



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA**

LEANDRO ARAÚJO DA COSTA

**ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS À BASE
DE AMIDO DE SEMENTE DE JACA INCORPORADOS COM ANTOCIANINAS**

FORTALEZA

2017

LEANDRO ARAÚJO DA COSTA

ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS À BASE DE
AMIDO DE SEMENTE DE JACA INCORPORADOS COM ANTOCIANINAS

Monografia submetida à coordenação do curso de Bacharelado em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do grau de Bacharel em Química com habilitação em Química Industrial.

Orientador Didático-pedagógico:
Profa. Dra. Izaura Cirino Nogueira Diógenes

Orientador Profissional:
Dra. Selene Daiha Benevides

FORTALEZA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- D11e da Costa, Leandro Araújo.
Elaboração e caracterização de filmes biodegradáveis à base de amido de semente de jaca incorporados com antocianina / Leandro Araújo da Costa. – 2017.
58 f. : il. color.
- Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Curso de Química, Fortaleza, 2017.
Orientação: Profa. Dra. Izaura Cirino Nogueira Diógenes .
Coorientação: Profa. Dra. Selene Daiha Benevides .
1. Filmes. 2. Embalagem. 3. Inteligente. 4. Polissacarídeo . 5. Pigmento. I. Título.

CDD 540

LEANDRO ARAÚJO DA COSTA

ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS À BASE DE
AMIDO DE SEMENTE DE JACA INCORPORADOS COM ANTOCIANINAS

Monografia submetida à coordenação do curso de Bacharelado em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do grau de Bacharel em Química com habilitação em Química Industrial.

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

Profª. Dra. Izaura Cirino Nogueira Diógenes (Orientador pedagógico)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dra. Selene Daiha Benevides (Orientador profissional)
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA)

Dra. Marília de Albuquerque Oliveira
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA)

AGRADECIMENTOS

Inicialmente, agradeço à Deus por ter me dado forças durante a realização deste trabalho.

Agradeço à minha orientadora profissional, Dra. Selene Daiha Benevides por todo o apoio durante a realização deste trabalho e por sempre estar disposta a ajudar.

Agradeço à minha orientadora didático-pedagógica Profa. Dra. Izaura Cirino Nogueira Diógenes pelo grande incentivo a pesquisa durante todo o meu período de Iniciação Científica, a qual adquiri muitos conhecimentos para a minha formação.

À Dra. Marília de Albuquerque Oliveira por aceitar o convite para a participação desta banca examinadora e por todas as sugestões e ajuda durante a realização deste trabalho.

Agradeço à todos os integrantes do Laboratório de Embalagens da EMBRAPA, em especial ao William e Andrêssa por sempre estarem dispostos em casos de dúvidas e principalmente à aluna de graduação do curso de Engenharia de Alimentos Sádwa Fernandes, por toda a ajuda e esforço fornecido na parte experimental desse trabalho.

À EMBRAPA pela oportunidade de estágio.

Agradeço ao meu amigo da graduação Carlos José, que esteve comigo durante os últimos quatro anos e por todas as sugestões e ajuda durante a realização deste trabalho.

À Dra. Maria Aparecida Santiago da Silva, por ser minha coorientadora de Iniciação Científica, a qual obtive conhecimentos prévios que ajudaram muito na minha formação e pelo incentivo a pesquisa.

Agradeço à todos do Laboratório de Bioinorgânica, que contribuíram para a minha formação durante a Iniciação Científica.

Aos meus pais, Cláudia Araújo e Paulo Sergio por toda a dedicação e carinho. À toda a minha família e em especial aos meus melhores amigos (meus sensates).

RESUMO

O interesse por embalagens biodegradáveis tem crescido nos últimos anos principalmente devido a poluição ambiental. Filmes constituídos de biopolímeros naturais como o amido são vantajosos devido a sua disponibilidade, podendo ser extraído da semente de jaca (*Artocarpus integrifolia L.*). A elaboração de filmes contendo pigmentos naturais tais como as antocianinas é promissora, devido a capacidade de mudança de cor dessas moléculas com a variação do pH. O objetivo desse trabalho foi elaborar e caracterizar filmes de amido incorporados com antocianinas visando a aplicação como embalagem inteligente, indicadora de mudança de pH. Inicialmente, as matérias-primas foram extraídas de fontes naturais. O amido foi extraído da semente de jaca e as antocianinas da casca de uvas *midnight* sem sementes (uma variedade de uvas pretas). Os filmes foram elaborados pela técnica de *casting* usando diferentes concentrações de amido e antocianinas. Em seguida, foram caracterizados por análise de espessura, solubilidade, permeabilidade ao vapor de água e por ensaios de tração. Além disso, tanto o amido quanto o filme biodegradável foram caracterizados por Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FT-IR) e por análises térmicas. A capacidade de mudança de cor dos filmes foi comprovada por mudanças colorimétricas após serem usados como embalagens em peixe (tilápia) e camarão, sugerindo o possível uso desses materiais como indicadores de mudança de pH.

Palavras-chave: Embalagem. Inteligente. Polissacarídeo.

ABSTRACT

The interest in biodegradable packaging has grown in recent years due to environmental pollution. Films composed of natural biopolymers such as starch are advantageous because of their availability, can be extracted from the jackfruit seed (*Artocarpus integrifolia L.*). The preparation of films containing natural pigments such as anthocyanins is promising, because of the color changing ability of these molecules with the pH variation. The objective of this work was to elaborate and characterize starch films incorporated with anthocyanins aiming at the application as intelligent packaging, indicating pH change. Initially, the raw materials were extracted from natural sources. The starch was extracted from jackfruit seed and the anthocyanins from the midnight grapes (a variety of black grapes) skin. The films were elaborated by the casting technique using different concentrations of starch and anthocyanins. Afterwards, they were characterized by analysis of thickness, solubility, water vapor permeability and by tensile tests. In addition, both the starch and the biodegradable film were characterized by Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) and by thermal analysis. The color changing ability of the films was confirmed by colorimetric changes after being used as packaging in fish (tilapia) and shrimp, suggesting the possible use of these materials as indicators of pH change.

Keywords: Packaging. Intelligent. Polysaccharide.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Estrutura da amilose (A) e amilopectina (B) presentes no amido | 18 |
| Figura 2 - Estrutura comum das antocianinas | 20 |
| Figura 3 - Transformações estruturais das antocianinas de acordo com o pH do meio | 21 |
| Figura 4 - Amido extraído da semente da jaca | 23 |
| Figura 5 - Filme de amido de jaca com extrato de antocianinas | 26 |
| Figura 6 - Células de permeabilidade ao vapor de água com os filmes biodegradáveis | 27 |
| Figura 7 - Filmes do tratamento 1 ao 11, com dimensões de (12 x 1)cm para o ensaio mecânico (A) e filme sendo tracionado (B) | 28 |
| Figura 8 - Béqueres contendo peixe, amostra controle e camarão cobertos com o filme | 29 |
| Figura 9 - Espectros de FT-IR das amostras: amido, filme de amido+antocianinas, extrato de antocianinas e glicerol | 38 |
| Figura 10 - Curvas de TGA e DTG para o amido e o filme com antocianina | 40 |
| Figura 11 - Curvas de DSC para o amido e o filme com antocianina | 42 |
| Figura 12 - Vista superior dos béqueres contendo em cada foto o peixe, amostra controle e o camarão armazenados a temperatura ambiente (30 °C) por até 3 dias | 43 |
| Figura 13 - Vista superior dos béqueres contendo em cada foto o peixe, amostra controle e o camarão armazenados a temperatura resfriada (10 °C) por até 10 dias | 44 |
| Figura 14 - Representação esquemática da escala Lab | 46 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Planejamento experimental da formulação dos filmes à base de amido com extrato de antocianinas | 25 |
| Tabela 2 - Espessuras das amostras de filmes elaborados pelo método <i>casting</i> | 31 |
| Tabela 3 - Solubilidade dos filmes de amido com extrato de antocianina | 32 |
| Tabela 4 - Permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes de amido com extrato de antocianina | 34 |
| Tabela 5 - Propriedades mecânicas dos filmes de amido incorporados com antocianinas | 35 |
| Tabela 6 - Principais bandas características dos materiais em estudo | 37 |
| Tabela 7 - Valores de pH para os pescados em estudo antes e após o tempo de armazenamento | 45 |
| Tabela 8 - Parâmetros L*, a* e b* dos filmes utilizados no teste com peixe e camarão após o tempo de armazenamento | 46 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|-------|--|
| ATR | <i>Attenuated Total Reflection</i> |
| DSC | <i>Differential scanning calorimetry</i> |
| FT-IR | Fourier Transform Infrared Spectroscopy |
| DMA | Dimetilamina |
| N-BVT | Nitrogênio Básico Volátil Total |
| PA | Para análise |
| pH | Potencial hidrogeniônico |
| PVA | Permeabilidade ao vapor de água |
| TGA | <i>Thermogravimetric analysis</i> |
| TMA | Trimetilamina |
| TNT | Tecido não tecido |

SUMÁRIO

| | | |
|--------------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 13 |
| 2 | REVISÃO DA LITERATURA | 15 |
| 2.1 | Embalagens biodegradáveis | 15 |
| 2.2 | Embalagens inteligentes – indicadores de frescor e pH | 15 |
| 2.3 | Jaca (<i>Artocarpus integrifolia</i> L.) | 16 |
| 2.4 | Amido | 17 |
| 2.5 | Antocianinas | 19 |
| 3 | OBJETIVOS | 22 |
| 3.1 | Objetivo geral | 22 |
| 3.2 | Objetivos específicos | 22 |
| 4 | MATERIAIS E MÉTODOS | 22 |
| 4.1 | Materiais | 22 |
| 4.2 | Extração do amido | 23 |
| 4.3 | Extração das antocianinas | 24 |
| 4.3.1 | Quantificação das antocianinas totais | 24 |
| 4.4 | Preparação dos filmes biodegradáveis | 24 |
| 4.5 | Caracterização dos filmes | 26 |
| 4.5.1 | Espessura | 26 |
| 4.5.2 | Solubilidade | 26 |
| 4.5.3 | Permeabilidade ao vapor de água | 27 |
| 4.5.4 | Ensaio mecânicos | 28 |
| 4.6 | Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FT-IR) | 28 |
| 4.7 | Análise termogravimétrica (TGA) | 29 |
| 4.8 | Calorimetria exploratória diferencial (DSC) | 29 |
| 4.9 | Teste de mudança de cor dos filmes de amido incorporados com antocianinas | 29 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 30 |
| 5.1 | Rendimento e teor de umidade do amido | 30 |
| 5.2 | Concentração das antocianinas totais | 30 |
| 5.3 | Caracterização dos filmes | 31 |
| 5.3.1 | Espessura | 31 |

| | | |
|-------|--|----|
| 5.3.2 | Solubilidade | 32 |
| 5.3.3 | Permeabilidade ao vapor de água | 33 |
| 5.3.4 | Ensaio mecânicos | 35 |
| 5.4 | Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR) | 37 |
| 5.5 | Análise termogravimétrica (TGA) | 40 |
| 5.6 | Calorimetria exploratória diferencial (DSC) | 41 |
| 5.7 | Análise de mudança de cor dos filmes biodegradáveis | 42 |
| 6 | CONCLUSÃO | 48 |
| 7 | REFERÊNCIAS | 49 |

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos o segmento de embalagens tem crescido bastante devido a sua importância nas indústrias químicas, alimentícias e farmacêuticas. Dados mostram que 322 milhões de toneladas de plástico foram produzidos durante o ano de 2015, e que essa produção tende a aumentar ao decorrer dos anos (PLASTICS EUROPE, 2016). Isso tem gerado um grande interesse científico no desenvolvimento de embalagens à base de polímeros biodegradáveis devido ao impacto ambiental causado pelas embalagens de origem petrolífera (KOLYBABA et al., 2003).

Os padrões de qualidade dos produtos alimentícios estão cada vez maiores devido a exigência dos consumidores. Essa maior preocupação na qualidade dos produtos gera um interesse científico na produção de embalagens ativas e inteligentes. As embalagens inteligentes possuem vantagens pois além de proteger, informa para o consumidor uma característica específica do alimento embalado (SIRACUSA et al., 2008; DITCHFIELD; KECHICHIAN; VEIGA-SANTOS, 2010; DAINELLI et al., 2009). A variação do pH é um aspecto significativo para informar a deterioração de alimentos, logo o desenvolvimento de embalagens indicadoras de pH tem bastante relevância para a indústria alimentícia. Recentemente o uso de corantes naturais como as antocianinas tem demonstrado potencial como indicador de pH em filmes inteligentes (CHOI et al., 2017; ARRUDA; PEREIRA JR.; STEFANI, 2015; PAVÁI; MIHÁLY; PASZTERNÁK, 2015; YOSHIDA et al., 2014).

Neste cenário, o uso do amido para a produção de filmes é promissor e oferece vantagens por ser obtido a partir de fontes renováveis, é biodegradável, tem custo relativamente baixo e é de fácil obtenção (SHIRAI et al., 2013; PELISSARI et al., 2013; KECHICHIAN, 2007; DITCHFIELD; KECHICHIAN; VEIGA-SANTOS, 2010). É crescente a procura por fontes de amidos naturais que possam ser empregados na indústria de alimentos e de biomateriais. Muitas plantas e frutas apresentam características atraentes quanto ao teor de amido, porém elas ainda não são intensivamente exploradas. A jaca (*Artocarpus integrifolia* L.), por exemplo, tem recebido atenção devido ao amido encontrado nas suas sementes. Por ser um fruto encontrado em diversas regiões brasileiras pode ser aproveitado e usado como fonte de matéria-prima para a produção de bioplásticos (BARBOSA et al., 2011; OLIVEIRA; GODOY; BORGES, 2010; RETNOWATI; RATNAWATI; PURBASARI, 2015; MELO et al., 2006; PERONI, 2003).

