



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA – UESB**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E**  
**CIÊNCIA DE ALIMENTOS**



Área de Concentração: Ciência de Alimentos

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES INTELIGENTES À BASE DE POLIVINIL**  
**ÁLCOOL INCORPORADOS COM EXTRATO ANTOCIÂNICO DE CASCA DE**  
**BERINJELA (*Solanum melongena L.*)**

Autora: Jéssica Santos de Oliveira

Orientadora: Prof. <sup>a</sup> DSc. Cristiane Patrícia de Oliveira

ITAPETINGA  
BAHIA - BRASIL  
Fevereiro de 2024

**JÉSSICA SANTOS DE OLIVEIRA**

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES INTELIGENTES À BASE DE POLIVINIL  
ÁLCOOL INCORPORADOS COM EXTRATO ANTOCIÂNICO DE CASCA DE  
BERINJELA (*Solanum melongena L.*)**

Dissertação apresentada como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> DSc. Cristiane Patrícia de Oliveira

ITAPETINGA  
BAHIA - BRASIL  
Fevereiro de 2024

664.09 Oliveira, Jéssica Santos de  
O47d Desenvolvimento de filmes inteligentes à base de polivinil álcool incorporados com extrato antociânico de casca de berinjela (*Solanum melongena l.*). / Jéssica Santos de Oliveira. - Itapetinga: UESB, 2024.  
96f.

Dissertação apresentada como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia. Área de Concentração: Ciência de Alimentos. Sob a orientação da Prof<sup>a</sup>. D. Sc. Cristiane Patrícia de Oliveira.

1. Filmes inteligentes - Polivinil álcool - Casca de berinjela. 2. Filmes ativos - Álcool polivinílico - Segurança alimentar. 3. Filmes ativos - Extrato antociânico - Casca de berinjela. I. Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia. Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos. II. Oliveira, Cristiane Patrícia de. III. Título.

**CDD(21): 664.09**

Catálogo na fonte:

Adalice Gustavo da Silva – CRB/5-535

Bibliotecária – UESB – Campus de Itapetinga-BA

Índice Sistemático para Desdobramento por Assunto:

1. Alimentos – Filmes inteligentes - Segurança alimentar

## DECLARAÇÃO DE APROVAÇÃO

**Título:** “DESENVOLVIMENTO DE FILMES INTELIGENTES À BASE DE POLIVINIL  
ÁLCOOL INCORPORADOS COM EXTRATO ANTOCIÂNICO DE CASCA DE BERINJELA  
(*Solanum melongena* L.)”

Autor (a): **JÉSSICA SANTOS DE OLIVEIRA**

**Orientador (a):** Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cristiane Patrícia de Oliveira

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de **MESTRE EM ENGENHARIA  
E CIÊNCIA DE ALIMENTOS, ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: CIÊNCIA DE ALIMENTOS**,  
pela Banca Examinadora.



Documento assinado digitalmente  
**TAILA VELOSO DE OLIVEIRA**  
Data: 20/02/2024 17:27:22-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Taíla Veloso de Oliveira  
(UFV)



Documento assinado digitalmente  
**ANDREA GOMES DA SILVA**  
Data: 20/02/2024 16:56:40-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Andrea Gomes da Silva  
(UESB)



Documento assinado digitalmente  
**CRISTIANE PATRICIA DE OLIVEIRA**  
Data: 21/02/2024 09:29:22-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cristiane Patrícia de Oliveira  
Orientadora - UESB  
Presidente da Banca

**Itapetinga-BA, 20 de fevereiro de 2024.**

“As grandes ideias surgem da observação dos pequenos detalhes.”

*Augusto Cury*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por me manter firme durante toda essa trajetória, por me ajudar a ultrapassar todos os obstáculos e me amar tanto.

À minha mãe, Leidiane, por sempre acreditar no meu potencial e demonstrar de todas as formas que sou capaz. Ao apoio, incentivo e esforço investidos na minha educação que não foram em vão. Essa vitória é nossa! Amo você!

À minha avó, Maria Lêda, minha tia, Erivane e minha prima, Bruna, pelas orações, apoio, preocupação, dedicação, incentivo, por acreditarem fielmente em mim até mesmo quando eu não acreditava. Vocês fazem parte dessa conquista!

À Barreto, Ycaro e Lole, por me acolherem como família e depositar toda confiança em mim. Meus dias em Itapetinga se tornaram mais alegres com a presença de vocês!

À minha orientadora Cristiane Patrícia, por acreditar em mim, aceitar minha proposta de pesquisa e ser presente. Pela confiança, orientações, ensinamentos e, principalmente, pela paciência durante esse trabalho. Obrigada por tudo.

Agradeço toda à equipe do Laboratório de Análise de Alimentos (Lab 03): Lucas, Lorena, Jessica e Marcela, pelas risadas, momentos de descontração, por todo o auxílio e troca diária. O laboratório não seria o mesmo sem vocês.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia por oportunizar condições viáveis de pesquisa para concretizar os trabalhos, possibilitando o então sonhado título de mestra.

À Fundação de Amparo à Pesquisa (CAPES), pela bolsa concedida.

A todos que não foram citados, mas que de alguma forma fazem parte da realização desse trabalho.

**Muito Obrigada!**

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	v
LISTA DE TABELAS.....	vii
RESUMO .....	ix
ABSTRACT .....	xi
I – REFERENCIAL TEÓRICO .....	13
1. INTRODUÇÃO .....	13
2. REVISÃO DE LITERATURA .....	14
3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	24
II – OBJETIVOS GERAIS.....	31
III – CAPÍTULO I – AVALIAÇÃO DA VARIAÇÃO DE COR EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE PH E CAPACIDADE DE CAPTURA DE RADICAL LIVRE DE EXTRATOS DE ANTOCIANINAS OBTIDOS DA CASCA DE BERINJELA ( <i>Solanum melongena L.</i> ) .....	32
RESUMO.....	32
ABSTRACT .....	33
1. INTRODUÇÃO .....	34
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	35
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	39
4. CONCLUSÃO .....	48
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	48
IV – CAPÍTULO II – ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES INTELIGENTES À BASE DE POLIVINIL ÁLCOOL COM ADIÇÃO DE ANTOCIANINAS DA BERINJELA ( <i>Solanum melongena L.</i> ) .....	52
RESUMO.....	52
ABSTRACT .....	53
1. INTRODUÇÃO .....	54
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	55
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	62
4. CONCLUSÃO .....	72
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	72
V – CAPÍTULO III – ESTABILIDADE DE FILMES INTELIGENTES COM ADIÇÃO DE ANTOCIANINAS DA CASCA DA BERINJELA ( <i>Solanum melongena L.</i> ).....	78
RESUMO.....	78
ABSTRACT .....	79
1. INTRODUÇÃO .....	80

<b>2. MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>81</b>
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>84</b>
<b>4. CONCLUSÃO .....</b>	<b>89</b>
<b>5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>89</b>
<b>VI – CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>92</b>



## LISTA DE FIGURAS

### I – REFERENCIAL TEÓRICO

<b>Figura 1</b> - Estrutura policíclica da antocianina (2-fenilbenzopirona do sal flavilium).....	17
<b>Figura 2</b> - Estruturas das antocianinas em diferentes condições de pH.....	18
<b>Figura 3</b> - Imagem representativa da berinjela ( <i>Solanum melongena L.</i> ).....	20
<b>Figura 4</b> - Estrutura da delphinidina-3-rutinosídeo.....	22
<b>Figura 5</b> - Estrutura parcial do PVA.....	23

