin composition and content of the Vaccinium uliginosum berry. **Food Chemistry**, [s.l.], v. 125, n. 1, p.116-120, mar. 2011.

LI, Yuan et al. A pH-indicating intelligent packaging composed of chitosan-purple potato extractions strength by surface-deacetylated chitin nanofibers. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [s.l.], v. 127, p.376-384, abr. 2019.

LIMA, A.; CORRÊA, A.; DANTAS-BARROS, A. M. Chemical characterization of the jabuticaba fruits (Myrciaria cauliflora Berg) and their fractions. **Archivos Latinoamericanos de Nutricion**, 2008.

LORENZI, H. et al. **Frutas Brasileiras e exóticas cultivadas (de consumo** *in natura*). São Paulo: Instituto Plantarum de Estudos da Flora, 2006. 672 p.

LOZANO-NAVARRO, Jessica et al. Chitosan-Starch Films with Natural Extracts: Physical, Chemical, Morphological and Thermal Properties. **Materials**, [s.l.], v. 11, n. 1, p.120-140, 12 jan. 2018.

LUCHESE, Cláudia Leites et al. Development and characterization of cassava starch films incorporated with blueberry pomace. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [s.l.], v. 106, p.834-839, jan. 2018.

MAGALHÃES, M.M.; BARROS, R.S.; FINGER, F.L. Changes in non-structural carbohydrates in developing fruit of *Myrciaria* jaboticaba. **Scentia Horticulturae**, Amsterdam, v.66, n.1-2, p.17-22, 1996.

MAHALIK, N.; KIM, K. The Role of Information Technology Developments in Food Supply Chain Integration and Monitoring. **Innovation and Future Trends in Food Manufacturing and Supply Chain Technologies**, p. 21-37, 2016.

MAHMOUD, R.; SAVELLO, P. A. Mechanical properties of water vapor transferability through whey protein films. **Journal of Dairy Science**, v. 75, n. 4, p. 942-946, 1992.

MALACRIDA, C. R.; MOTTA, S. da. Antocianinas em suco de uva: composição e estabilidade. **Boletim do CEPPA**, [S.l.], v. 24, n. 1, p. 59-82, 2006.

MA, Qianyun et al. Intelligent poly (vinyl alcohol)-chitosan nanoparticles-mulberry extracts films capable of monitoring pH variations. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [s.l.], v. 108, p.576-584, mar. 2018.

MATTOS, J.L.R. Fruteiras nativas do Brasil: jaboticabeiras. Porto Alegre: Nobel, 1983.

MERZ, Bárbara. **DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES INDICADORES CONTENDO ANTOCIANINAS DO FRUTO DO JAMBOLÃO (Syzygium cumini).** 2019. 62 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Alimentos, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2019.

MOKRZYCKI, W. S.; TATOL, M. Colour difference ΔE - A survey. **Machine Graphics and Vision**, v. 20, n. 4, p. 383-411, 2011.

MONTERREY, E. S.; SOBRAL, P. J. A. Caracterização de propriedades mecânicas e óticas de biofilmes a base de proteínas miofibrilares de tilápia do Nilo usando uma metodologia de superfície-resposta. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 19, n. 2, p. 294-301, 1999.

NEETHIRAJAN, S.; JAYAS, D. S.; SADISTAP, S.. Carbon Dioxide (CO2) Sensors for the Agri-food Industry—A Review. **Food And Bioprocess Technology**, [s.l.], v. 2, n. 2, p.115-121, 5 nov. 2008.

NEETHIRAJAN, S.; JAYAS, D. S. Nanotechnology for the food and bioprocessing industries. **Food and Bioprocess Technology**, v. 4, p. 39-47, 2011.

PARK, S.; ZHAO, Y. Incorporation of a high concentration of mineral or vitamin into chitosan-based films. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. Oregon, v.52, p. 1933-1939, 2004.

PAVELKOVÁ, A. Time temperature indicators as devices intelligent packaging. **Acta Universitatis Agriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis**, v. 61, p. 245-251, 2013.

PEREIRA JR, Valdir Aniceto; DE ARRUDA, Iza Natália Queiroz; STEFANI, Ricardo. Active chitosan/PVA films with anthocyanins from Brassica oleraceae (Red Cabbage) as time–temperature indicators for application in intelligent food packaging. **Food Hydrocolloids**, v. 43, p. 180-188, 2015.

PEREIRA, Camila G.; MEIRELES, M. Angela A. Supercritical fluid extraction of bioactive compounds: fundamentals, applications and economic perspectives. **Food and Bioprocess Technology**, v. 3, n. 3, p. 340-372, 2010.

PLAGEMANN, I.; KRINGS, I.; BERGER, R. G.; MARÓSTICA JÚNIOR, M. R. Volatile constituents of jabuticaba (*Myrciaria jaboticaba* (Vell.) O. Berg) fruits. **Journal of Essential Oil Research**, v.24, n.1, p.45–51, 2012.

PRANOTO, Y.; RAKSHIT, S.; SALOKHE, V. Enhancing antimicrobial activity of chitosan films by incorporating garlic oil, potassium sorbate and nisin. **Lwt - Food Science And Technology**, [s.l.], v. 38, n. 8, p.859-865, dez. 2005.

PRIETTO, Luciana et al. pH-sensitive films containing anthocyanins extracted from black bean seed coat and red cabbage. **Lwt**, [s.l.], v. 80, p.492-500, jul. 2017.

REYNERTSON, K. A.; WALLACE, A. M.; ADACHI, S.; GIL, R. R.; YANG, H.; BASILE, M. J.; D'ARMIENTO, J.; WEINSTEIN, I. B.; KENNELLY, E. J. Bioactive depsides and anthocyanins from jaboticaba (*Myrciaria cauliflora*). **Journal Natural of Products**, v.69, p.1228–1230, 2006.