Dessa forma, o presente trabalho tem como objetivo a elaboração e caracterização de filmes biodegradáveis à base de amido da semente de jaca incorporados com antocianinas, como um potencial indicador de mudança de pH, visando o desenvolvimento de um material para detecção da deterioração de alimentos. A caracterização dos materiais foi realizada através das técnicas de Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FT-IR) e por análise térmica (TGA e DSC). Os filmes biodegradáveis também foram caracterizados por análises de permeabilidade ao vapor de água (PVA), solubilidade, espessura e propriedades mecânicas. Por fim, foi testado a capacidade de mudança de cor dos filmes em contato com peixe e camarão.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Embalagens biodegradáveis

As embalagens biodegradáveis, são materiais poliméricos que se degradam na natureza com uma maior facilidade em relação as embalagens provenientes do petróleo, que não são biodegradáveis. Essa biodegradação ocorre devido a ação de microrganismos encontrados no meio ambiente que, por meio de enzimas, transforma o polímero em substâncias mais simples que acabam sendo redistribuídas no meio ambiente (SNYDER, 1995; SALAME, 1986; ANDRADE, 2011).

Alguns microrganismos agem com maior facilidade nos biopolímeros que possuem funções orgânicas em suas cadeias acíclicas, tais como: hidroxilas, carbonilas, ésteres e hidroxiácidos (SILVA, 2010). Como ainda é grande o impacto ambiental causado pelos plásticos produzidos a partir do petróleo, é crescente o interesse científico e tecnológico no desenvolvimento desses materiais biodegradáveis (BRITO et al., 2011; SIRACUSA et al., 2008; MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Os filmes biodegradáveis são comumente produzidos com materiais biológicos, como polissacarídeos, proteínas, lipídios e derivados. Podem ser oriundos de fontes naturais renováveis, como: milho, celulose, batata, cana-de-açúcar, quitina, quitosana, dentre outros (HENRIQUE; CEREDA; SARMENTO; 2008; BRITO et al., 2011). Polissacarídeos como o amido, por exemplo, tem sido altamente empregado na formação desses filmes, pois pode formar uma matriz contínua e de elevada coesão juntamente com o uso de um plastificante (MALI e GROSSMANN, 2003).

2.2 Embalagens inteligentes – indicadores de frescor e pH

A embalagem convencional tem a função de conter e proteger o alimento, além de informar e facilitar a distribuição do produto para o consumidor com uma interação mínima entre embalagem e conteúdo. Também é importante que a embalagem aumente a vida de prateleira do alimento. Já a embalagem ativa e inteligente interage com o produto com o objetivo de melhorar a qualidade e segurança do alimento (GOLASZ; SILVA; SILVA, 2013).

A embalagem inteligente, além de proteger o produto, usa indicadores ou sensores para informar através de mudanças visuais diretas alguma alteração nas propriedades do alimento embalado (DAINELLI et al., 2009; ZHOU et al., 2002). Alguns exemplos de

embalagens inteligentes são os indicadores de tempo-temperatura, indicadores de oxigênio e dióxido de carbono, indicadores de crescimento microbiano e indicadores de frescor.

No caso dos indicadores de frescor, eles avaliam a qualidade dos alimentos embalados respondendo as suas modificações que ocorrem devido ao crescimento microbiológico. Para esse tipo de indicador é necessário analisar os metabólicos indicadores de qualidade, que podem ser compostos voláteis como aminas biogênicas, dióxido de carbono ou bactérias patogênicas (SOARES et al., 2009).

A maioria das pesquisas que abordam embalagens inteligentes indicadoras de frescor utiliza polímeros derivados do petróleo com corantes químicos sintéticos. A deterioração dos alimentos pode estar associada a alteração do pH, o que impossibilita para o consumidor identificar o pH apropriado de um alimento. Uma embalagem capaz de mudar de cor com a mudança do pH do alimento embalado devido a deterioração, proporcionaria ao consumidor a visualização do seu frescor e qualidade, sem precisar abrir a embalagem (CHEN e EVANS, 2005).

Aminas biogênicas (compostos orgânicos nitrogenados), especificamente a histamina, tiramina, putrescina e cadaverina, são responsáveis pela decomposição de produtos cárneos de origem animal. Além disso, as aminas voláteis como a amônia (NH₃), dimetilamina (DMA) e trimetilamina (TMA) designadas como Nitrogênio Básico Volátil Total (N-BVT), são os compostos que causam o sabor e odor característicos de peixes no início de sua decomposição microbiana. Devido a toxicidade relacionada a esses compostos, a elaboração de filmes indicadores de aminas ofereceria vantagens para o consumidor de pescados e frutos do mar (KANIOU et al., 2001; PACQUIT et al., 2006 e 2007).

2.3 Jaca (*Artocarpus integrifolia* L.)

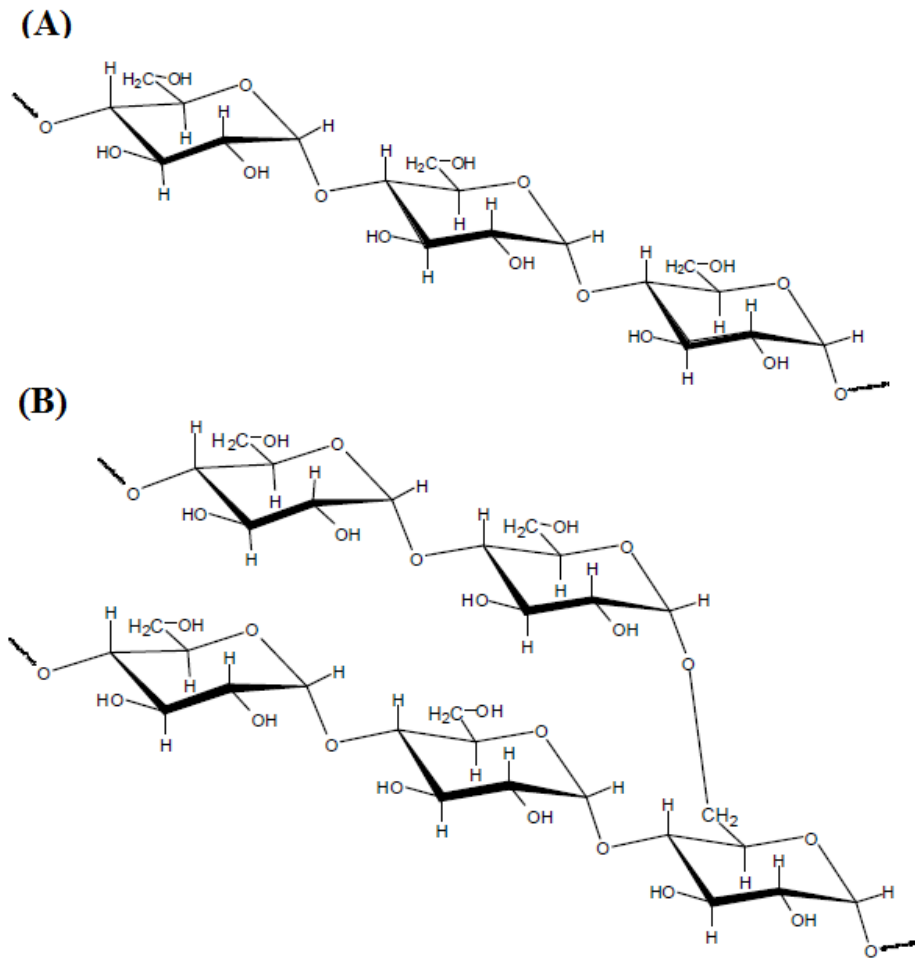
A jaqueira (*Artocarpus heterophyllus*) é uma árvore frutífera encontrada em quase todas as regiões tropicais do mundo, devido a sua facilidade de propagação em climas quentes. A espécie é bastante cultivada no Brasil, particularmente na região Nordeste, Amazônica e na costa tropical, dos Estado do Pará ao Rio de Janeiro. A árvore produz até 100 frutos por ano, sendo que esses frutos costumam ter comprimento em torno de 70 cm (SOUZA, 2009). As sementes da jaca correspondem a cerca de 15 a 25% da fruta. Geralmente as sementes não são aproveitadas, mas podem ser usadas na alimentação humana. As sementes frescas são ricas em amido e vitaminas, sendo que a quantidade de amido chega a aproximadamente 20% (m/m), o que a torna uma fonte sustentável para as indústrias farmacêuticas e alimentícias (MADRUGA

et al., 2014). O amido de jaca apresenta características singulares ao ser comparado a outros amidos, como por exemplo um alto teor de amilose. Um teor elevado de amilose é atrativo para a preparação de filmes, pois a capacidade para formar géis e filmes é fundamentado nas propriedades químicas e físicas da amilose (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010). BARBOSA et al. (2013) encontrou um teor de amilose de 27,58% (m/m), que é superior ao do amido encontrado na mandioca (20%), batata (23%) e milho (25%) (GARCIA, 1999). Isso torna a extração do amido das sementes da jaca de grande interesse para a preparação de filmes biodegradáveis.

2.4 Amido

O amido é o polímero mais abundante na natureza depois da celulose. Pode ser encontrado em frutas, sementes, tubérculos, raízes e rizomas. Esse polissacarídeo tem recebido grande interesse tanto no desenvolvimento de biomateriais como na preparação de filmes, pois é uma matéria prima biodegradável, renovável e não tóxica. Além disso, é bastante usado na indústria alimentícia, cosmética e farmacêutica (SINGH et al., 2003; HUANG, 2006). Os elementos constituintes do amido são carbono, hidrogênio e oxigênio, com fórmula molecular $(C_6H_{10}O_5)_n$. Os grânulos de amido são formados basicamente por dois polímeros de glicose: a amilose e a amilopectina. A amilose representa cerca de 25% do amido e amilopectina cerca de 75%, podendo variar de acordo com a fonte. A amilose é formada por unidades de D-glicose unidas por ligações glicosídicas $\alpha(1\rightarrow4)$ formando uma cadeia linear. Já a amilopectina é formada por unidades de D-glicose unidas em $\alpha(1\rightarrow4)$ e $\alpha(1\rightarrow6)$, originando uma estrutura ramificada (DERNADIN e SILVA, 2009). A Figura mostra a estrutura da amilose e da amilopectina.

Figura 1 – Estrutura da amilose (A) e amilopectina (B) presentes no amido



Fonte: SOARES (2003).

A amilose apresenta número médio de grau de polimerização de 500-5000 unidades de resíduos de glicose. Em solução, essas moléculas se orientam paralelamente devido a sua linearidade. Ao se aproximarem formam ligações de hidrogênio entre as hidroxilas de polímeros adjacentes, podendo formar filmes resistentes, estáveis e flexíveis. Muitas propriedades da amilose podem ser justificadas pela sua capacidade em formar diferentes estruturas moleculares. A amilopectina apresenta número médio de grau de polimerização de 4700-12800 unidades de resíduos de glicose (DERNADIN e SILVA, 2009).

A estrutura dos grânulos de amido é semicristalina. A região cristalina dos grânulos é formada pela parte linear das moléculas de amilopectina, que formam estruturas helicoidais duplas estabilizadas por pontes de hidrogênio. As cadeias de amilose e as ramificações da amilopectina formam a região amorfa dos grânulos (LIU, 2005; RIBEIRO e SERAVALI, 2004).

Na gelatinização dos grânulos de amido, as moléculas de amilose e amilopectina são liberadas na solução e interagem por ponte de hidrogênio. Quando o amido é aquecido em

água a 60 °C, as pontes de hidrogênio são quebradas permitindo que a água penetre nas micelas (zonas cristalinas). Ao atingir 70 °C, o líquido fica viscoso, a 85 °C começa a se solidificar e a 95 °C é atingido o máximo da gelatinização, originando a chamada goma de amido (VICENTINI, 2003). A retrogradação ocorre com a redução da temperatura do amido gelatinizado. As moléculas tendem a se orientar paralelamente devido a linearidade formando pontes de hidrogênio intermoleculares entre as hidroxilas, seguido da expulsão da água presente entre as moléculas. O volume e a afinidade do polímero pela água são reduzidos, podendo formar filmes estáveis e flexíveis (BOBBIO e BOBBIO, 1985; DERNADIN e SILVA, 2009).

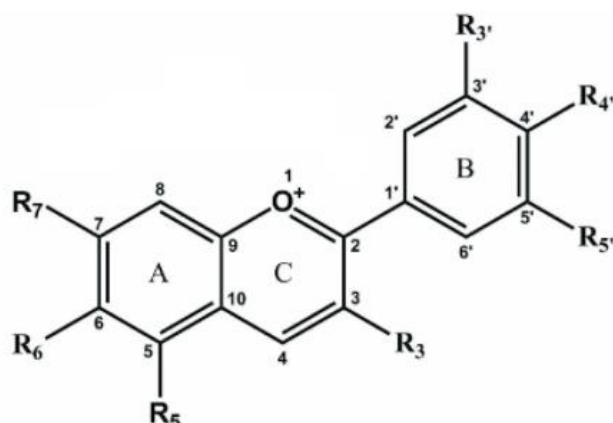
Os filmes preparados apenas com amido são quebradiços, sendo necessário usar aditivos (plastificantes) à matriz polimérica para melhorar as suas propriedades mecânicas. Os plastificantes mais usados na preparação de filmes são o glicerol e o sorbitol. Esses plastificantes interagem com as cadeias do amido através de pontes de hidrogênio, diminuindo as forças de Wan der Waals presentes entre as cadeias poliméricas, reduzindo assim a atração intermolecular e aumentando a flexibilidade e resistência do filme (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010). O amido pode ser considerado um polissacarídeo vantajoso para a preparação de filmes inteligentes, sendo necessário apenas a incorporação de pigmentos com propriedades que permitam a sua aplicação como indicadores de frescor ou pH.