### III – CAPÍTULO I – AVALIAÇÃO DA VARIAÇÃO DE COR EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE PH E CAPACIDADE DE CAPTURA DE RADICAL LIVRE DE EXTRATOS DE ANTOCIANINAS OBTIDOS DA CASCA DE BERINJELA (*Solanum melongena L.*)

<b>Figura 1</b> - Fotografias e espectros no UV-vis dos extratos de antocianinas obtidos a partir da casca da berinjela adquiridos em diferentes épocas do ano (a) 1º (novembro), (b) 2º (dezembro), e (c) 3º (janeiro), expostos à solução tampão em diferentes pH (3-10).....	44
<b>Figura 2</b> - Espectros tridimensionais da escala CIELab (L*, a* e b*) para extratos de antocianinas obtidos de cascas de berinjela colhidas em diferentes períodos: (a) 1º (novembro), (b) 2º (dezembro) e (c) 3º (janeiro).....	46

### IV – CAPÍTULO II – ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES INTELIGENTES À BASE DE ÁLCOOL POLIVINIL ÁLCOOL COM ADIÇÃO DE ANTOCIANINAS DA BERINJELA (*Solanum melongena L.*)

<b>Figura 1</b> – Espectros de absorção no infravermelho por transformada de Fourier dos filmes PVAC (a), PVAB1 (B) e PVAB2 (C) .....	63
<b>Figura 2</b> - Opacidade dos filmes incorporados com extrato de antocianina da casca da berinjela.....	68
<b>Figura 3</b> - Aparência dos filmes após 5 dias do teste de biodegradação.....	69

### V – CAPÍTULO III – ESTABILIDADE DE FILMES INTELIGENTES COM ADIÇÃO DE ANTOCIANINAS DA CASCA DA BERINJELA (*Solanum melongena L.*)

**Figura 1** - Avaliação visual da estabilidade dos filmes incorporados com extrato de antocianina da casca da berinjela no tempo inicial, sem condições estimuladas (a) durante o armazenamento no período e 30 dias na presença de luz (b) e no escuro (c).....84

**Figura 2** - Filmes PVAB2 armazenados na presença de luz (a) e no escuro (b) por 30 dias, expostos ao hidróxido de amônio e ao ácido acético para verificar seu potencial indicador e sua reversibilidade.....87

## LISTA DE TABELAS

### I – REFERENCIAL TEÓRICO

**Tabela 1** - Tipos de antocianinas e seus diferentes grupos radicais.....17

**Tabela 2** - Composição centesimal da berinjela em 100 gramas da parte comestível.....21

### III – CAPÍTULO I – AVALIAÇÃO DA VARIAÇÃO DE COR EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE PH E CAPACIDADE DE CAPTURA DE RADICAL LIVRE DE EXTRATOS DE ANTOCIANINAS OBTIDOS DA CASCA DE BERINJELA (*Solanum melongena L.*)

**Tabela 1** - Modelos de regressão linear para avaliação da atividade antioxidante pelo método DPPH.....37

**Tabela 2** - Teor de antocianinas totais extraídas da casca de berinjela de diferentes épocas do ano utilizando solvente hidroalcolólico.....40

**Tabela 3** - Valores da capacidade inibitória do radical 1,1-difenil-2-picrilhidrazil (DPPH) e do índice de atividade antioxidante dos compostos fenólicos do extrato de casca de berinjela.....41

**Tabela 4** - Variação das coordenadas colorimétricas L\*, a\* e b\* dos extratos de antocianinas da casca da berinjela de diferentes épocas do ano em função do pH.....47

### IV – CAPÍTULO II – ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES INTELIGENTES À BASE DE ÁLCOOL POLIVINIL ÁLCOOL COM ADIÇÃO DE ANTOCIANINAS DA BERINJELA (*Solanum melongena L.*)

**Tabela 1** - Valores dos fatores colorimétricos e micrografia dos filmes controles e inteligentes (incorporados com extrato de antocianina da casca da berinjela).....67

**Tabela 2** - Espessura, solubilidade, umidade, permeabilidade ao vapor d'água e propriedades mecânicas dos filmes de PVA incorporado com extrato de casca de berinjela.....67

**Tabela 3** - Comportamento cromático dos filmes incorporados com extrato de antocianina da casca da berinjela expostos ao hidróxido de amônio nos tempos de 0, 3, 6, 9, 15, 20, 25 e 30 min, e posteriormente a vapores de ácido acético por 20 min para verificar condições de reversibilidade (R) avaliados pela quantificação das coordenadas de cor dos filmes.....71

**V – CAPÍTULO III – ESTABILIDADE DE FILMES INTELIGENTES COM ADIÇÃO DE ANTOCIANINAS DA CASCA DA BERINJELA (*Solanum melongena L.*)**

**Tabela 1** - Modelo de regressão ajustado para os atributos colorimétricos L\*, a\*, b\*,  $\Delta E^*$  e C\* filmes incorporados com extrato de antocianina da casca da berinjela armazenados por 30 dias.....86

**Tabela 2** - Valores dos atributos colorimétricos dos filmes, armazenados por 30 dias, e expostos aos compostos voláteis ácidos, posteriormente à exposição aos básicos.....88

## RESUMO

OLIVEIRA, J. S. **Desenvolvimento de filmes inteligentes à base de polivinil álcool incorporados com extrato antocianico de casca de berinjela (*Solanum melongena L.*)**. Itapetinga-BA: UESB, 2024. 96 p. Dissertação. (Mestrado em Engenharia e Ciências de Alimentos, Área de Concentração em Ciência de Alimentos).\*

Embalagens inteligentes são aquelas capazes de monitorar e emitir informações, em tempo real, ao consumidor, sobre fatores relacionados à qualidade do produto embalado. Estas embalagens podem ser desenvolvidas pela incorporação de compostos sensíveis à mudança de pH, como as antocianinas, em bases poliméricas, sendo muitas com características biodegradáveis. Devido ao potencial antioxidante, essas antocianinas também podem ser usadas como embalagem ativas para aumentar o tempo de prateleira do produto. Neste contexto, este trabalho objetivou extrair antocianinas da casca da berinjela (*Solanum melongena L.*), provenientes de três safras distintas, utilizando a extração em meio acidificado. As antocianinas foram quantificadas com base na lei de Lambert-Beer, e testadas quanto ao seu potencial antioxidante utilizando o método de DPPH. Também foram avaliadas as cores dos extratos ricos em antocianinas quando submetidos a diferentes soluções tampões (pH 3 à 10). Este estudo está apresentado no Capítulo 1 da dissertação, no qual filmes foram elaborados pela incorporação dos extratos de antocianinas em dispersão filmogênica de polivinil álcool (PVA) e moldados pelo método Casting. A influência das antocianinas na matriz polimérica foi estudada mediante caracterização das propriedades dos filmes (espessura, solubilidade, umidade, permeabilidade ao vapor de água, propriedades químicas (FTIR), mecânicas, ópticas, e taxa de biodegradação). Além disso, foi realizado o estudo da cor dos filmes, sob exposição ao hidróxido de amônio e ácido acético, para verificar a capacidade de transição de cor desse material (Capítulo 2). Análises de estabilidade foram feitas simulando diferentes condições de armazenamento (sob a exposição e ausência de luz, por 30 dias) a fim de avaliar a funcionalidade dos filmes como embalagem inteligente ao longo do tempo (Capítulo 3). A depender da safra, os extratos apresentaram variações quanto a concentração de antocianinas, atividade antioxidante e resposta colorimétrica distintas em suas tonalidades quando expostos a diferentes valores de pH. Os extratos obtidos nas condições deste estudo mostraram baixa possibilidade de uso para o desenvolvimento de embalagens ativas para alimentos devido à baixa capacidade antioxidante. No entanto, os resultados colorimétricos apontam potencial para aplicação tecnológica destes extratos como indicadores de frescor, principalmente para o desenvolvimento de embalagens inteligentes devido à sensibilidade às mudanças de pH. A adição da antocianina na matriz polimérica não influenciou as propriedades físicas, químicas, e de biodegradabilidade dos filmes à base de PVA, mas foi responsável por modificar a