RIAZ, Asad et al. Preparation and characterization of chitosan-based antimicrobial active food packaging film incorporated with apple peel polyphenols. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [s.l.], v. 114, p.547-555, jul. 2018.

SALOMÃO, L. C. C. et al. Jabuticaba - Myrciaria spp. Exotic Fruits, p. 237-244, 2018.

SANTOS, B. F. F. DOS; SILVA, J. R. DA; LEITE, I. F. Morfologia e propriedades térmicas de blendas de poli (álcool vinílico) / quitosano. **Revista Iberoamericana de Polímeros**, v. 17, n. 3, p. 139–144, 2016.

SANTOS, D. T.; VEGGI, P. C.; MEIRELES, M. A. A. Extraction of antioxidant compounds from Jabuticaba (Myrciaria cauliflora). **Journal of Food Engineering**, v. 101, n. 1, p. 23-31, 2010.

SCHWARTZ S. J.; VON HELBE, J.; GIUSTI, M. M. Corantes. In: Química de Alimentos de Fennema. p. 445-498, 900p., 4a ed. Artimed, Porto Alegre: Artmed Editora. 2010.

SILVA-PEREIRA, Mayra Cristina et al. Chitosan/corn starch blend films with extract from Brassica oleraceae (red cabbage) as a visual indicator of fish deterioration. **Lwt - Food Science And Technology**, [s.l.], v. 61, n. 1, p.258-262, abr. 2015.

SOBRAL, M. Alterações nomeclaturais em plinia (*Myrtaceae*). **Boletim do Museu Botânico de Curitiba**, Curitiba, n. 63, p.1-4, 1985.

SOUZA, B. W. S.; CERQUEIRA, M. A.; TEIXEIRA, J. A.; VICENTE, A. A. The Use of Electric Fields for Edible Coatings and Films Development and Production: A Review. **Food Engineering Reviews**, v. 2, p. 244 - 255, 2010.

TEIXEIRA, L. N.; STRINGHETA, P. C.; OLIVEIRA, F. A. de. Comparação de métodos para quantificação de antocianinas. **Revista Ceres**, Viçosa, v.55. n.4., p.297- 304, 2008.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS. Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (TACO). NEPA – UNICAMP, Campinas, 4 ª ed., 161p., 2011.

VANDERROOST, Mike et al. Intelligent food packaging: The next generation. **Trends In Food Science & Technology**, [s.l.], v. 39, n. 1, p.47-62, set. 2014.

VERMEIREN, L.; DEVLIEGHERE, F.; VAN BEEST, M.; DE KRUIJF, N.; DEBEVERE, J. Developments in the active packaging of foods. **Trends in Food Science & Technology**, v. 10, p.77-86, 1999.

VOGLER, Erwin. Structure and reactivity of water at biomaterial surfaces. **Advances In Colloid And Interface Science**, [s.l.], v. 74, n. 1-3, p.69-117, fev. 1998.

VOLP, A. C. P. et al. Flavonóides antocianinas: características e propriedades na nutrição e saúde. **Revista brasileira de nutrição clínica**, v. 23, n. 2, p. 141-9, 2008.

YAM, K. L. Intelligent packaging to enhance food safety and quality. **Emerging Food Packaging Technologies**, [s.l.], p.137-152, 2012.

YAM, K. L.; TAKHISTOV, P. T.; MILTZ, J. Intelligent packaging: Concepts and applications. **Journal of Food Science**, v. 70, n.1, p. 1–10, 2005.

YONG, Huimin et al. Effects of anthocyanin-rich purple and black eggplant extracts on the physical, antioxidant and pH-sensitive properties of chitosan film. **Food Hydrocolloids**, [s.l.], v. 94, p.93-104, set. 2019.

YONG, Huimin et al. Antioxidant and pH-sensitive films developed by incorporating purple and black rice extracts into chitosan matrix. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [s.l.], v. 137, p.307-316, set. 2019.

YONG, Huimin et al. Development of antioxidant and intelligent pH-sensing packaging films by incorporating purple-fleshed sweet potato extract into chitosan matrix. **Food Hydrocolloids**, [s.l.], v. 90, p.216-224, maio 2019.

YOSHIDA, C. et al. Chitosan biobased and intelligent films: Monitoring pH variations. **LWT** - Food Science and Technology, v. 55, p. 83–89, 2014.

ZHAI, X. et al. Novel colorimetric films based on starch/polyvinyl alcohol incorporated with roselle anthocyanins for fish freshness monitoring. **Food Hydrocolloids**, v. 69, p. 308–317, 2017.

ZHANG, Junjun et al. Preparation of an intelligent pH film based on biodegradable polymers and roselle anthocyanins for monitoring pork freshness. **Food Chemistry**, [s.l.], v. 272, p.306-312, jan. 2019.

ZHANG, Xin et al. Development of multifunctional food packaging films based on chitosan, TiO2 nanoparticles and anthocyanin-rich black plum peel extract. **Food Hydrocolloids**, [s.l.], v. 94, p.80-92, set. 2019.

ZHANG, Yachuan; HAN, J. H. Plasticization of Pea Starch Films with Monosaccharides and Polyols. **Journal Of Food Science**, [s.l.], v. 71, n. 6, p.253-261, ago. 2006.

WANG, Xingchi et al. Preparation and characterization of antioxidant and pH-sensitive films based on chitosan and black soybean seed coat extract. **Food Hydrocolloids**, [s.l.], v. 89, p.56-66, abr. 2019.

WANT R. RFID: A key to automating everything. **Scientific American**, p. 56–65, 2004.