2.5 Antocianinas

As antocianinas são pigmentos naturais que pertencem a classe dos flavonóides (derivados de sais flavílicos). São solúveis em água e responsáveis pelas cores violeta, rosa, vermelho e azul de muitos frutos e flores. Constituem a maior parte dos pigmentos naturais solúveis em água, aparecem ligadas a moléculas de açúcares, sendo denominadas antocianidinas quando estão livres desses açúcares (BRIDLE e TIMBERLAKE, 1997). As diferentes cores são influenciadas pelo pH do meio, o número de substituintes, a combinação com outros flavonoides, etc (FREITAS, 2005). Essa estrutura fenólica é responsável pela ação antioxidante das plantas, flores e frutos. A maioria dos corantes de antocianinas são extraídos de cascas de uvas, repolho roxo e batata doce.

A estrutura química básica das antocianinas é fundamentada em uma estrutura policíclica de quinze carbonos, mostrada na Figura 2.

Figura 2 – Estrutura comum das antocianinas

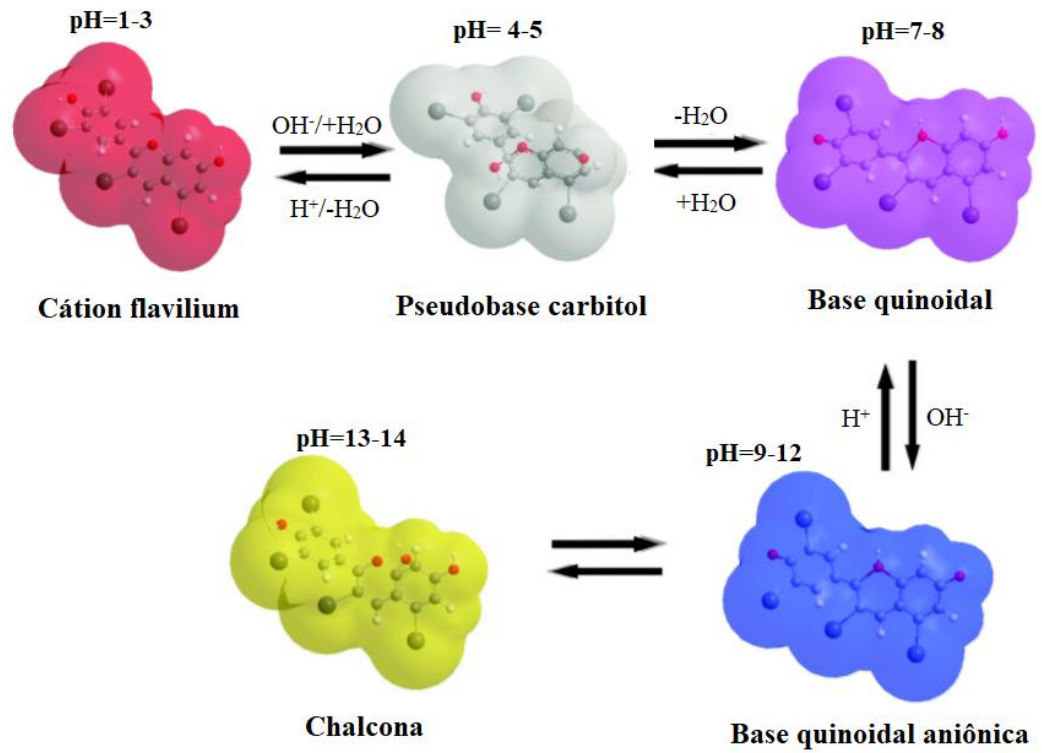


Fonte: ANANGA et al. (2013).

Sempre ocorre glicosilação das antocianinas na posição 3, e a maioria também são glicosadas na posição 5 ou 7. Podem conter um ou mais monossacarídeo ligado na sua estrutura, sendo a glicose, galactose e arabinose os mais comuns. 90% das antocianinas naturais são baseadas em 6 estruturas: cianidina, delphinidina, pelargonidina, malvidina, peonidina e petunidina, as quais são conhecidas como antocianinas comuns. Essas antocianinas diferem na posição dos grupos hidroxilas (OH) e metoxilas (OMe). As principais antocianinas encontradas na uva são a cianidina, malvidina e peonidina (ANANGA et al., 2013).

As antocianinas podem ter diferentes cores com a mudança do pH, alterando a sua estrutura devido a alta reatividade do íon flavilium. Em solução aquosa, podem existir diferentes formas das antocianinas em equilíbrio. Em meio ácido (pH abaixo de 3) elas apresentam-se basicamente na forma do cátion flavilium (vermelho). Com o aumento do pH ocorre uma rápida desprotonação produzindo as formas quinoidais, violetas ou azuis. Em paralelo, a hidratação do cátion flavilium produz a pseudobase carbitol (incolor) que pode formar chalcona lentamente. Aumentando mais ainda pH, a chalcona (amarelo) pode ser formada. Essas transformações são mostradas na Figura 3 (IACOBUCCI e SWEENEY, 1983).

Figura 3 – Transformações estruturais das antocianinas de acordo com o pH do meio



Fonte: Adaptada de ANANGA et al. (2013).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Preparar e caracterizar filmes de amido da semente de jaca incorporados com antocianinas, visando a produção de um material indicador de mudança de pH.

3.2 Objetivos específicos

- Extrair e quantificar as antocianinas a partir de cascas de uva;
- Preparar filmes biodegradáveis com diferentes concentrações de amido e antocianina;
- Verificar as propriedades dos filmes obtidos por análise de PVA, solubilidade, espessura e ensaio de tração;
- Caracterizar o amido e o filme biodegradável por FT-IR, TGA e DSC;
- Analisar a capacidade de mudança de cor dos filmes de acordo com a mudança do pH em peixe e camarão, que ocorre durante a sua deterioração.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

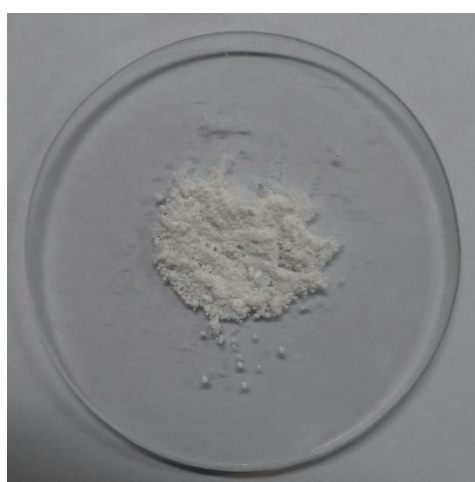
As sementes de jaca usadas para a extração do amido foram retiradas de jacas maduras (do tipo dura), obtidas em comércio local da cidade de Baturité-CE. As sementes foram mantidas congeladas ($\sim -18^{\circ}\text{C}$) até o dia da extração do amido. As antocianinas foram extraídas a partir de uvas *midnight* sem sementes (uma variedade de uvas pretas) adquiridas em um supermercado da cidade de Fortaleza-CE. Para a extração do amido foi utilizado bissulfito de sódio PA (teor (SO_2):58,3%, Vetec), e para a extração das antocianinas da casca da uva foi usado etanol PA (teor: 95%, Synth) e ácido clorídrico PA (teor: 36,5%, Dinâmica Química Contemporânea Ltda). Glicerol PA (teor: 99,5%, umidade: 0,5%, Dinâmica Química Contemporânea Ltda) foi utilizado na preparação dos filmes biodegradáveis.

4.2 Extração do amido

A extração do amido das sementes da jaca foi realizada baseada no método de SCHOCH E MAYWALD (1968), chamado método do bissulfito, com algumas modificações. Primeiramente, 733 g de sementes foram descascadas e lavadas com água corrente para retirar o excesso de cascas. Em seguida, as sementes foram imersas em solução de bissulfito de sódio (0,2 % (m/v) SO_2) na proporção de 610 g/L (30 minutos; temperatura = 25 °C). Em seguida, foram trituradas aos poucos em liquidificador, até que os resíduos ficassem bem finos. A massa densa e uniforme foi prensada em tecido de TNT (tecido não tecido) sobre uma peneira comum até extrair todo o “leite de amido”.

Após essa etapa, a suspensão de amido obtida foi decantada (30 minutos; $T=25\text{ °C}$), lavada exaustivamente com solução de bissulfito de sódio (NaHSO_3), descartando-se o sobrenadante de cor marrom. Posteriormente, a suspensão de amido foi centrifugada em centrífuga (Heraeus: multifuge X3R) a 10000 rpm por 10 minutos a 25 °C. O sobrenadante foi descartado e o amido precipitado foi submetido à secagem em estufa com circulação e renovação de ar (Solab: SL 102) a temperatura de 45 °C. O amido foi seco até uma umidade exigida na legislação (menor que 14%), favorecendo maior conservação devido a baixa atividade de água. Por fim, o amido seco foi triturado em moinho analítico (Basic Mill: A11) até ser obtido partículas pequenas, como mostrado na Figura 4.

Figura 4 – Amido extraído da semente da jaca



Fonte: O autor.

4.3 Extração das antocianinas

As antocianinas foram extraídas das cascas de uvas pretas (arroxeadas) baseadas no método de SILVA (1996). Primeiramente, as uvas foram lavadas e descascadas. Em seguida, 196 g das cascas foram maceradas aos poucos com o solvente extrator (etanol/água (70:30), pH=2, ajustado com HCl concentrado). Após serem maceradas, as cascas foram deixadas em repouso imersas no solvente extrator por 48 horas, sob refrigeração e ao abrigo de luz. Após essa etapa, o extrato foi filtrado a vácuo, apresentando cor rosa escuro. Em seguida, o extrato filtrado foi concentrado por evaporação em rotaevaporador (Buchi: R-215) a temperatura de 40 °C. O extrato de antocianinas foi armazenado sob refrigeração (T=10 °C) e ao abrigo de luz, até ser utilizado na formulação dos filmes.

4.3.1 Quantificação das antocianinas totais

A quantificação de antocianinas totais foi feita em triplicata de acordo com o método de SILVA et al. (2010). Pesou-se 1g de cascas da uva, em seguida adicionou-se 30 mL da solução extratora (etanol:água-HCl (1,5N)). A amostra foi homogeneizada em um agitador mecânico por 2 minutos. Depois, transferiu-se o conteúdo para um balão volumétrico de 50 mL (sem filtrar) envolto em papel alumínio completando-se o volume com a solução extratora. A solução foi mantida em repouso *overnight* sob refrigeração. Após essa etapa, o material foi filtrado com papel de filtro e na ausência de luz. O extrato foi analisado em um espectrofotômetro (Agilent Cary 60 UV-Vis) para leitura da absorvância em um comprimento de onda de 535 nm (absorção máxima) para as antocianinas. A intensa absorção na região do visível é atribuída ao pirano e ao anel B (Figura 2). Os resultados foram expressos em mg/100g de casca da uva e o cálculo foi realizado através da fórmula: (Absorvância x fator de diluição /98,2). Sendo que 98,2 é o coeficiente de extinção molar (ϵ) da cianidina-3-glicosídeo, principal constituinte do extrato (NIKETIC-ALEKSIC e HRAZDINA, 1972).

4.4 Preparação dos filmes biodegradáveis

Para a elaboração dos filmes, testes preliminares foram realizados com diferentes proporções dos constituintes para definir a melhor formulação. Após esses testes, foi realizado o delineamento experimental, onde foi variada a concentração de amido (3 a 6,9%) e a concentração do extrato de antocianinas (2,9 a 8,9%). Foi mantido um valor fixo de 25% (m/m)

para a concentração do glicerol (agente plastificante), pois nos testes preliminares observou-se que os filmes com essa concentração não se apresentaram muito quebradiços. A concentração de plastificante foi calculada sobre a massa de amido utilizado. A Tabela 1 mostra o delineamento experimental obtido pelo software Statistica, versão 10.0 (Statsoft, Inc., Tulsa, OK, EUA).

Tabela 1 – Planejamento experimental da formulação dos filmes a base de amido com extrato de antocianinas

| Tratamento | Amido:Antocianina (g:mL) | Concentração de amido (m/m) | Concentração do extrato de antocianinas (v/v) |
|-------------------|-------------------------------------|--|--|
| 1 | 2,4:2,5 | 4% | 4,2% |
| 2 | 2,4:5,0 | 4% | 8,3% |
| 3 | 4,0:2,5 | 6,7% | 4,2% |
| 4 | 4,0:5,0 | 6,7% | 8,3% |
| 5 | 1,87:3,5 | 3,1% | 5,8% |
| 6 | 4,13:3,5 | 6,9% | 5,8% |
| 7 | 3,0:1,73 | 5% | 2,9% |
| 8 | 3,0:5,27 | 5% | 8,9% |
| 9 | 3,0:3,5 | 5% | 5,8% |
| 10 | 3,0:3,5 | 5% | 5,8% |
| 11 | 3,0:3,5 | 5% | 5,8% |

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os filmes foram preparados em duplicata pela técnica de *casting*, onde uma suspensão filmogênica foi depositada em uma placa de vidro com dimensões de 50x30 cm. Inicialmente, o amido foi deixado em agitação em 60 mL de água destilada por 24 horas, permitindo melhor homogeneização dos grânulos. Após essa etapa, a mistura foi aquecida até 95 °C para a completa gelatinização do amido. Em seguida, a mistura foi deixada em agitação sem aquecimento e adicionado o glicerol na concentração de 25% em relação à massa de amido. Ao atingir a temperatura de aproximadamente 50 °C, o extrato de antocianina foi adicionado e a mistura foi mantida em agitação por 30 minutos (envolta em papel alumínio). Por fim, a solução filmogênica foi vertida sobre um filme Mylar® nivelado em placa de vidro e puxado

com barra de inox com espessura de 1,6 mm. A solução foi deixada secando a temperatura ambiente (± 30 °C) por 24 horas. A Figura 5 mostra o filme de amido com extrato de antocianinas após a secagem.