propriedade óptica, proporcionando coloração vermelho amarronzado inerente à presença física do pigmento na matriz polimérica. Os filmes também foram capazes de alterar a cor quando submetidos à compostos voláteis variando do amarelo para o rosa claro na presença de hidróxido de amônio, e avermelhado quando expostos ao ácido acético, por 30 e 20 min respectivamente. Além disso, a coloração dos filmes foi estável durante o armazenamento na presença e ausência de luz, o que viabiliza o potencial de aplicação em embalagens de alimentos e outros materiais. Desse modo, a adição de extrato ácidos de antocianinas da casca da berinjela, na matriz polimérica de polivinil álcool (PVA) permitiu o desenvolvimento de filmes inteligentes capazes de modificar a cor quando expostos a compostos ácidos e básicos decorrentes da degradação dos alimentos.

**Palavras-chave:** Antocianidinas, flavonoides, fitoquímicos, indicadores de frescor, segurança alimentar.

---

\*Orientadora: Cristiane Patrícia de Oliveira, Dsc. UESB

## ABSTRACT

OLIVEIRA, J. S. **Development of Smart Films Based on Polyvinyl Alcohol Incorporated with Anthocyanin Extract from Eggplant Peel (*Solanum Melongena L.*)**. Itapetinga-BA: UESB, 2023. 96 p. Dissertation. (Master in Engineering and Food Sciences, Area of Concentration in Food Science).\*

Smart packaging refers to those capable of monitoring and providing real-time information to consumers regarding factors related to the quality of the packaged product. These packages can be developed by incorporating compounds sensitive to pH changes, such as anthocyanins, into polymeric bases, many of which possess biodegradable characteristics. Due to their antioxidant potential, these anthocyanins can also be used as active packaging to extend the product's shelf life. This study aimed to extract anthocyanins from eggplant peel (*Solanum melongena L.*) obtained from three distinct harvests using acidified extraction. Anthocyanins were quantified based on Lambert-Beer's law and tested for their antioxidant potential using the DPPH method. The colors of anthocyanin-rich extracts were also evaluated when subjected to different buffer solutions (pH 3 to 10). This study is presented in Chapter 1 of the dissertation, where films were developed by incorporating anthocyanin extracts into a film-forming dispersion of polyvinyl alcohol (PVA) and molded using the Casting method. The influence of anthocyanins on the polymeric matrix was studied by characterizing the properties of the films (thickness, solubility, moisture, water vapor permeability, chemical properties (FTIR), mechanical, optical, and biodegradation rate). Additionally, a color study of the films was conducted under exposure to ammonium hydroxide and acetic acid to verify the material's color transition capability (Chapter 2). Stability analyses were performed by simulating different storage conditions (under light exposure and darkness for 30 days) to evaluate the functionality of the films as smart packaging over time (Chapter 3). Depending on the harvest, the extracts showed variations in anthocyanin concentration, antioxidant activity, and distinct colorimetric responses in their shades when exposed to different pH values. The extracts obtained under the conditions of this study showed a low possibility of use for the development of active food packaging due to their low antioxidant capacity. However, colorimetric results indicate technological application potential for these extracts as freshness indicators, especially for developing smart packaging due to their sensitivity to pH changes. The addition of anthocyanin to the polymeric matrix did not influence PVA-based films' physical, chemical, and biodegradability properties. Still, it was responsible for modifying the optical property, providing a reddish-brown color inherent to the physical presence of the pigment in the polymeric matrix. The films could also change color when exposed to volatile compounds, shifting from yellow to light pink in the presence of ammonium hydroxide and turning reddish

when exposed to acetic acid for 30 and 20 minutes, respectively. Furthermore, the films' color remained stable during storage in the presence and absence of light, enabling their potential application in food packaging and other materials. Thus, the addition of acidic anthocyanin extracts from eggplant peel to the polymeric matrix of polyvinyl alcohol (PVA) allowed the development of intelligent films capable of modifying color when exposed to acidic and basic compounds resulting from food degradation.

**Keywords:** Anthocyanidins, flavonoids, phytochemicals, freshness indicators, food safety.



## I – REFERENCIAL TEÓRICO

### 1. INTRODUÇÃO

A demanda por alimentos de qualidade e inócuos acarretaram no desenvolvimento de inúmeras alternativas às tecnologias de embalagens existentes que podem diminuir ou até mesmo erradicar a disponibilidade de alimentos impróprios para o consumo humano. A elaboração de embalagens inteligentes está entre uma dessas alternativas. Estas embalagens visam monitorar e transmitir informações sobre as reais condições de qualidade dos alimentos embalados (CHOI *et al.*, 2017).

Segundo Dainelli *et al.* (2008) e Ghaani *et al.* (2016), embalagens inteligentes podem ser produzidas pela incorporação de sistemas comunicativos como indicadores, sensores e portadores de dados, que emitem sinal colorimétrico, elétrico, ou por radiofrequência entre outros, com o propósito de informar, ao consumidor, sobre a qualidade, em tempo real, do produto acondicionado.

Nesse contexto, resíduos de frutas e de vegetais de coloração escura, fontes de antocianinas, tem sido comumente utilizados na preparação de filmes inteligentes em função das características de transição colorimétricas na presença de compostos voláteis, sendo essas alterações de cor perceptíveis ao olho humano. As antocianinas são pigmentos orgânicos pertencente ao grupo flavonóides, apresentam solubilidade em água e podem ser encontradas em frutos, flores, vegetais, sementes, e folhas de muitas plantas (DAMODARAN & PARKIN, 2018; DE PAULA *et al.*, 2019; TAN *et al.*, 2022) As antocianinas também são utilizadas para a produção de embalagens ativas devido às suas propriedades antioxidante e antimicrobiana, que contribuem com aumento do tempo de conservação do produto (NOGUEIRA *et al.*, 2022; OLADZADABBASABADI *et al.*, 2022; ZHANG *et al.*, 2014).

Tanto às embalagens inteligentes quanto às ativas podem ser produzidas a partir de polímeros derivados do petróleo. Porém, em função da preocupação com o acúmulo de plásticos no meio ambiente, alternativas para a substituição destes materiais estão associadas à utilização de polímeros biodegradáveis e sustentáveis. Entre vários polímeros que são utilizados na produção de materiais biodegradáveis, destaca-se o polivinil álcool (PVA) produzido a partir da polimerização do poli acetato de vinila, possui propriedades únicas como boa adesão e emulsão, resistência química e mecânica, ótima extensibilidade, flexibilidade e transparência, alta higroscopicidade, poder de solvatação e excelente capacidade de desenvolver filmes (FARIA; VERCELHEZE; MALI, 2012).