Figura 5 – Filme de amido de jaca com extrato de antocianinas



Fonte: O autor.

Os filmes foram caracterizados quanto às propriedades mecânicas, espessura, solubilidade, permeabilidade ao vapor de água (PVA), FT-IR e análises térmicas.

4.5 Caracterização dos filmes

4.5.1 Espessura

A espessura dos filmes foi medida por micrômetro digital (resolução: 0,001 mm, Mitutoyo), e definida como a média aritmética de 8 medidas em pontos diferentes sobre a área do filme. A medida da espessura é um parâmetro importante para as propriedades mecânicas dos filmes e para a permeabilidade ao vapor de água.

4.5.2 Solubilidade

A solubilidade em água dos filmes foi determinada pela metodologia proposta por GONTARD et al. (1992), com modificações. A análise foi realizada em quadruplicata para cada tratamento. Primeiramente, os filmes foram cortados em formatos circulares (22 mm de diâmetro) e foi determinada a massa seca após permanecerem 24 horas em estufa a 105 °C.

Após a pesagem, as amostras foram imersas em 50 mL de água destilada em um erlenmeyer e foram deixadas sob agitação em uma incubadora (Solab: LS 222) a 76,2 rpm e 25 °C, durante 24 horas. Após esse tempo, as amostras foram retiradas da água, filtradas, deixadas na estufa por 24 horas para secagem e, por fim, pesadas. A solubilidade em água foi expressa em porcentagem de material solubilizado calculado pela Equação 1:

Equação 1 - Equação para cálculo da solubilidade dos filmes

$$\text{Solubilidade (\%)} = \frac{\text{Massa inicial} - \text{Massa final}}{\text{Massa inicial}} \times 100$$

4.5.3 Permeabilidade ao vapor de água

A permeabilidade ao vapor de água foi determinada por gravimetria de acordo com o método da ASTM designado E96-00 (ASTM, 2000). Primeiramente, foram adicionados 2 mL de água destilada no interior de cada célula de permeabilidade. Em seguida, os filmes previamente cortados em formato circular (30 mm de diâmetro) foram fixados às células. O conjunto (célula + água destilada + filme) foi armazenado em dessecador *dry box* (Nalgon) contendo sílica gel, com temperatura de 26 °C e umidade relativa de 75% (constantes). As células foram pesadas 8 vezes durante 24 horas com intervalos de pelo menos 1 hora entre cada pesagem, sendo feita em quadruplicata para cada tratamento. A permeabilidade ao vapor de água (PVA) transportada através do filme é expressa em g.mm/kPa.h.m² e os cálculos foram realizados de acordo com o método da ASTM. A figura 6 mostra as células contendo os filmes na análise de PVA.

Figura 6 – Células de permeabilidade ao vapor de água com os filmes biodegradáveis

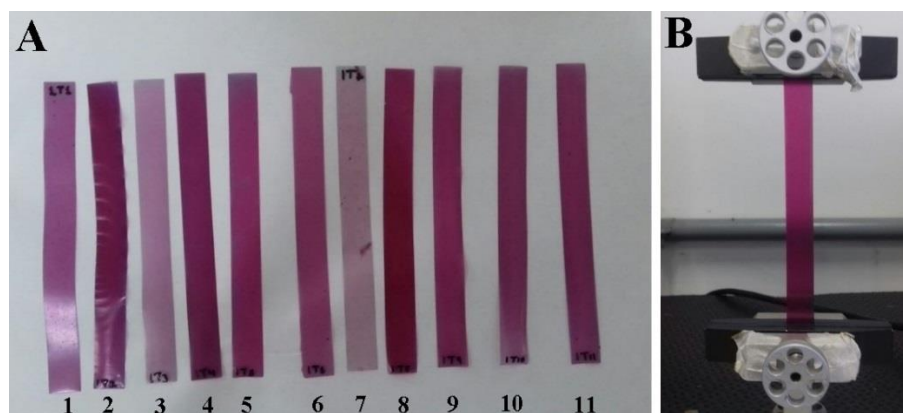


Fonte: O autor.

4.5.4 Ensaios mecânicos

As propriedades mecânicas dos filmes tais como resistência máxima à tração e percentual de alongamento na ruptura, foram avaliadas por teste de tração em uma Máquina Universal de Ensaios (EMIC: DL-3000) com uma célula de carga de 100 N. Foi usado uma velocidade de tracionamento de 12,5 mm/min. Para cada tratamento o teste foi realizado com cinco repetições. Os filmes de dimensões (12 x 1)cm foram cortados e acondicionados em dessecador com temperatura e umidade controladas por, no mínimo, 48 horas. Antes do ensaio foi medido a espessura de cada corpo de prova em cinco pontos diferentes. A Figura 7 mostra os filmes cortados para o teste de tração (um de cada tratamento), onde é possível visualizar a diferença de cor entre os tratamentos, e ao lado, a amostra de um filme posicionado no equipamento durante o ensaio de tração.

Figura 7 - Filmes do tratamento 1 ao 11 (ver Tabela 1), com dimensões de (12 x 1)cm para o ensaio mecânico (A) e filme sendo tracionado (B)



Fonte: O autor

4.6 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FT-IR)

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi usada para caracterizar os materiais preparados em um equipamento modelo IR Tracer-100 (Shimadzu). O amido e o extrato de antocianinas foram analisados em pastilha de KBr (faixa de 4000 a 400 cm^{-1}). O filme foi analisado com acessório de refletância difusa (ATR). Além disso, a fim de comparação, o glicerol utilizado na preparação dos filmes também foi analisado.

4.7 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise para determinação da decomposição térmica foi realizada para uma amostra do amido extraído da semente de jaca e para um dos filmes elaborados. Uma massa de amido e filme foi colocada em um cadinho de alumina. A faixa de leitura foi de 25-800 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera de ar com fluxo constante de 50 mL/min.

4.8 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

O amido extraído e o filme também foram analisados termicamente por DSC. A massa de amido e filme foi colocada em um cadinho. A temperatura do ensaio variou de -50 até 250 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera de nitrogênio com fluxo constante de 50 mL/min.

4.9 Teste de mudança de cor dos filmes de amido incorporados com antocianinas

O peixe e o camarão foram adquiridos frescos em um supermercado da cidade de Fortaleza-CE. Inicialmente, foi feita a leitura do pH dos alimentos frescos segundo metodologia do INSTITUTO ADOLFO LUTZ (1985). Uma porção de 16 g de peixe tilápia em estado fresco e cru, foi colocado em um béquer de vidro e tampados com o filme do tratamento 4 (4,0 g amido:5,0 mL antocianina), de modo que este ficasse a cerca de 10 cm do peixe (uma liga de borracha foi usada para vedar). O mesmo foi feito com um camarão limpo e sem cabeça. Os béqueres foram acondicionados em temperatura ambiente (30 °C ± 2) e sob refrigeração (10 °C ± 1), sendo que béqueres vazios também tampados com o filme foram usados como controle (Figura 8).

Figura 8 – Béquer contendo peixe (esquerda), béquer controle (centro) e béquer contendo camarão (direita) cobertos com o filme



Fonte: O autor.

Foi registrado por meio de fotos os béqueres contendo os pescados a temperatura ambiente (30 °C) e a temperatura de refrigeração (10 °C). As amostras a temperatura ambiente foram observadas por 3 dias, até não apresentarem mais nenhuma mudança de cor nos filmes. As amostras sob refrigeração foram observadas por 10 dias. Em sequência, a cor dos filmes foi analisada por um Colorímetro portátil (Konica Minolta: CR-410) previamente calibrado com sistema CIElab (espaço de cores).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Rendimento e teor de umidade do amido

O amido seco extraído das sementes da jaca apresentou um rendimento percentual de 9,03%. Esse valor está abaixo do que é relatado na literatura (~20%), podendo ter ocorrido perda de material no processo de filtração e decantação (BOBBIO et al., 1978).

O NaHSO₃ é usado na sua extração com o objetivo de solubilizar algumas proteínas insolúveis em água impedindo a sua decantação juntamente com o amido, que poderia aumentar as impurezas do amido obtido. Além disso, atua evitando a multiplicação microbiana e facilitando a entrada de água nas sementes (SANTOS et al., 2013; SANTANA, 2013).

O teor de umidade encontrado no amido foi de 4,7%, apresentando-se abaixo do valor máximo de 14% estabelecido pela ANVISA (BRASIL, 2005), caracterizando-o como um produto de baixa umidade.

5.2 Concentração das antocianinas totais

Através do método empregado, foi possível quantificar as antocianinas totais do extrato obtido das cascas das uvas. A concentração calculada para a quantificação foi de 254,7 mg/100g, estando de acordo com o valor encontrado na literatura que pode ser entre 30 a 750 mg/100g (MAZZA e MINIATI, 1993). A concentração das antocianinas totais encontradas no extrato utilizado para a preparação dos filmes é de aproximadamente 3,33 mg/mL.

5.3 Caracterização dos filmes

5.3.1 Espessura

A espessura é um parâmetro importante para analisar a homogeneidade e estabelecer a reprodutibilidade das medidas, além de possibilitar a comparação entre suas propriedades (OLIVEIRA et al., 1996). Uma maior espessura pode ocasionar um filme com maior permeabilidade ao vapor de água e maior resistência à tração (GALDEANO, 2007), porém o método de *casting* não possibilita obter fácil controle das espessuras dos filmes (HENRIQUE, CEREDA, SARMENTO, 2008). As espessuras dos filmes de amido de jaca com extrato de antocianinas variaram de 58 μm a 98 μm , como mostrado na Tabela 2.

Tabela 2 – Espessuras das amostras de filmes elaborados pelo método *casting*

| Tratamento | Amido:Antocianina (g:mL) | Espessura média (μm) | Desvio padrão |
|-------------------|-------------------------------------|---|----------------------|
| 1 | 2,4:2,5 | 77 | 3 |
| 2 | 2,4:5,0 | 66 | 2 |
| 3 | 4,0:2,5 | 75 | 2 |
| 4 | 4,0:5,0 | 80 | 1 |
| 5 | 1,87:3,5 | 58 | 3 |
| 6 | 4,13:3,5 | 98 | 2 |
| 7 | 3,0:1,73 | 73 | 5 |
| 8 | 3,0:5,27 | 78 | 5 |
| 9 | 3,0:3,5 | 68 | 1 |
| 10 | 3,0:3,5 | 68 | 2 |
| 11 | 3,0:3,5 | 63 | 2 |

Fonte: Elaborada pelo autor.

A menor espessura medida foi a do filme com menor concentração de amido (tratamento 5) e a maior espessura foi a do filme com maior concentração de amido (tratamento 6). FAKHOURY et al., (2012) encontrou espessuras entre 43 e 75 μm para filmes com diferentes concentrações de amido de mandioca, geralmente é observado que o aumento da quantidade de amido aumenta a espessura dos filmes podendo ter pequenas variações devido a presença de

aditivos como plastificantes, pigmentos ou óleo essencial (SHIMAZU; MALI; GROSSMANN, 2007).

5.3.2 Solubilidade

A solubilidade dos filmes em água é uma propriedade importante para indicar a aplicação desses filmes para embalagens de alimentos com alta atividade de água (BALAN et al., 2012). Essa solubilidade é referente a absorção de água na própria estrutura do filme, que dependendo do material pode ter uma forte interação com a água aumentando a sua solubilidade. Uma alta solubilidade, além de causar a dissolução do filme em contato com água afeta as suas propriedades mecânicas e de barreira (AZEREDO et al., 2012). A Tabela 3 apresenta a solubilidade em porcentagem dos filmes preparados e o desvio padrão. Os valores variaram entre 2,09 e 55,11%.

Tabela 3 – Solubilidade dos filmes de amido com extrato de antocianina

| Tratamento | Amido:Antocianina (g:mL) | Solubilidade (%) | Desvio padrão |
|-------------------|-------------------------------------|-------------------------|----------------------|
| 1 | 2,4:2,5 | 5,62 | 0,83 |
| 2 | 2,4:5,0 | 35,18 | 3,31 |
| 3 | 4,0:2,5 | 25,34 | 0,17 |
| 4 | 4,0:5,0 | 55,11 | 1,94 |
| 5 | 1,87:3,5 | 52,18 | 3,09 |
| 6 | 4,13:3,5 | 42,43 | 0,53 |
| 7 | 3,0:1,73 | 2,09 | 1,49 |
| 8 | 3,0:5,27 | 7,61 | 0,72 |
| 9 | 3,0:3,5 | 9,93 | 1,31 |
| 10 | 3,0:3,5 | 4,86 | 2,96 |
| 11 | 3,0:3,5 | 31,54 | 2,94 |

Fonte: Elaborada pelo autor.

O ponto mínimo de solubilidade dos filmes de amido de jaca com antocianinas foi de 2,09%, referente ao tratamento com menor volume de extrato de antocianina. A menor solubilidade de alguns tratamentos pode ser atribuída a menor interação entre o amido e as

moléculas de água. Os filmes com maior solubilidade não são indicados para aplicações práticas em alimentos com alta atividade de água, pois eles podem ser solubilizados com maior facilidade. A influência do glicerol pode não ter relação com a solubilidade pois a concentração foi igual para todos os tratamentos (25%), podendo ter apenas alguma relação com o conjunto dos constituintes. As interações de moléculas como as antocianinas com o amido poderiam reduzir a sua capacidade de interação com a água, pois as hidroxilas do amido ficariam menos expostas devido a ligação com essas moléculas. Na literatura encontra-se valores de solubilidade entre 14,84 e 60,96% em filmes de amido de mandioca e MOURA (2008) observou que uma maior concentração de glicerol aumenta a solubilidade de filmes de amido.

5.3.3 Permeabilidade ao vapor de água

A permeabilidade ao vapor de água é uma característica relevante para identificar mecanismos de transferência de massa e interações soluto/polímero nos filmes biodegradáveis. Para muitos produtos é importante que a embalagem atue como uma barreira ao vapor de água evitando a perda ou ganho de umidade. Em alimentos como carne fresca, queijos e produtos congelados é importante prevenir a perda de umidade, pois ocasiona ressecamento, perda de peso e alterações de textura e cor (OLIVEIRA et al., 1996). A permeabilidade ao vapor de água pode ser influenciada por algumas condições tais como, fonte do amido, espessura dos filmes, aditivos na matriz do polímero e condições de armazenamento (MALI et al., 2006). A Tabela 4 apresenta o valor médio e o desvio padrão da permeabilidade ao vapor de água de cada filme preparado.

Tabela 4 – Permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes de amido com extrato de antocianina

| Tratamento | Amido:Antocianina (g:mL) | PVA (g.mm/kPa.h.m²) | Desvio padrão |
|-------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|----------------------|
| 1 | 2,4:2,5 | 2,817 | 0,152 |
| 2 | 2,4:5,0 | 2,737 | 0,189 |
| 3 | 4,0:2,5 | 3,376 | 0,077 |
| 4 | 4,0:5,0 | 3,466 | 0,238 |
| 5 | 1,87:3,5 | 2,296 | 0,203 |
| 6 | 4,13:3,5 | 3,524 | 0,160 |
| 7 | 3,0:1,73 | 3,088 | 0,041 |
| 8 | 3,0:5,27 | 3,478 | 0,171 |
| 9 | 3,0:3,5 | 3,119 | 0,132 |
| 10 | 3,0:3,5 | 3,263 | 0,136 |
| 11 | 3,0:3,5 | 2,473 | 0,090 |

Fonte: Elaborada pelo autor.

Todos os filmes biodegradáveis preparados nesse trabalho apresentaram valores de PVA muito próximos, com um valor médio de $3,034 \text{ g.mm/kPa.h.m}^2 \pm 0,444$, tal proximidade pode ser relacionada a concentração de glicerol que foi igual para todos os tratamentos e também devido a semelhança entre as formulações com mesma matriz e extrato. Foi observado um menor valor de PVA ($2,296 \text{ g.mm/kPa.h.m}^2$) para o tratamento 5 que contém menor concentração de amido e um maior valor de PVA ($3,524 \text{ g.mm/kPa.h.m}^2$) foi observado para o tratamento 6 que contém maior concentração de amido, indicando uma proporcionalidade entre a PVA e a concentração de amido. Quanto menor o valor de PVA maior será a eficiência do filme como barreira de umidade. A disponibilidade dos grupos hidroxilas para interação com água está diretamente relacionado a permeabilidade dos filmes biodegradáveis, quanto maior for essa disponibilidade maior será o valor de PVA (MALI et al., 2004). Isso justifica os valores obtidos, sendo que os filmes que contêm maior concentração de amido terão uma maior disponibilidade de grupos hidroxilas logo apresentam um maior valor de PVA. Uma mudança na concentração de glicerol também poderia mudar os valores de PVA dos filmes, como a molécula de glicerol é higroscópica e miscível em água, ela se liga a moléculas de água mais facilmente fazendo com que quanto maior for a concentração de glicerol maior será o valor de PVA dos filmes de amido. Os resultados obtidos são comparáveis com os relatados por PINTO

(2012) que produziu filmes biodegradáveis de amido e goma de cajueiro com valores de PVA entre 2,21 a 3,40 g.mm/kPa.h.m². Para serem obtidos filmes com melhor propriedade de barreira, deve ser elaborado novas formulações para os filmes, variando o tipo de plastificante ou procedimentos experimentais na sua produção.

5.3.4 Ensaios mecânicos

Mediante os ensaios mecânicos foi possível obter valores da resistência máxima à tração e o percentual de alongamento na ruptura para todos os tratamentos, como mostrado na Tabela 5. A resistência à tração equivale a resistência do material quando sujeito a uma força máxima, que tende a alonga-lo até seu ponto de ruptura. Já o percentual de alongamento representa a capacidade de alongamento do material. Essas propriedades dependem da formação de forças intermoleculares fortes ou numerosas entre as cadeias, sendo afetadas pelos componentes do filme (HENRIQUE, 2002).

Tabela 5 – Propriedades mecânicas dos filmes de amido incorporados com antocianinas

| Tratamento | Amido:Antocianina (g:mL) | Resistência à tração (MPa) | Elongação na ruptura (%) |
|-------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|
| 1 | 2,4:2,5 | 5,17 | 25,16 |
| 2 | 2,4:5,0 | 4,74 | 36,22 |
| 3 | 4,0:2,5 | 6,34 | 30,18 |
| 4 | 4,0:5,0 | 8,10 | 39,34 |
| 5 | 1,87:3,5 | 4,34 | 33,65 |
| 6 | 4,13:3,5 | 6,67 | 28,47 |
| 7 | 3,0:1,73 | 6,70 | 14,84 |
| 8 | 3,0:5,27 | 4,46 | 36,64 |
| 9 | 3,0:3,5 | 6,14 | 38,80 |
| 10 | 3,0:3,5 | 5,96 | 35,16 |
| 11 | 3,0:3,5 | 7,46 | 47,66 |

Fonte: Elaborada pelo autor.

Foi observado que o filme que apresenta menor concentração de amido (tratamento 5) apresentou uma menor resistência à tração, o que já era esperado devido a sua menor espessura. O filme do tratamento 4 mostrou ter uma maior resistência à tração, indicando que a

relação 4,0:5,0 (amido:antocianina) pode ter gerado um filme mais resistente. Os filmes dos tratamentos 2 e 8 também apresentaram uma menor resistência à tração quando comparados com os outros tratamentos, isso pode ter ocorrido devido ao maior volume de antocianina desses tratamentos (5,0 mL e 5,27 mL respectivamente) em relação a concentração de amido. Uma maior quantidade de antocianinas pode ter reduzido as interações entre as cadeias do amido, diminuindo a sua resistência. Os outros filmes apresentaram valores de resistência à tração relativamente próximos. A concentração de antocianinas afetou no percentual de alongamento dos filmes, podendo ter aumentado o volume livre entre as cadeias do amido e, conseqüentemente, aumentando a flexibilidade. Os valores de percentual de alongamento se mostraram relativamente próximos para os diferentes tratamentos com exceção do tratamento 7 que possui uma menor concentração de antocianinas, não afetando significativamente a estrutura polimérica do amido, gerando um filme pouco flexível. Os valores de resistência à tração e percentual de alongamento não diferem muito dos valores para os filmes de amido encontrados por SANTOS (2015). É importante citar que o filme do tratamento 11 mostrou uma discrepância entre os valores de solubilidade, PVA, resistência à tração e percentual de alongamento quando comparado aos tratamentos 9 e 10. Esses três tratamentos deveriam apresentar resultados próximos pois possuem a mesma concentração de amido e antocianina na formulação, sendo observado uma similaridade entre os resultados somente entre os tratamentos 9 e 10 (que já era esperado). Isso pode indicar um erro em alguma das etapas de preparação do filme do tratamento 11, tornando as suas propriedades diferentes daqueles com mesma formulação.

5.4 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FT-IR)

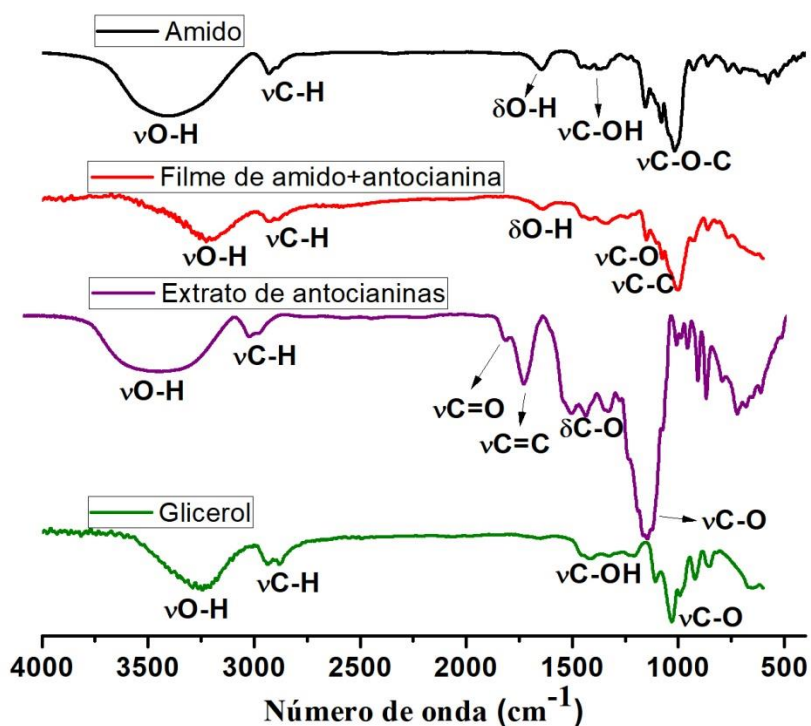
A análise de infravermelho fornece informações importantes sobre a estrutura química dos materiais devido as bandas características das diferentes vibrações que ocorrem nas ligações entre os átomos. Os espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras são mostrados na Figura 9 e as atribuições das principais bandas são mostradas na Tabela 6.

Tabela 6 – Principais bandas características dos materiais em estudo

| Bandas principais (cm⁻¹) | Atribuição |
|--|-------------------|
| Amido | |
| 3410 | v (O-H) |
| 2930 e 2889 | v (C-H) |
| 1644 | δ (O-H) |
| 1383 – 1239 | v (C-OH) |
| 1154 – 1100 | v (C-O) e v (C-C) |
| 1080 | v (C-O-C) |
| 1044 – 930 | δ (C-OH) |
| Filme de amido+antocianina | |
| 3211 | v (O-H) |
| 1642 | δ (O-H) |
| 1340 – 1239 | v (C-OH) |
| 1151 – 1103 | v (C-O) e v (C-C) |
| 1076 | v (C-O-C) |
| 1044 – 930 | δ (C-OH) |
| Extrato de antocianina | |
| 3355 | v (O-H) |
| 1726 | v (C=O) |
| 1639 | v (C=C) |
| 1150 – 1033 | v (C-O) |
| Glicerol | |
| 3250 | v (O-H) |
| 1422 – 1224 | v (C-OH) |
| 1029 | v (C-O) |

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 9 – Espectros de FT-IR das amostras: amido (preto), filme de amido + antocianinas (vermelho), extrato de antocianinas (roxo) e glicerol (verde)



Fonte: Elaborada pelo autor.

No espectro do amido, a banda larga em 3410 cm^{-1} é referente ao estiramento das hidroxilas da sua estrutura. No espectro do filme essa banda aparece menos intensa e foi deslocada para 3211 cm^{-1} devido a incorporação do glicerol na matriz polimérica. As bandas em 2930 e 2889 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico dos grupos CH_2 . A banda em 1644 é característica do estiramento O-H da água presente no material, a mesma banda aparece no espectro do filme. A banda em 1456 cm^{-1} é característica da deformação angular dos grupos CH_2 , e está presente em todos os espectros. Para o amido, as bandas observadas na região de 1383 a 1340 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento C-OH, sendo observado também no espectro do filme. As bandas características do amido são observadas na região de 1154 a 1100 cm^{-1} , que são atribuídas aos estiramentos das ligações C-O e C-C, além da banda em 1080 cm^{-1} atribuída ao grupo C-O-C (éter) presente no anel de seis átomos. A deformação angular da ligação C-OH pode ser observada na região de 1044 a 930 cm^{-1} .