Diante do exposto, objetivou-se com este trabalho estudar a aplicação dos extratos de antocianinas, obtidos a partir da casca da berinjela (*Solanum melongena L.*), na elaboração de filmes inteligentes e biodegradáveis à base de polivinil álcool (PVA).

## **2. REVISÃO DE LITERATURA**

### **2.1. Embalagens inteligentes**

As embalagens inteligentes são sistemas utilizados para monitorar a qualidade dos alimentos, em tempo real, estabelecendo uma comunicação direta com o consumidor. Estas embalagens informam sobre as características do produto embalado ao longo de toda a cadeia produtiva até a comercialização facilitando a tomada de decisão na aquisição do produto final (GHAANI *et al.*, 2016).

Segundo Fang *et al.* (2017), Kalpana *et al.* (2019) e Sarantopoulos e Cofcewicz (2015), a confecção de dispositivos inteligentes pode abranger diversos mecanismos, como pelo emprego das etiquetas rastreadoras de dados, dos e dos indicadores, que podem ser incorporados ou não na matriz polimérica.

Dentre as embalagens inteligentes, Kalpana *et al.* (2019), Soares *et al.* (2009), Wang *et al.* (2018) e Zuo *et al.* (2022) destacam as embalagens indicadoras colorimétricas por serem responsáveis por captar informações sobre tempo-temperatura, pH, presença de microrganismos e gases provenientes de metabólitos em função da flora microbiana do alimento dentro da embalagem, por meio de modificações colorimétricas visíveis a olho nú.

O tipo de sistema indicador adicionado na embalagem depende dos critérios de informações que os fabricantes desejam passar ou obter. Nesse sistema de embalagem, dispositivos ou compostos com funções inteligentes são adicionados, podendo este se configurar na forma de rótulos, etiquetas ou agentes fenólicos, designando aos filmes e outros dispositivos inteligentes como RFID a capacidade de armazenar, transportar e emitir informações sobre as características dos alimentos empacotados por meio de mudança cromática ou sinais eletromagnéticos (CHEN *et al.*, 2020).

#### **2.1.1. Embalagens indicadoras**

Os filmes indicadores sensíveis à variação de pH respondem com mudanças cromáticas às condições do meio, em função da adição de pigmentos naturais ou sintéticos nos polímeros durante a confecção dos filmes, facilitando o acompanhamento, em tempo real, da qualidade

do alimento (ZHENG *et al.*, 2022). Esses filmes, quando a alteração de cor está em sincronia com a deterioração do alimento, podem ser utilizados como indicadores de frescor e de tempo e temperatura. Dentre os indicadores de tempo e temperatura existentes, os confeccionados a partir da combinação enzima-substrato exploram a relação da concentração com o tempo e exposição térmica (CASANOVA *et al.*, 2020). Enquanto os filmes indicadores de frescor são produzidos principalmente a partir de um composto pigmentado capaz de mudar de cor devido à deterioração dos alimentos, cujo princípio de ação é distinto. Alguns estudos sobre embalagens indicadoras estão elencados a seguir.

No estudo de Li *et al.* (2022), foram inseridos extratos cianídicos, obtidos a partir de flores *Rhododendron simsii*, em filmes à base de goma de alfarroba (LBG) e polivinil álcool (PVA). Esses filmes foram aplicados como embalagens de camarão e avaliados ao longo do armazenamento (6 dias). À medida que o frescor do produto embalado se alterava, mudanças na cor dos filmes foram observadas, variando tonalidades entre o marrom avermelhado, verde escuro e marrom, indicando o processo de degradação desses alimentos.

Com a mesma perspectiva, Guo *et al.* (2022) e Liu *et al.* (2021) elaboraram filmes colorimétricos indicadores de frescor, incorporados com extrato de repolho roxo (*Brassica oleracea var. capitata*), pelo método de evaporação de solvente. Os filmes alteraram a coloração em resposta à variação de pH dos produtos cárneos embalados, de lilás a azul bebê, e da cor vermelha para verde-azulado, em função da deterioração da carne de carneiro e da carne suína (fresco a estragado), enfatizando o potencial da aplicação das antocianinas do repolho roxo para o monitoramento de frescor das carnes.

Teymouri e Shekarchizadeh (2022) utilizaram nanopartículas de cobre (CuNPs) em filmes como indicador colorimétrico capaz de identificar a deterioração de peixes devido à presença de compostos voláteis de enxofre. Nesses filmes, os pesquisadores conseguiram observar que, além dessas nanopartículas estabelecerem mudanças de cor visíveis (branca, amarela e marrom) com relação a qualidade do pescado (peixes frescos, semi-frescos e estragados, respectivamente), elas também foram eficientes frente a outras substâncias produzidas durante a deterioração dos peixes.

Pereira Jr, De Arruda e Stefani (2015) desenvolveram um filme indicador de temperatura utilizando a antocianina do repolho roxo como substância responsável por indicar a acidificação de leite por alteração da cor nos seguintes valores de pH 6,7; 5,0 e 4,6. Foi observado a coloração cinza escuro (alimento próprio para consumo), cinza claro e rosa escuro, indicando a decomposição química do produto lácteo.

Em outro estudo, De Erechim e Casanova (2019) elaboraram um indicador de temperatura do tipo enzimático, que variou de cor a medida em que ocorreu o crescimento

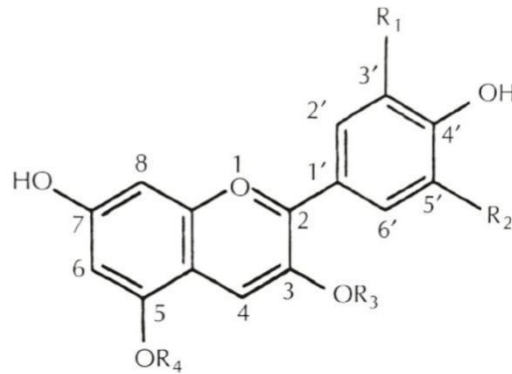
bacteriano da *Salmonella Choleraesuis* e *Staphylococcus aureus* em filé de peito de frango. Com esse dispositivo enzimático colorimétrico, confeccionado com diferentes sistemas (tampão/enzima/água) + (substrato/indicador), os pesquisadores conseguiram desenvolver um indicador colorimétrico de microrganismos capazes de garantir ao consumidor um alimento seguro.

Com base nos levantamentos acima e nos trabalhos publicados por Alizadeh-Sani *et al.* (2021); Choi *et al.* (2017); Guo *et al.* (2022); He *et al.* (2022); Jiang *et al.* (2020); Merz *et al.* (2020); Pereira Jr, De Arruda e Stefani (2015); Singh *et al.* (2021); You *et al.* (2022); Zeng *et al.* (2019); Zhang, Lu e Chen (2014); Zhao *et al.* (2022) e Zheng *et al.* (2022), o desenvolvimento de embalagens indicadoras está direcionada ao uso de pigmentos naturais ricos em compostos fenólicos e flavonóides, como as antocianinas, pois permitem uma resposta colorimétrica rápida, a depender da alteração do pH do meio, indicando as reais condições de qualidade do produto embalado.

Esses estudos indicam a importância da incorporação de pigmentos, tais como as antocianinas, à matriz polimérica dos filmes e os benefícios alcançados nas propriedades cromáticas das embalagens, correlacionando a aplicabilidade para produtos alimentícios e suas diferentes reações colorimétricas em função do composto liberado durante a deterioração do alimento dentro da embalagem.

## **2.2. Antocianinas**

As antocianinas são pigmentos orgânicos, pertencente ao grupo dos flavonóides, solúveis em água, que geralmente são encontradas em flores, frutos, vegetais, sementes, e folhas na maioria das plantas. Possuem coloração roxa, violeta, magenta, vermelha e laranja, cuja principal característica está interligada ao seu poder antioxidante (DAMODARAN & PARKIN, 2018; DE PAULA; HEEMANN; HEEMANN, 2019; TAN *et al.*, 2022). A antocianina apresenta uma estrutura policíclica, contendo quinze carbonos, e sua estrutura básica pode ser observada na Figura 1.



**Figura 1-** Estrutura policíclica da antocianina (2-fenilbenzopirona do sal flavilium).  
Fonte: Damodaran e Parkin (2018).

As variações de cores das antocianinas em meio aquoso estão relacionadas com os diferentes radicais R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub> que personificam os vários tipos de antocianinas (Tabela 1) (DELGADO-VARGAS; JIMÉNEZ; PAREDES-LÓPEZ, 2000).

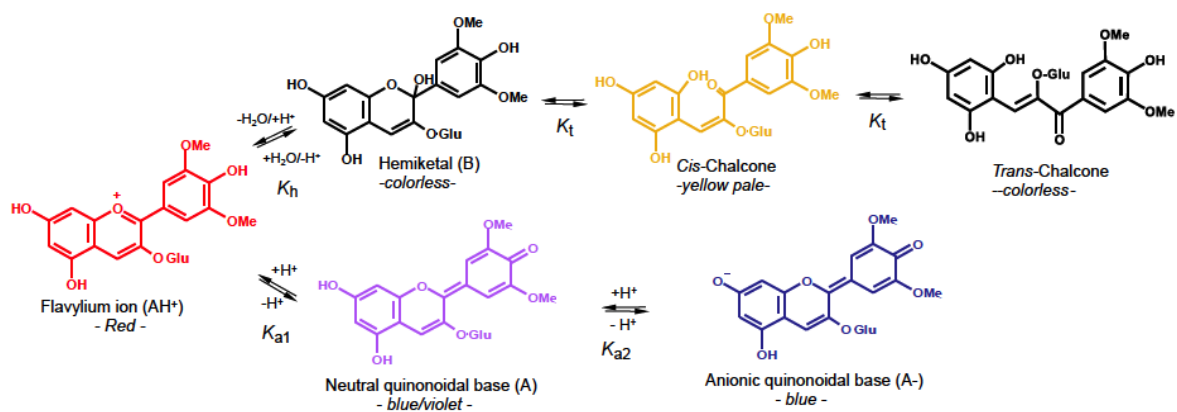
**Tabela 1** – Tipos de antocianinas e seus diferentes grupos radicais.

Antocianinas	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
Cianidina	OH	OH	-
Peonidina	OCH <sub>3</sub>	OH	-
Delfinidina	OH	OH	OH
Malvinidina	OCH <sub>3</sub>	OH	OCH <sub>3</sub>
Petunidina	OCH <sub>3</sub>	OH	OH

Fonte: Delgado-Vargas, Jiménez e Paredes-López (2000).

Em soluções aquosas, as antocianinas podem ser encontradas em diferentes formas estruturais, a depender do pH (Figura 2). Quando submetidas a condições ácidas (pH 1-2), as antocianinas se configuram na forma de um cátion flavílio (AH<sup>+</sup>), um excelente receptor de elétrons proveniente da dupla ligação conjugada do ácido betalâmico, que forma o grupo cromóforo de coloração vermelha. A ionização do cátion flavílio ocorre acima do pH 4 (pKa ca. 4,5) e forma a base quinoidal neutra A. Entretanto, entre o pH 3 e 4, a coloração das antocianinas gradualmente modifica para incolor devido à formação do hemiacetal B (pela hidratação de AH<sup>+</sup>). Essa não percepção de cor das antocianinas pode ser observada até em pH aproximadamente igual a 6. Acima do pH 6, a estrutura pseudobase carbinol e a anidobase quinoidal (A) podem dar origem a cis-chalcona, em decorrência da quebra do anel heterocíclico.

O tipo de antocianina determinará se a reação será irreversível. O cátion flavílio além de gerar a anidrobases quinoidal pode fornecer dois resultados estruturais diferentes, no qual pode derivar uma coloração azul, devido a formação da anidrobases ionizadas ( $A^-$ ) decorrente do aumento repentino de pH (6,5 a 9) e uma coloração amarelada quando submetidas a meio altamente básico pH > 9 em virtude do equilíbrio entre as formas ionizadas de chalconas cis (amarela) e trans (incolor) (FREITAS, 2019; LÓPEZ-CRUZ; SANDOVAL-CONTRERAS; IÑIGUEZ-MORENO, 2023; MARÇO; POPPI; SCARMINIO, 2008; QUINA, 2016).



**Figura 2** - Estruturas das antocianinas em diferentes condições de pH.

Fonte: Freitas (2019).

As antocianinas são estruturas extremamente instáveis formadas pela junção de antocianidinas e açúcares (glicose, frutose, ramnose e galactose) por meio de ligações glicosídicas. Existem diversos tipos de antocianinas, e estas podem ser diferenciadas pelos seus grupos radicais, número de açúcares presentes, hidroxilas, ácidos aromáticos, entre outros (ZHAO *et al.*, 2021; YUE *et al.*, 2021).

Das variedades de antocianinas existentes nos alimentos, as mais comuns são as derivadas das agliconas, totalizando no total seis tipos, são elas: pelargonidina, cianidina, delphinidina, peonidina, petunidina e a malvidina. Esses compostos podem ser encontrados em frutos como morango, amora vermelha, jaboticaba, figo, cereja, uva, cacau, ameixa, jambolão, amora, berinjela, romã, maracujá, outros, além de, flores e hortaliças (BOBBIO; BOBBIO, 1995; RODRIGUEZ-AMAYA, 2019).

Segundo Damodaran e Parkin (2018), a degradação das antocianinas varia de acordo com a sua estrutura. Basicamente, a estabilidade deste composto é diminuída quando aumenta a hidroxilação e se torna elevada quando ocorre o aumento da metilação. Geralmente, alimentos ricos em cianidina, pelargonidina ou delphinidina agliconas possuem pigmentos menos estáveis

do que aqueles com alto teor de peonidina e malvinidina agliconas, isto porque as hidroxilas do primeiro grupo se encontram livres, devido ao menor grau de glicolisação.

A estabilidade das antocianinas é influenciada com base nas variações de pH, exposição a luz, ao oxigênio, a enzimas, ao aquecimento e a outras estruturas químicas. Essas alterações podem ser convertidas para o cátion flavílio por meio do uso de alguns aditivos, como os antioxidantes, que atuam protegendo o pigmento por causa dos polifenóis presentes em sua composição (DE PAULA *et al.*, 2019; KHOO *et al.*, 2017; MARKAKIS, 2012).

Por ser uma substância heteropolar, as antocianinas estão susceptíveis a modificações estruturais em meios aquosos as quais podem ser observadas a olho nu devido as alterações de cores (KHOO *et al.*, 2017). Em geral, a cor intensa das antocianinas é proporcionada pelo aumento da metilação dos grupos hidroxila no anel B que fornece uma maior estabilidade, enquanto o aumento da cor azulada é decorrente da hidroxilação que diminui a estabilidade do pigmento (RODRIGUEZ-AMAYA, 2019).