No espectro do extrato de antocianinas foram observadas algumas bandas importantes. A banda larga em 3355 cm^{-1} é característica dos grupos hidroxila que estão

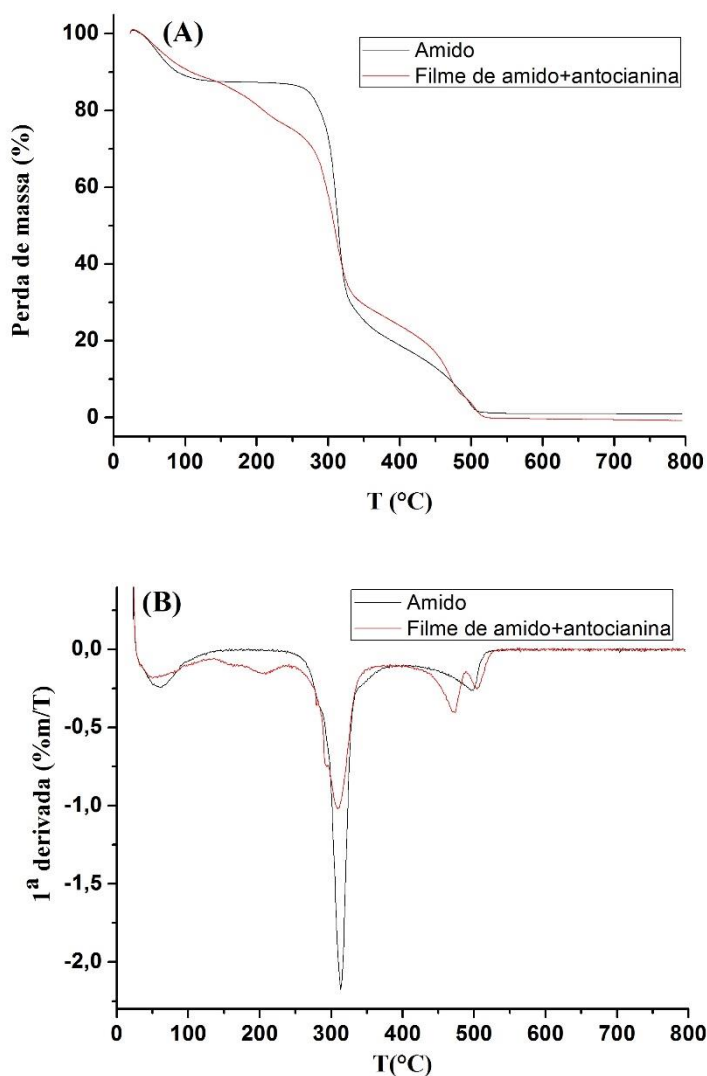
presentes nas moléculas. As bandas em 2934 e 2889 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico dos grupos CH_2 . A banda em 1726 cm^{-1} é atribuída ao estiramento da ligação $\text{C}=\text{O}$ do anel aromático do benzopirano, que é a molécula base das antocianinas. A banda intensa em 1639 cm^{-1} corresponde ao estiramento das ligações $\text{C}=\text{C}$ dos anéis fenólicos. As bandas em 1346 a 1312 cm^{-1} são atribuídas à deformação angular das ligações $\text{C}-\text{O}$ dos fenóis. A banda em 1235 cm^{-1} corresponde ao alongamento dos anéis. As bandas intensas em 1150 a 1033 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento das ligações $\text{C}-\text{O}$. Por fim, as bandas em 956 a 700 cm^{-1} são característica da deformação angular das ligações $\text{C}-\text{H}$ dos anéis (PASSOS, 2015; WARREN; GIDLEY; FLANAGAN, 2016; LIMA et al., 2012; YANG et al., 2016; PEREIRA et al., 2015).

Foi observada uma grande similaridade entre os espectros do amido e do filme. As bandas do glicerol também estão presentes no espectro do filme, sendo que as bandas do extrato de antocianina são menos intensas na matriz polimérica devido a sua diluição.

5.5 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica tem como objetivo estudar a variação de massa das amostras, resultante de uma transformação química ou física em função da temperatura. A Figura 10 apresenta as curvas de degradação térmica (TGA) e sua derivada (DTG) para o amido extraído das sementes de jaca e para o filme de amido com extrato de antocianinas.

Figura 10 – Curvas de TGA (A) e DTG (B) para o amido e o filme com antocianina



Fonte: Elaborada pelo autor.

Nos dois termogramas foi observado uma pequena decomposição na faixa de temperatura de 30 °C até 118 °C que corresponde a cerca de 10% de perda de massa de água presente nas amostras. Esse evento térmico é evidenciado por um pico visualizado nessa região nas curvas de DTG das duas amostras. Para o amido, o segundo passo de perda de massa inicia

em torno de 270 °C e vai até 360 °C, e corresponde a cerca de 62% de perda de massa que é atribuída a degradação das moléculas de amilose e amilopectina. A curva de DTG mostra a temperatura máxima de degradação em torno de 313 °C.

No termograma do filme foi observado uma decomposição em torno de 120 °C até 270 °C, que é atribuído a degradação do glicerol presente na membrana do polímero além da degradação das antocianinas, correspondendo a uma perda de massa de cerca de 20%. Esses eventos podem ser evidenciados por dois pequenos picos visualizados nessa região na curva de DTG da amostra (AYALA et al., 2012). Para o filme, o evento térmico atribuído a degradação da matriz polimérica ocorre em torno de 270 °C até 350 °C correspondendo a cerca de 42% de perda de massa, com temperatura máxima de degradação em torno de 309 °C indicada pelo pico na curva de DTG da amostra.

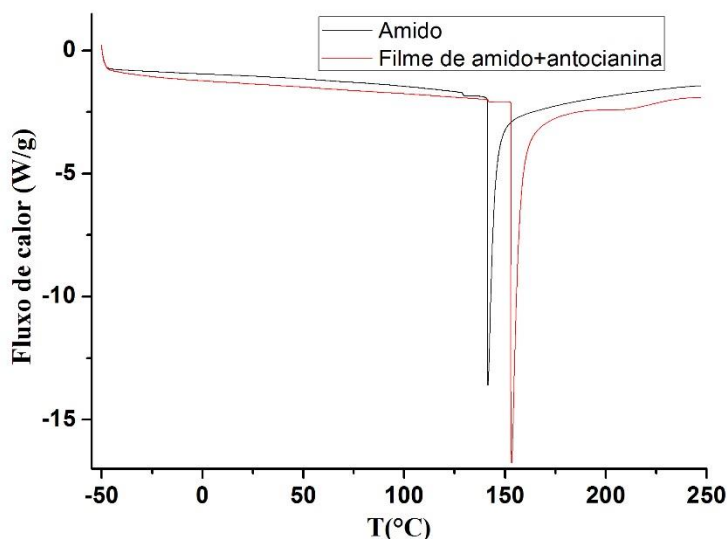
Ainda no termograma do amido resta cerca de 22% de resíduos da amostra referentes a materiais que não volatilizaram, tais como cinzas. Esse mesmo evento é observado para o filme, ocorrendo em torno de 350 °C até 505 °C. Os picos observados nessa região nas curvas de DTG comprovam esse evento térmico (BONA, 2007). A variação de massa para as duas amostras é concluída na temperatura de 520 °C, quando a curva exibe uma faixa constante de não variação de massa.

5.6 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial tem como objetivo medir o fluxo de calor entre a amostra e a referência enquanto é submetida a uma variação controlada de temperatura. O ciclo térmico (Figura 11) do amido apresenta um evento endotérmico em 141 °C que pode ser relacionado a uma sobreposição de vários eventos como vaporização da água e temperatura de fusão (T_f) da fase cristalina do amido, esse mesmo evento é observado para o filme na temperatura de 153 °C. Esses picos são referentes a um movimento considerável das cadeias moleculares devido a desestruturação dos cristais pelo aumento da temperatura. Os picos endotérmicos observados indicam a característica semicristalina dos materiais. A maior temperatura de fusão para o filme (153 °C) demonstra uma maior resistência a altas temperaturas em relação ao amido. Não foi possível observar a temperatura de transição vítrea (T_g) para o amido, pois é difícil a sua identificação que deve ser visualizada por uma pequena mudança na linha base. A umidade presente na amostra pode dificultar a visualização da T_g , pois a água age como plastificante baixando a temperatura de transição vítrea, sua baixa massa molecular ocasiona um grande aumento na mobilidade devido ao aumento no volume livre e

diminuição local. Na curva do filme, o pequeno pico em torno de 210 °C pode estar associado a degradação do glicerol (AYALA et al., 2012 LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001).

Figura 11 – Curvas de DSC para o amido e o filme com antocianina



Fonte: Elaborada pelo autor.

5.7 Análise de mudança de cor dos filmes biodegradáveis

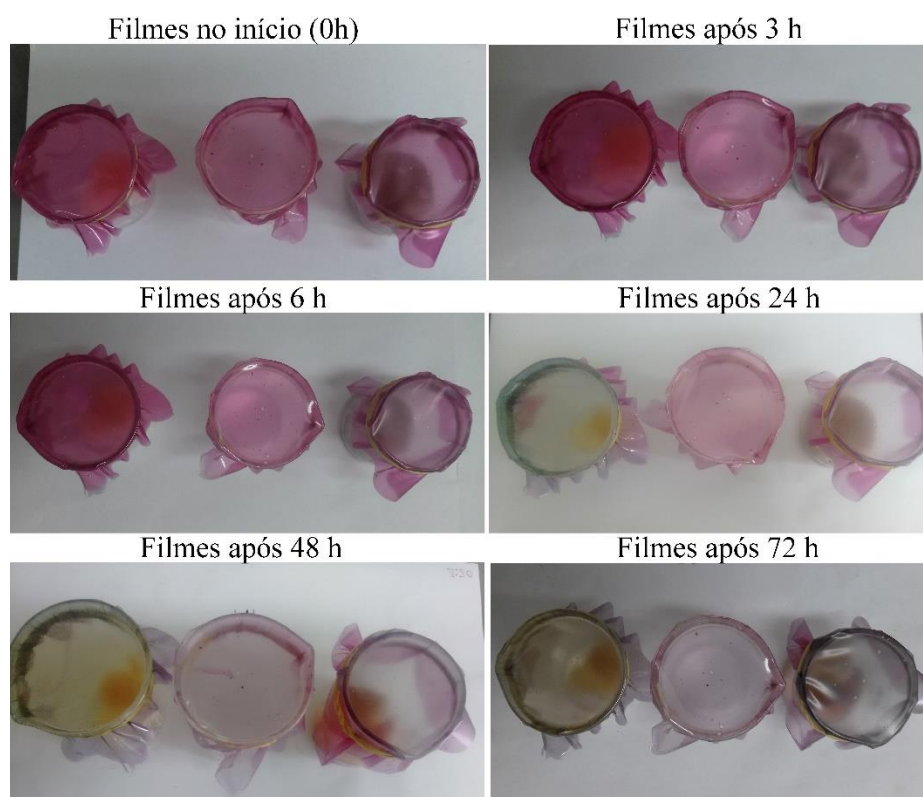
Para avaliar a mudança de cor dos filmes biodegradáveis expostos a pescados, foi utilizado o filme preparado com a composição do tratamento 4 (Tabela 1). Esse filme apresentou um bom aspecto visual, pois após a secagem estava com poucas bolhas, sem fraturas ou partículas insolúveis, além de apresentar homogeneidade e ser de fácil manuseio devido a sua maior espessura. A cor e a espessura do filme do tratamento 4 foram os parâmetros selecionados para uso nesse estudo. Os pescados não foram acompanhados por um maior período de armazenamento devido ao odor da deterioração. Após esse tempo de observação, foi medido o pH dos pescados que já estavam estragados.

Esse teste foi realizado visando a aplicação dos filmes biodegradáveis como embalagens ou sensores indicadores de frescor de alimentos, devido a sua capacidade de mudança de cor com a variação do pH. Os alimentos selecionados para o teste foram o peixe e o camarão, pois esses pescados no início de sua degradação microbiana liberam aminas voláteis (N-BVT). Logo, o aumento ou diminuição do pH podem causar a mudança de cor dos filmes incorporados com antocianinas. Isso tem sido de interesse para pesquisadores pois, dessa forma,

pode ser elaborado um filme que atue como indicador de mudança de pH para alimentos (LUCHESE et al., 2017; PIETTRO et al., 2017).

As amostras que ficaram armazenadas a temperatura ambiente (30 °C) e foram observadas por 3 dias, conforme a Figura 12. Nas primeiras 7 horas de armazenamento, não foi visualizada nenhuma mudança de cor dos filmes. Após 24 horas, os filmes apresentaram uma mudança de cor, sendo que o filme que cobria o béquer com o peixe estava com uma cor esverdeada e o filme que cobria o béquer com o camarão estava levemente violeta. Após 24 horas já era perceptível que os pescados estavam estragados, devido ao odor. Após 3 dias de armazenamento, o filme que cobria o béquer com o peixe estava amarelado e o filme que cobria o béquer com o camarão estava levemente verde. O filme controle não apresentou mudança de cor como as outras amostras. A figura 12 mostra fotografias retiradas ao longo do tempo de armazenamento dos pescados, podendo ser visualizado a mudança de cor dos filmes.

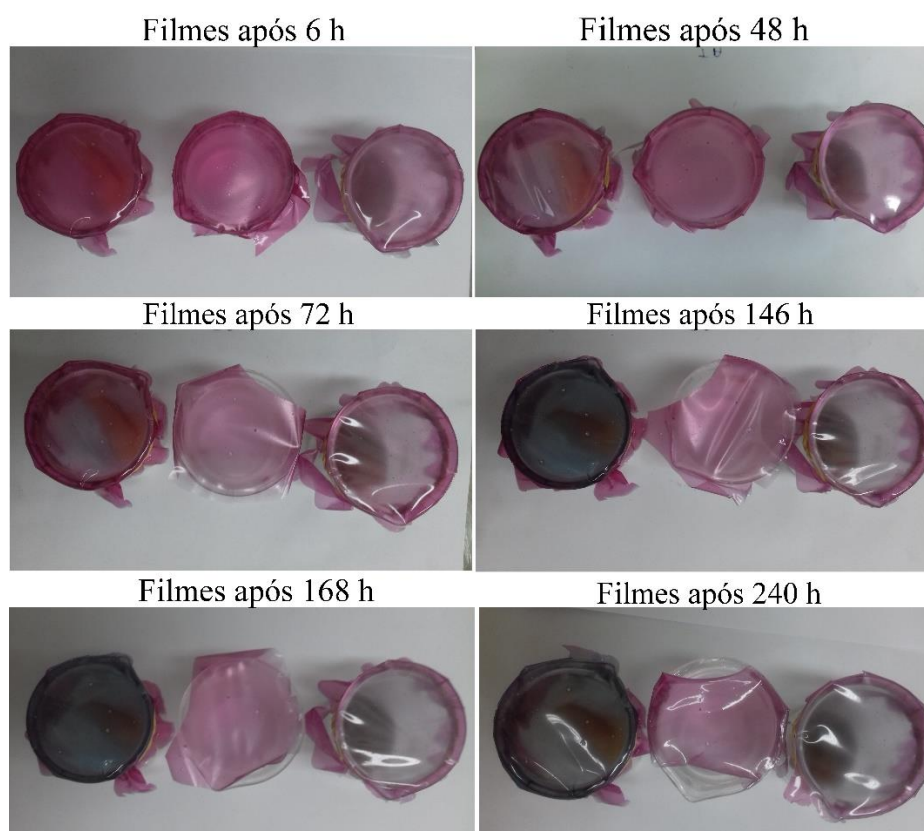
Figura 12 – Vista superior dos béqueres contendo em cada foto o peixe (direita), amostra controle (centro) e o camarão (esquerda) armazenados a temperatura ambiente (30 °C) por até 3 dias



Fonte: Elaborada pelo autor.