A manutenção da estrutura das antocianinas influencia na capacidade antioxidante e na estabilidade da cor do pigmento. Quanto maior for a concentração de antocianinas no extrato, maior será sua atividade antioxidante e, portanto, mais eficiente será o efeito inibidor ou redutor da peroxidação lipídica, por meio da doação de um átomo de hidrogênio para o radical peroxil. Ademais, também irá conferir transições colorimétricas visíveis, proporcionando sua utilização em embalagens de alimentos, alimentos, cosméticos, produtos farmacêuticos, entre outros (PIETTA, 2000; YUE *et al.*, 2021).

Narayan *et al.* (1999), relataram que as antocianinas apresentam alto potencial antioxidante quando associados com antioxidantes usuais, como hidroxianisol butilado (BHA), hidroxitolueno butilado (BHT) e alfa-tocoferol (vitamina E). Este composto natural, é capaz de proporcionar cor aos alimentos e atuar na prevenção da auto-oxidação e peroxidação lipídica em sistemas biológicos.

Nesse contexto, considera-se que as antocianinas são excelentes compostos a serem adicionados na matriz dos materiais, para produção de embalagens para produtos alimentícios, devido às suas propriedades antioxidantes, além de apresentar um alto potencial indicador de variação de pH (NOGUEIRA *et al.*, 2022; OLADZADABBASABADI *et al.*, 2022; ZHANG *et al.*, 2014). Essas funcionalidades oportunizam sua empregabilidade em filmes, favorecendo resultados como mudanças visuais colorimétricas rápidas e precisas, a fim de identificar e monitorar o frescor dos alimentos em tempo real (OLADZADABBASABADI *et al.*, 2022). Estudos também indicam que extratos de antocianinas também são capazes de estabelecer fortes ligações de hidrogênio com a matriz polimérica, diminuindo a solubilidade dos filmes em água e aumentando a espessura dos filmes (SANTOS *et al.*, 2021). Dessa forma, acredita-se que as

antocianinas obtidas a partir de diversas fontes, como por exemplo as extraídas da berinjela (*Solanaceae*), podem formar filmes ativos e inteligentes eficazes para aplicação na área de alimentos.

### 2.3. Berinjela (*Solanum melongena* L.)

A berinjela (Figura 3) é um fruto que pertence ao grupo *Solanaceae*. Contém mais de 3.000 espécies, é rica em açúcares livres, compostos fenólicos, ácidos orgânicos e ácidos graxos insaturados (SILVA *et al.*, 2020). O fruto abrange três tipos botânicos, entre eles estão a *S. melongena* var. *esculentum* com formato oval, a *S. melongena* var. *serpentinum* de estrutura alongada e a *S. melongena* var. *depressum*, tipo anão (RAJAN; KUMAR, 2007). A preferência de consumo da população nacional é pela berinjela com formato alongado e de coloração roxa intensa (MARQUELLI *et al.*, 2014).



**Figura 3** - Imagem representativa da berinjela (*Solanum melongena* L.).  
Fonte: O autor.

No Brasil, a produção da berinjela se concentra no estado de São Paulo, seguido de Minas Gerais e das demais regiões sudeste. A produção gira em torno de 90 mil toneladas, correspondendo, nesses estados, a 78% da produção total de berinjela do Brasil (MARQUELLI *et al.*, 2014; RIBEIRO; BRUNE, S.; REIFSCHNEIDER, 1998).

O fruto é caracterizado por sua casca de tom roxo escuro, encontrado abundantemente no sudoeste asiático (TODARO *et al.*, 2009; WU *et al.*, 2006). Segundo a FAO, no ano de 2019, a produção de berinjela foi de 55 milhões de toneladas, gerando níveis de produção mundial acima de 80% do esperado, sendo estes verificados em países da China (35.555.562 t), Índia (12.680.000 t) e Egito (1.180.240 t).

Carvalho e Lino (2014) fizeram um levantamento sobre a composição físico-química da berinjela em pesquisas já publicadas. Os autores relataram a utilização do fruto como



alimento funcional, devido a fruta ser rica em água, fibras, vitaminas, polifenóis, glicoalcalóides, saponinas sais minerais, entre outras substâncias. A composição centesimal da berinjela publicada pela Tabela Brasileira de Composição dos Alimentos (TACO) pode ser visualizada na Tabela 2.

**Tabela 2** – Composição centesimal da berinjela em 100 gramas da parte comestível.

<b>Berinjela in natura</b>	
<b>Composição físico-química</b>	<b>Valor em gramas (g)</b>
Umidade (%)	93,8
Energia (kcal)	20
Energia (kJ)	82
Proteína	1,2
Lipídios	0,1
Colesterol	-
Carboidrato	4,4
Fibra alimentar	2,9
Cinzas	0,4
Cálcio	9
Magnésio	13

Fonte: TACO, 2011, adaptado.

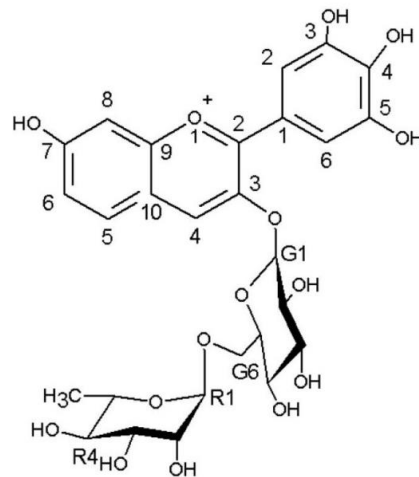
Outros componentes fundamentais, assim como as antocianinas e os ácidos fenólicos, se encontram nas cascas da berinjela e podem apresentar maior teor do que a parte comestível. Porém, no mercado, as cascas são consideradas resíduos e ainda não contém um valor comercial agregado (AGREGÁN *et al.*, 2021; CAPELLO *et al.*, 2019; TODARO *et al.*, 2009; WU *et al.*, 2006).

Em estudo, Teixeira, Stringheta e Oliveira (2008) verificaram que em 100 g de casca de berinjela é possível obter um teor equivalente a 60 mg de antocianinas. Tal resultado demonstra o potencial valor que esta casca possui, e assegura o aproveitamento como uma alternativa viável a este resíduo uma vez que este tem um alto teor de compostos fenólicos e antocianina em sua composição, é umamateria-prima abundante no Brasil e de baixo custo de comercialização.

Na literatura, existem estudos que indicam que a casca da berinjela é rica em nasunina, uma antocianina cujos ácidos fenólicos possui alto potencial antioxidante, além de propriedades

antibacterianas e anticarcinogênicas (MAHANTA; KALITA, 2020). Além disso, outros resíduos oriundos da berinjela também apresentam propriedades funcionais, como o cálice, que contém alto teor de pectina (KARIMI *et al.*, 2021).

Diversos autores, em seus estudos, puderam identificar uma variedade de compostos ativos na casca da berinjela, porém, a delphinidina-3-rutinosídeo (Figura 4) foi destacada como a principal antocianina presente na casca (AGREGÁN *et al.*, 2021; CONDURACHE *et al.*, 2021; NIÑO-MEDINA *et al.*, 2017; TODARO *et al.*, 2009; WU e PRIOR, 2005; TOPPINO *et al.*, 2016; KARIMI *et al.*, 2021).