As amostras que ficaram armazenadas a temperatura resfriada (10°C) foram observadas por 10 dias. Nas primeiras 24 horas de armazenamento, não foi visualizado nenhuma mudança de cor dos filmes. Após 48 horas os filmes começaram a apresentar uma pequena mudança de cor, e continuaram sem muitas variações até 72 horas. Após 146 horas (6 dias) o filme que cobria o béquer com o peixe estava com cor azulada e o do camarão estava levemente azul. Após 240 horas (10 dias) de armazenamento o filme que cobria o béquer com o peixe estava verde e o do camarão estava azulado. O filme controle não apresentou mudança de cor como os outros. A Figura 13 mostra as fotografias retiradas ao longo do tempo de armazenamento dos pescados, podendo ser visualizada a mudança de cor dos filmes.

Figura 13 – Vista superior dos béqueres contendo em cada foto o peixe (direita), amostra controle (centro) e o camarão (esquerda) armazenados a temperatura resfriada (10 °C) por até 10 dias



Fonte: Elaborada pelo autor.

O pH inicial do peixe foi de 6,08, e após o teste a temperatura ambiente por 3 dias o pH aumentou para 8,56. Para o peixe testado a temperatura resfriada, após o tempo de armazenamento (10 dias) o pH aumentou para 8,83. O pH inicial do camarão foi de 6,80, e após o teste a temperatura ambiente por 3 dias o pH aumentou para 7,76. Para o camarão testado a

temperatura resfriada, após o tempo de armazenamento (10 dias) o pH aumentou para 7,34. A Tabela 7 mostra essas variações de pH.

Tabela 7 – Valores de pH para os pescados em estudo antes e após o tempo de armazenamento

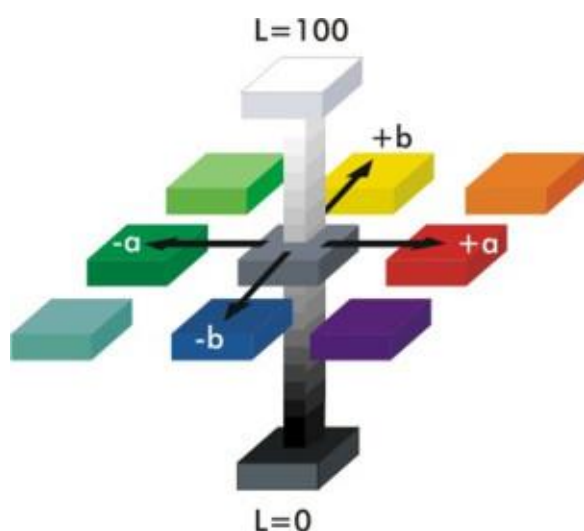
| Amostra | Temperatura de armazenamento | pH inicial | pH final |
|----------------|-------------------------------------|-------------------|-----------------|
| Peixe | 10 °C | 6,08 | 8,83 |
| | 30 °C | | 8,56 |
| Camarão | 10 °C | 6,80 | 7,34 |
| | 30 °C | | 7,76 |

Fonte: Elaborada pelo autor.

A deterioração de pescados como peixe e camarão aumentam o pH devido a decomposição de aminoácidos e da ureia. Quando o pH passa de neutro para alcalino o pescado torna-se impróprio para o consumo (OGAWA e MAIA, 1999; LEITÃO, 1988). Nos dois testes, a temperatura ambiente e resfriada, o filme com o peixe mostrou uma maior intensidade na mudança de cor, podendo indicar uma maior liberação de amins voláteis. A cor amarelada/verde dos filmes testados com o peixe pode ter ocorrido devido a formação da chalcona (uma das formas estruturais da antocianina). Já a cor azul observada nos filmes testados com o camarão (nas duas temperaturas diferentes) pode estar associada a formação da base quinoidal das antocianinas.

As medidas de cor foram realizadas com o objetivo de observar a variação de cor dos filmes após o tempo de armazenamento em comparação com o filme controle (sem mudança de cor). Os parâmetros espaciais (L^* , a^* , b^*) são coordenadas referentes a um espaço vetorial onde cada cor representa um ponto. Cada parâmetro refere-se a um componente da cor na amostra, fundamentado no princípio do olho humano para a percepção de cores, e pode ser representado pelo esquema da Figura 14.

Figura 14 – Representação esquemática da escala Lab



Fonte: ARENAS (2012)

L^* , a^* e b^* podem indicar a tonalidade dos filmes. L^* corresponde a luminosidade variando de 0 (preto) a 100 (branco), a^* varia do vermelho (+) ao verde (-) e b^* varia do amarelo (+) ao azul (-). As mudanças desses parâmetros indicam relação entre alterações de cor. A tabela 8 apresenta os resultados de luminosidade (L) e dos parâmetros a^* e b^* obtidos pelo colorímetro para os filmes testados com os pescados após o tempo de armazenamento.

Tabela 8 – Parâmetros L , a^* e b^* dos filmes utilizados no teste com peixe e camarão após o tempo de armazenamento

| Temperatura | Tempo de armazenamento | Amostra | L^* | a^* | b^* |
|-------------|------------------------|--------------------------|-------|-------|-------|
| 30 °C | 3 dias | Filme testado no peixe | 74,82 | 2,13 | 11,93 |
| | | Filme testado no camarão | 67,44 | 2,73 | -0,13 |
| | | Filme controle | 66,19 | 28,87 | -3,53 |
| 10 °C | 10 dias | Filme testado no peixe | 66,50 | 7,96 | -1,91 |
| | | Filme testado no camarão | 68,89 | 15,37 | -8,29 |
| | | Filme controle | 64,34 | 26,99 | -5,46 |

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os filmes apresentaram valores de luminosidade bem próximos, com o valor médio de 68,03, indicando que eles são levemente claros (quanto mais próximo de 100 mais claro). Com exceção do filme testado com o peixe a temperatura ambiente, que apresentou luminosidade um pouco maior, indicando que ele ficou mais claro após o tempo de armazenamento. O parâmetro a^* é de grande importância na verificação da atividade indicadora de pH dos filmes incorporados com antocianinas devido ao pigmento vermelho presente. Foi observado maior valor de a^* para os filmes controles, indicando a coloração levemente vermelha que é observada. Após o tempo de armazenamento com os pescados observou-se diminuição nos parâmetros a^* , além dos parâmetros b^* serem negativos e muito próximos de zero, tendendo a ficarem levemente acinzentados. Com exceção do filme testado no peixe a temperatura de 30 °C ($b^* = 11,93$), que ficou levemente amarelado.

A mudança de cor dos filmes é justificada pela liberação de diversas aminas voláteis como a amônia (NH_3), dimetilamina (DMA) e trimetilamina (TMA) ao decorrer da deterioração dos pescados. Essas substâncias que possuem pH básico reagem com as antocianinas causando a mudança de cor. A variação de cor das antocianinas com o pH é mais significativa na região básica devido a menor estabilidade das moléculas nesse meio, que as tornam mais reativas (BROUILLARD, 1982; PACQUIT et al., 2006). Como esse estudo de caso foi um teste preliminar, é importante enfatizar a importância do aperfeiçoamento desse experimento, para a obtenção de resultados mais completos.

6 CONCLUSÃO

Foi possível preparar filmes biodegradáveis com os materiais obtidos, variando a concentração de amido e antocianina. Os filmes apresentam baixo custo para a sua produção e pouco tempo de preparação. Dos 11 tratamentos realizados, se destacam aqueles com menor solubilidade e maior resistência a tração para aplicações com alimentos. A análise de PVA mostrou pouca variação entre os valores de permeabilidade ao vapor de água, indicando que todos possuem uma propriedade de barreira quase equivalente.

Os únicos filmes que não se apresentaram adequados para os testes de mudança de cor com o peixe e o camarão são aqueles com menor espessura, que são menos resistentes à tração (tratamento 1, 2 e 5). Os filmes mais claros, por possuírem menor concentração de antocianinas não permitem fácil visualização na mudança de cor, não sendo indicados para uso como indicadores de frescor.

Os espectros de infravermelho mostraram as bandas características do amido e das antocianinas no filme preparado, indicado a obtenção dos materiais produzidos. As curvas de TGA e DTG apresentaram comportamento semelhantes, mostrando uma relação entre a decomposição dos constituintes e a perda de massa. As propriedades térmicas dos materiais através de DSC mostraram um evento endotérmico atribuído a temperatura de fusão.

O teste para analisar a mudança de cor dos filmes quando expostos ao peixe e camarão foi confirmado pela análise colorimétrica. A mudança de cor ocorreu devido a mudança do pH dos pescados durante a deterioração que liberam N-BVT. Portanto, os filmes de amido incorporados com antocianinas apresentam potencial para uso como sensores indicadores de frescor de pescados, necessitando ainda de pesquisas adicionais para correlacionar a mudança de cor com a vida útil dos produtos. Além disso, é importante testar a biodegradabilidade dos filmes elaborados.

7 REFERÊNCIAS

ANANGA, A., et al. Production of Anthocyanins in Grape Cell Cultures: A Potential Source of Raw Material for Pharmaceutical, Food, and Cosmetic Industries, The Mediterranean Genetic Code - Grapevine and Olive, Dr. Barbara Sladonja (Ed.), InTech, 2013. Disponível em: <<https://www.intechopen.com/books/the-mediterranean-genetic-code-grapevine-and-olive/production-of-anthocyanins-in-grape-cell-cultures-a-potential-source-of-raw-material-for-pharmaceuti>>. Acesso em 14 de dezembro, 2017.

ANDRADE, M. C. P. DE A. Avaliação do desempenho de diferentes plásticos biodegradáveis na cultura do morangueiro (*Fragaria x ananassa* Duch.), 2011.

ARENAS, A. M. Z. Filme biodegradável à base de fécula de mandioca como potencial indicador de mudança de pH. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

ARRUDA, I. N. Q., PEREIRA, V. A. J.; STEFANI, R. Active chitosan/PVA films with anthocyanins from *Brassica oleraceae* (Red Cabbage) as time-temperature indicators for application in intelligent food packaging. *Food Hydrocolloids*, 43, p. 180-188, 2015.

ASTM. Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting. In: Annual Book of ASTM Standards. American Society for Testing and Materials. Method D 882-00, p. 9, vol. 08.01, Philadelphia, 2000.

AYALA, G.; AGUDELO, A.; VARGAS, R. Effect of glycerol on the electrical properties and phase behavior of cassava starch biopolymers. *Dyna rev.fac.nac.minas*, Medellín, v. 79, n. 171, p. 138-147, 2012.

AZEREDO, H. M. C., et al. Tensile and water vapour properties of calcium-crosslinked alginate-cashew tree gum films. *International Journal of Food Science & Technology*, 47: 710–715, 2012.

BALAN, G. C., et al. Propriedades de Sorção de Filmes a Base de Amido de Mandioca, Gelatina, Pbat e Óleo Essencial. 2012

BARBOSA, H. R.; ASCHERI, R. P. R.; ASCHERI, J. L. R.; CARVALHO, C. W. P.

Permeabilidade, estabilidade e funcionalidade de filmes biodegradáveis de amido de caroço de jaca (*Artocarpus heterophyllus*). *Revista Agrotecnologia*, v.2, p. 73-88, 2011.

BARBOSA, M. C.; GONÇALVES, G. R. F.; GANDOLFI, O. R. R.; VELOSO, C. M;

BONOMO, R. C. F. Composição Química do Amido da Semente de Jaca (*Artocarpus Integri-folia* L.). *Revista Magistra*, v 25, 2013.

BOBBIO, F. O.; BOBBIO, P. A. Capítulo I: Carboidratos, In: Introdução à Química de Alimentos, Fundação Cargil, Ed. XV, p. 306, 1985.

BOBBIO, F. O.; EL-DASH, A.A.; BOBBIO, A.A.; RODRIGUES, L.R. Isolation and characterization of the physicochemical properties of the starch of Jackfruit seeds (*Artocarpus heterophyllus*). *Cereal Chem.*, 55, p. 505-511, 1978.

BONA, J. C.; Dissertação de Mestrado, Florianópolis, Brasil, 2007.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Resolução RDC n. 263 de 22 de setembro de 2005. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em 15 de novembro, 2017.

BRIDLE, P.; TIMBERLAKE, C.F. Anthocyanins as natural food colours-selected aspects, In *Food Chemistry*, Volume 58, Issues 1–2, p 103-109, 1997.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAUJO, E. M.; MELO, T. J. A. Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 6, n. 2, p. 127-139, 2011.

BROUILLARD, R.; Chemical structure of anthocyanins. In: P. Markakis (Ed.), *Anthocyanins as Food Colors*. Academic Press, New York, p. 1–39, 1982.

CHEN, B.; EVANS J. R.G. Thermoplastic starch–clay nanocomposites and their characteristics, In *Carbohydrate Polymers*, Volume 61, Issue 4, p. 455-463, 2005.

CHOI, I.; LEE J. Y.; LACROIX, M. J. H. Intelligent pH indicator film composed of agar/potato starch and anthocyanin extracts from purple sweet potato. *Food Chem.*, 218, p. 122-128, 2017.

DAINELLI, D., et al. Active and intelligent food packaging: legal aspects and safety concerns. *Trends in Food Science and Technology*, 19:103-112, 2009.

DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. *Cienc. Rural*, Santa Maria, v. 39, n. 3, p. 945-954, 2009.

DITCHFIELD, C.; KECHICHIAN, V.; VEIGA-SANTOS, P. C.C. T. Natural antimicrobial ingredients incorporated in biodegradable films based on cassava starch LWT – *Food Science and Technology*, 43, p. 1088-1094, 2010.

FAKHOURY, F. M., et al. Films made from blends of manioc starch and gelatin –influence of different types of plasticizer and different levels of macromolecules on their properties LWT – *Food Science and Technology*, 49 (1), p. 149-154, 2012.

FREITAS, A. A. Reatividade química e fotoquímica de antocianinas em sistemas organizados. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

GALDEANO, M. C. Filmes e laminados biodegradáveis de amido de aveia com diferentes plastificantes produzidos por casting e extrusão. (Tese doutorado). Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

GARCIA, M. A. Desarrollo de recubrimientos de matriz amilósica para vegetales. Tese (Doutorado) – Departamento de Química, Facultad de Ciencia Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Argentina, 1999.

GOLASZ, L. B.; SILVA, J.; SILVA, S. B. Film with anthocyanins as an indicator of chilled pork deterioration. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas. v. 33, supl. 1, p. 155-162, 2013.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. L. Edible wheat gluten films: influence of the main

process variables on film properties using response surface methodology. *Journal of Food Science*, v.57, n.1, p.190-199, 1992.

HENRIQUE, C. M. Caracterização de filmes de féculas modificadas de mandioca como subsídios para a aplicação em pós-colheita de hortícolas. PhD thesis. Faculty of Agronomic Science São Paulo State University, UNESP: Botucatu, BR, 2002.

HENRIQUE, C. M.; CEREDA, M. P.; SARMENTO, S. B. S. Características físicas de filmes biodegradáveis produzidos a partir de amidos modificados de mandioca. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 28, p. 231-240, 2008.

HUANG, J. Function-Structure Relationships of Acetylated Pea Starches. The Netherlands. Ph.D. thesis. Wageningen University, 2006.

IACOBUCCI, G. A.; SWEENEY, J. G. The chemistry of anthocyanins, anthocyanidins and related flavylum salts, In *Tetrahedron*, V. 39, Issue 19, p. 3005-3038, 1983.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas analíticas: métodos químicos e físicos para análise de alimentos. 4.ed. Brasília: ANVISA, p. 98-99, 2005.

KANIOU, I., et al. Determination of biogenic amines in fresh unpacked and vacuum-packed beef during storage at 4°C, In *Food Chemistry*, Volume 74, Issue 4, p. 515-519, 2001.

KECHICHIAN, V. Adição de ingredientes antimicrobianos em filmes biodegradáveis à base de fécula de mandioca. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

KOLYBABA, M., et al. Biodegradable polymers: past, present, and future. SAE/ASAE Annual Intersectional Meeting Sponsored by the Red River Section of ASAE Quality Inn & Suites 301 3rd Avenue North Fargo, North Dakota, USA, 2003.

LEITÃO, M. F. F. Microbiologia e deterioração do pescado fresco e refrigerado de origem fluvial ou marinha. In: KAI, M.; RUIVO, U. E. *Controle de Qualidade do Pescado*. Santos: Leopoldianum, p. 40-58, 1988.

LIMA, B. N. B., et al. Estudo do amido de farinhas comerciais comestíveis. *Polímeros*. São Carlos, v. 22, n. 5, p. 486-490, 2012.

LUCHESE, C. L., et al. Effect of blueberry agro-industrial waste addition to corn starch-based films for the production of a pH-indicator film, In *International Journal of Biological Macromolecules*, Volume 104, Part A, p. 11-18, 2017.

LIU, Z.; HAN, J. H. Film-forming characteristics of starch. *Journal of Food Science*, Chicago, v. 70, n. 1, p. 31-36, 2005.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. Caracterização de polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica. Editora E-papers Serviços Editoriais. Rio de Janeiro – RJ, Brasil, p. 151-323, 2001.

MADRUGA, M. S., et al. Chemical, morphological and functional properties of Brazilian jackfruit (*Artocarpus heterophyllus L.*) seeds starch. *Food chemistry*, v. 143, p. 440-445, 2014.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Effects of yam starch films on storability and quality of fresh strawberries (*Fragaria ananassa*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Washington, p. 7055-7011, 2003.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. M.; ZARITZKY, N. E. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. *Carbohydrate Polymers*, v.56, p. 129-135, 2004.

MALI, S., et al. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. *Journal of Food Engineering*, Essex, v.75, n. 4, p. 453-460, 2006.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. *Seminário: Ciências Agrárias*, v. 31, n. 1, p. 137-156, 2010.

MAZZA, G.; MINIATI, E. Anthocyanins in fruits, vegetables and grains. Boca Raton, CRC

Press. p. 362, 1993.

MELO, G. L.; VIEIRA, G.; ARAUJO, A.; SOUZA, I. V.; LACERDA, T. Caracterização das propriedades físicas e físico-químicas da jaca in natura e desidratada. Anais. In: XII Seminário de iniciação científica da UESC ciências agrárias, Santa Cruz: UESC, p. 114–115, 2006.

MOURA, W. S. Extração e caracterização do amido do *Hedychium coronarium* e elaboração de filmes biodegradáveis. (Mestrado em Ciências Moleculares) -Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, 2008.

NIKETIC-ALEKSIC, G.; HRALDINA, G. Quantitative analysis of the antocyanin content in grape juices and wines. *Lebensm. Wiss. U. Technol.*, [S.l.], v. 5, p. 163-165, 1972.

OGAWA, M; MAIA, E., L. Manual de pesca - ciência e tecnologia de pescado, vol. 1, São Paulo: Livraria Varela, p.430, 1999.

OLIVEIRA, L. F.; GODOY, R. L. O.; BORGES, S. V. Desenvolvimento tecnológico de jaca (*artocarpus heterophyllus L.*) desidratada, 2010.

OLIVEIRA, T. M.; ALVES, R. M. V.; SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; PADULA, M.; GARCIA, E. E. C.; CAOLTRO, L. Ensaio para avaliação de embalagens plásticas flexíveis. Campinas: Centro de Tecnologia de Embalagem. ITAL, p. 216, 1996.

PACQUIT, A., et al. Development of a volatile amine sensor for the monitoring of fish spoilage, In *Talanta*, V. 69, Issue 2, p. 515-520, 2006.

PACQUIT, A., et al. Dermot Diamond, Development of a smart packaging for the monitoring of fish spoilage, In *Food Chemistry*, V. 102, Issue 2, p. 466-470, 2007.

PÁVAI, M.; MIHÁLY, J.; PASZTERNÁK, A. pH and CO₂ sensing by curcumin coloured cellophane test strip. *Food Analytical Methods*, 8(9), 2243–2249, 2015.

PASSOS, E. F. Síntese e caracterização de filmes a base de amido e glicerol com adição de argilominerais. Trabalho de conclusão do curso de química da Universidade Tecnológica

Federal do Paraná, Pato Branco, 2015.

PELLISSARI, F. M.; ANDRADE M. M.; SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C. Comparative study on the properties of flour and starch films of plantain bananas (*Musa paradisiaca*). *Food Hydrocolloids*, 30 (2), p. 681-690, 2013.

PERONI, F. H. G. Características estruturais e físico-químicas de amidos obtidos de diferentes fontes botânicas. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, São Paulo, 2003.

PEREIRA, A. J. V.; ARRUDA, N. Q. I.; STEFANI, R. Active chitosan/PVA films with anthocyanins from Brassica oleraceae (Red Cabbage) as Time-Temperature Indicators for application in intelligent food packaging. *Food Hydrocolloids*. 43, 180-188, 2015.

PRIETTO, L., et al. pH-sensitive films containing anthocyanins extracted from black bean seed coat and red cabbage, In *LWT - Food Science and Technology*, V. 80, p. 492-500, 2017.

PLASTICS EUROPE. Plastics – the Facts 2016. An analysis of European plastics production, demand and waste data. 2016. Disponível em: <
<http://www.plasticseurope.org/Document/plastics---the-facts-2016-15787.aspx?Page=SEARCH&FolID=2>>. Acesso em 20 de outubro de 2017.

PINTO, A. M. B. Desenvolvimento de filmes e revestimentos biodegradáveis à base de amido, goma de cajueiro e montmorilonita. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

RETNOWATI, D. S.; RATNAWATI, R.; PURBASARI, A. A biodegradable film from jackfruit (*Artocarpus heterophyllus*) and durian (*durio zibethinus*) seed flours. *Scientific Study and Research: Chemistry and Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry*. 16, 395-404, 2015.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. Química de alimentos. Sao Paulo: Edgard Blucher. Instituto Maua de Tecnologia, 2004.

SALAME, M. Barrier polymers. In: BAKER, M. The Wiley encyclopedia of packaging technology. New York: Wiley, 1986.

SANTANA, R. F. Desenvolvimento e caracterização de bioplásticos a base de amido da semente de jaca plastificados com glicerol ou sorbitol. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia - UESB, Itapetinga, 2013.

SANTOS, L. S.; BONOMO, R.; FONTAM, R. C. I.; BONOMO, P.; LEITE, C. X. S.; DOS SANTOS, D. O. Efeito dos métodos de extração na composição, rendimento e propriedades da pasta do amido obtido da semente de jaca. Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais, 2013.

SANTOS, T. A. Desenvolvimento e caracterização de bioplásticos a base de amido de jaca com incorporação de lisozima. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia– UESB, Itapetinga, 2015.

SCHOCH, T. J.; MAYWALD, E. C. Preparation and properties of various legume starches. Cereal Chemistry, v.45, n.6, p. 564-573, 1968.

SINGH, N.; SINGH, J.; KAUR, L.; SODHI, N. S.; GILL, B. S. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. Food Chemistry. V 81(2): p. 219-231, 2003.

SHIRAI, M. E. V.; GROSSMANN, S.; MALI, F.; YAMASHITA, P. S.; GARCIA, C. M. O. M. Development of biodegradable flexible films of starch and poly (lactic acid) plasticized with adipate or citrate esters. Carbohydrate Polymers, v.92, p. 19– 22, 2013.

SHIMAZU, A. A.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Efeitos plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. Semina: Ciências Agrárias, 28(1), 79-88, 2007.

SILVA, S. R. Extração e estabilidade de pigmentos antociânicos de frutos de Maria-Pretinha (*Solanum americanum*. Mili.). Tese de Mestrado. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa,

1996.

SILVA, M. L. V. J. Tecnologia para produção de superfícies hidrofóbicas em filmes de amido de milho termoplástico por plasma. Universidade Federal do Rio de Janeiro: Escola Politécnica, Rio de Janeiro, 2010.

SILVA, M. S., et al. Quantificação de antocianinas totais determinadas na casca e na polpa de uvas tintas destinadas à produção de vinhos. In: Simpósio Brasileiro de Pós-Colheita de Frutas, Hortaliças e Flores. Nova Friburgo. Rio de Janeiro: Embrapa Agroindústria Tropical. 3, p. 816-819, 2011.

SIRACUSA, V.; ROCCULI, P.; ROMANI, S.; ROSA, M. D. Biodegradable polymers for food packaging: a review. Trends Food Sci Technol 19:634–43, 2008.

SNYDER, C.H. The extraordinary chemistry of ordinary things. 2ª ed. Nova Iorque: John Wiley e Sons,. p. 558-562, 1995.

SOARES, R. M. D. Caracterização parcial de amido em cultivares brasileiros de cevada (*Hordeum vulgare L.*). Dissertação de mestrado. Florianópolis: Curso de Pós-Graduação em Ciências dos Alimentos – UFSC, 2003.

SOARES, N. F. F.; SILVA, W. A.; PIRES, A. C. S.; CAMILLOTO, G. P.; Silva, P. S. Novos desenvolvimentos e aplicações em embalagens de alimentos. Revista Ceres, 56 (4), pp. 370-378, 2009.

SOUZA, T. S. A. Desidratação osmótica de frutículos de jaca (*Artocarpus integrifolia L.*): aplicação de modelos matemáticos. Acta Scientiarum. Technology, Maringa-PR, v.31, n.2, p.225-230, 2009.

VICENTINI, N. M. Elaboração e caracterização de filmes comestíveis a base de fécula de mandioca para uso em pós colheita. Tese (doutorado em agronomia). Faculdade de Ciências agrônômicas da UNESP, São Paulo, 2003.

WARREN, F. J.; GIDLEY, M. J.; FLANAGAN, B.M. Infrared spectroscopy as a tool to

characterise starch ordered structure—a joint FTIR–ATR, NMR, XRD and DSC study
Carbohydrate Polymers, 139, pp. 35-42, 2016.

YANG, F. X.; XU, P.; YANG, J.; LIANG, J.; ZONG, M. H.; LOU, W. Y. Efficient separation and purification of anthocyanins from saskatoon berry by using low transition temperature mixtures, 106, 2016.

YOSHIDA, C. M. P.; MACIEL, V. B. V.; MENDONÇA, M. E. D.; FRANCO, T. T. Chitosan bio based and intelligent films: Monitoring pH variations. *Food Sci Technol-LEB*, 55:83–89, 2014.

ZHOU, Z.; ROBARDS, K.; HELLIWELL, S.; BLANCHARD, C. Composition and functional properties of rice. *International Journal of Food Science and Technology*, v. 37, p. 849-868, 2002.