**Figura 4** - Estrutura da delphinidina-3-rutinosídeo.

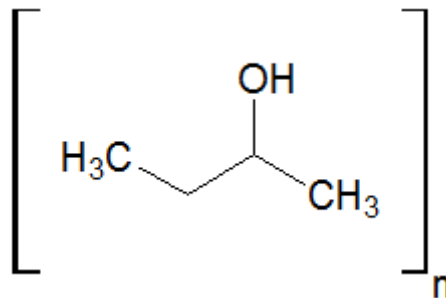
Fonte: Niño-Medina *et al.* (2017).

Nesse contexto, a casca da berinjela surge como alternativa para obtenção de antocianinas frente à utilização de aditivos sintéticos, melhorando a saudabilidade dos produtos e possibilitando a sua exposição nas prateleiras por prazos mais longos e/ou com a qualidade monitorada pelas propriedades colorimétricas desses corantes naturais (KARIMI *et al.*, 2021). Sendo assim, a casca da berinjela consiste de uma fonte com boa relação custo e benefício importante para obtenção de antocianinas para o desenvolvimento de embalagens ativas e inteligentes.

#### 2.4. Polivinil álcool (PVA)

O polivinil álcool, é um polímero sintético, biodegradável e solúvel em água, cuja cadeia principal é formada apenas por ligações carbono-carbono, obtido a partir da hidrólise do poli(acetato de vinila). Suas hidroxilas localizadas nas extremidades da cadeia são responsáveis por essa substância apresentar alta densidade (1,19-1,31 g/cm<sup>3</sup>) (ZHAO *et al.*, 2022).

O PVA produzido a partir da polimerização do poli(acetato de vinila) pode ser observado na Figura 5.



**Figura 5** – Estrutura parcial do PVA.  
Fonte: Google Imagens (2023).

Este polímero é inodoro, insípido e é comercializado em pó granulado, facilmente disperso em água, e possuem propriedades emulsificantes. Filmes de PVA são hidrofílicos, apresentam boa resistência química e mecânica, ótima extensibilidade, flexibilidade e transparência, alta higroscopicidade e poder de solvatação, propriedades adesivas, não apresenta toxicidade, é solúvel em água e são biodegradáveis (CAZÓN; VÁZQUEZ; VELAZQUEZ, 2018; FARIA; VERCELHEZE; MALI, 2012; HE *et al.*, 2022; SUDHAMANI; PRASAD; SANKAR, 2003; THONG; TEO, 2016).

Por ser um polímero multifuncional, diversos pesquisadores tem adotado sua utilização na produção de filmes poliméricos. Algumas dessas aplicabilidades podem ser observadas nos trabalhos de Cazón; Vázquez e Velazquez (2018), Chen *et al.* (2022), He *et al.* (2022), Liu *et al.* (2021), Lin *et al.* (2022), Merz *et al.* (2020) e Zeng *et al.* (2019).

No trabalho de Cazón, Vázquez e Velazquez (2018), os autores verificaram que ao desenvolver filmes compostos por celulose, glicerol e polivinil álcool, filmes com maior absorção de água (222%), espessura (0,0633 mm) e resistência à pressão (até 12014 g) eram obtidos.

Chen *et al.* (2022), em seu trabalho, destacaram diversas propriedades dos filmes elaborados com PVA. Os autores observaram para filmes produzidos exclusivamente com PVA alta solubilidade em água (76,77%), alto teor de umidade (11,95%) e elevada permeabilidade ao vapor de água (WVP) ( $3,03 \pm 0,12 \times 10^{-11} \text{ g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ ). Similarmente, He *et al.* (2022) caracterizaram filmes à base exclusiva de PVA e observaram espessura de 0,127 mm, alto teor de umidade (23,85%) e maior WVP ( $4,62 \times 10^{-10} \text{ g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{Pa}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Ambos os autores enfatizaram que as características dos filmes decorrem da alta polaridade e do número de grupamentos hidroxilas presentes no PVA, que torna o material com maior afinidade à água.

Assim como relatado acima, Liu *et al.* (2021), ao desenvolver filmes utilizando PVA verificaram maiores índices de solubilidade (55,8%), espessura de 0,071 mm e maior resistência à tração 54,485 MPa. A explicação dos autores para altos valores de resistência à tração se baseia em uma melhor dispersão do material e maior adesão das moléculas na cadeia polimérica, resultando em propriedades mais fortes.

Nesse contexto, o PVA pode ser utilizado no desenvolvimento de filmes inteligentes e ativos devido à compatibilidade química com as antocianinas. Ao adicionar antocianinas à matriz polimérica do polivinil álcool, fortes interações moleculares ocorrem dentro do sistema por meio das pontes de hidrogênio, resultando em um material cujas propriedades físicas e químicas podem ser melhoradas sem afetar o comportamento do pigmento. Com base nas evidências apresentadas, conclui-se que a integração das antocianinas na estrutura polimérica do PVA possui potencial de aplicação para embalagens inteligentes e ativas devido a sua transição de cor quando expostos a diferentes compostos voláteis, na qual possibilita aos consumidores informações precisas sobre as condições reais de qualidade dos alimentos.

### 3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABEDI-FIROOZJAH, Reza; YOUSEFI, Shima; HEYDARI, Mahshid; SEYEDFATEHI, Faezeh; JAFARZADEH, Shima; MOHAMMADI, Reza; ROUHI, Milad; GARAVAND, Farhad. Application of red cabbage anthocyanins as pH-sensitive pigments in smart food packaging and sensors. **Polymers**, v. 14, n. 8, p. 1629, 2022.

AGREGÁN, Rubén; MUNEKATA, Paulo E.S; FENG, Xi; ASTRAY, Gonzalo; GULLÓN, Beatriz; LORENZO, José M. Recent advances in the extraction of polyphenols from eggplant and their application in foods. **LWT**, v. 146, p. 111381, 2021.

ALIZADEH-SANI, Mahmood; TAVASSOLI, Milad; MOHAMMADIAN, Esmail; EHSANI, Ali; JAHED KHANIKI, Gholamreza; PRIVADARSHI, Ruchir; RHIM, Jong-Whan. pH-responsive color indicator films based on methylcellulose/chitosan nanofiber and barberry anthocyanins for real-time monitoring of meat freshness. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 166, p. 741-750, 2021.

BOBBIO, P.A.; BOBBIO, F.O. **Química do processamento de alimentos: pigmentos**. 2ª ed, Campinas: Varela, 1995, p 105-120.

CASANOVA, C. F., DE SOUZA, M. A., COLET, R., DALLAGO, R. M., CANSIAN, R. L., BACKES, G. T. Desenvolvimento de indicador colorimétrico de tempo e temperatura para aplicação em bem alagens inteligentes. **7º Simpósio de Segurança Alimentar. Inovação com Sustentabilidade**. 2020.

CAPELLO, Cristiane; LEANDRO, Gabriel Coelho; CAMPOS, Carlos Eduardo Maduro; HOTZA, Dachamir; MATTAR CARCIOFI, Bruno Augusto; VALENCIA, Germán Ayala. Adsorption and desorption of eggplant peel anthocyanins on a synthetic layered silicate. **Journal of Food Engineering**, v. 262, p. 162-169, 2019.

CARVALHO, M. M. S.; LINO, L. L. A. Evaluation factors featuring eggplant (*Solanum melongena L.*) as a functional food. **Nutrire: rev. Soc. Bras. Alim. Nutr.** = J. Brazilian Soc. Food Nutr., São Paulo, SP, v. 39, n. 1, p. 130-143, abr. 2014.

CHEN, Hui-zhi; ZHANG, Min; BHANDARI, Bhesh; YANG, Chao-hui. Novel pH-sensitive films containing curcumin and anthocyanins to monitor fish freshness. **Food Hydrocolloids**, V. 100, 2020.

CHEN, Jianfu; ZHENG, Meixia; TAN, Kok Bing; LIN, Junyan; CHEN, Meichun; ZHU, Yujing. Polyvinyl alcohol/xanthan gum composite film with excellent food packaging, storage and biodegradation capability as potential environmentally-friendly alternative to commercial plastic bag. **International Journal of Biological Macromolecules**, 2022.

CAZÓN, Patricia; VÁZQUEZ, Manuel; VELAZQUEZ, Gonzalo. Cellulose-glycerol-polyvinyl alcohol composite films for food packaging: Evaluation of water adsorption, mechanical properties, light-barrier properties and transparency. **Carbohydrate polymers**, v. 195, p. 432-443, 2018.

CHOI, Inyoung; YOUNGLEE, Jun; LACROIX, Monique; HAN, Jaeioon. Intelligent pH indicator film composed of agar/potato starch and anthocyanin extracts from purple sweet potato. **Food chemistry**, v. 218, p. 122-128, 2017.

CONDURACHE, Nina-Nicoleta; CROITORU, Constantin; ENACHI, Elena; BAHRIM, Gabriela-Elena; STANCIUC, Nicoleta; RÂNPEANU, Gabriela. Eggplant peels as a valuable source of anthocyanins: Extraction, thermal stability and biological activities. **Plants**, v. 10, n. 3, p. 577, 2021.

DAINELLI, Dario; GONTARD, Nathalie; SPYROPOULOS, Dimitrios; ZONDERVAN-VAN DEN BEUKEN, Esther; TOBBACK, Paul. Active and intelligent food packaging: legal aspects and safety concerns. **Trends in Food Science & Technology**, v. 19, p. S103-S112, 2008.

DAMODARAN, Srinivasan; PARKIN, Kirk L. **Química de alimentos de Fennema**. Artmed editora, p. 677-748, 2018.

DE FARIAS, Silvana Silveira; SIQUEIRA, Sônia Maria Costa; CRISTINO, Jéssica Híade Silva; DA ROCHA, Jefferson Marçal. Biopolímeros: uma alternativa para promoção do desenvolvimento sustentável. **Revista Geonorte**, v. 7, n. 26, p. 61-77, 2016.

DELGADO-VARGAS, Francisco; JIMÉNEZ, A. R.; PAREDES-LÓPEZ, Octavio. Natural pigments: carotenoids, anthocyanins, and betalains—characteristics, biosynthesis, processing, and stability. **Critical reviews in food science and nutrition**, v. 40, n. 3, p. 173-289, 2000.

DE PAULA, André Guilherme Portela; HEEMANN, Ana Carolina Winkler; HEEMANN, Rodrigo; DE LIMA, Cristina Peitz. Avaliação da estabilidade das antocianinas do açaí no período de 28 dias em diferentes condições. **Brazilian Journal of Health Review**, v. 2, n. 5, p. 4811-4823, 2019.

FANG, Zhongxiang; ZHAO, Yanyun; WARNER, Robyn D; JOHNNSON, Stuart K. Active and inteligente packaging in meat industry. **Trends in Food Science & Technology**, v. 61, p. 60–71, 2017.

FAOSTAT, Statistics Division. Food and Agriculture Organization of United Nations, 2019. <https://www.fao.org/statistics/en/>. Acesso: 23 de Agosto de 2022.

FARIA, Fernando de Oliveira; VERCELHEZE, Ana Elisa Stefani; MALI, Suzana. Propriedades físicas de filmes biodegradáveis à base de amido de mandioca, álcool polivinílico e montmorilonita. **Química Nova**, v. 35, n. 3, p. 487-492, 2012.

FREITAS, Victor. O mundo colorido das antocianinas. **Revista de Ciência Elementar**, v. 7, n. 2, 2019.

GUO, Zonglin; ZUO, Huixin; LING, Han. YU, Qunli; GOU, Qiaomin; YANG, Lihua. A novel colorimetric indicator film based on watermelon peel pectin and anthocyanins from purple cabbage for monitoring mutton freshness. **Food Chemistry**, v. 383, p. 131915, 2022.

GHAANI, Masoud; COZZOLINO, Carlo A; CASTELLI, Giulia; FARRIS, Stefano. An overview of the intelligent packaging technologies in the food sector. **Trends in Food Science & Technology**, v. 51, p. 1-11, 2016.

HE, Yunxia; LU, Lun; LIN, Yanyun; LI, Ruyi; YUAN, Yuan; LU, Xuli; ZOU, Ying; ZHOU, Wei; ZHOU, Wang; LI, Jihua. Intelligent pH-sensing film based on polyvinyl alcohol/cellulose nanocrystal with purple cabbage anthocyanins for visually monitoring shrimp freshness. **International Journal of Biological Macromolecules**, 2022.

JIANG, Guangyang; HOU, Xiaoyan; ZENG, Xuedan; ZHANG Can; WU, Hejun; SHEN, Guanghui; LI, Shanshan; LUO, Qingying; LI, Meiliang; LIU, Xingyan; CHEN, Anju; WANG, Zhangying; ZHANG, Zhinging. Preparation and characterization of indicator films from carboxymethyl-cellulose/starch and purple sweet potato (*Ipomoea batatas* (L.) lam) anthocyanins for monitoring fish freshness. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 143, p. 359-372, 2020.

KALPANA, S; PRIYADARSHINI, S.R.; LEENA, M. Maria; MOSES, J.A; ANANDHARAMAKRISHNAN. C. Intelligent packaging: Trends and applications in food systems. **Trends in Food Science & Technology**, v. 93, p. 145-157, 2019.

KARIMI, Abouzar; KAZEMI, Milad; AMIRI SAMANI, Sara; SIMAL-GANDARA. Bioactive compounds from by-products of eggplant: Functional properties, potential applications and advances in valorization methods. **Trends in Food Science & Technology**, v. 112, p. 518-531, 2021.

KHOO, Hock Eng et al. Anthocyanidins and anthocyanins: Colored pigments as food, pharmaceutical ingredients, and the potential health benefits. **Food & nutrition research**, v. 61, n. 1, p. 1361779, 2017.

LI, Chenchen; YUN, Dawei; WANG, Zeyu; XU, Fengfeng; TANG, Chao; LIU, Jun. Development of Shrimp Freshness Indicating Films by Embedding Anthocyanins-Rich *Rhododendron simsii* Flower Extract in Locust Bean Gum/Polyvinyl Alcohol Matrix. **Materials**, v. 15, n. 21, p. 7557, 2022.

LIU, Danfei; CUI, Zijie; SHANG, Mi; ZHONG, Yunfei. A colorimetric film based on polyvinyl alcohol/sodium carboxymethyl cellulose incorporated with red cabbage anthocyanin for monitoring pork freshness. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 28, p. 100641, 2021.

LIN, Xueqi; LI, Ning; XIAO, Qiao; GUO, Yaping; WEI, Jie; JIAO, Tianhui; CHEN, Qingmin; CHEN, Quansheng; CHEN, Xiaomei. Polyvinyl alcohol/starch-based film incorporated with grape skin anthocyanins and metal-organic framework crystals for colorimetric monitoring of pork freshness. **Food Chemistry**, v. 395, p. 133613, 2022.

LÓPEZ-CRUZ, Rafael; SANDOVAL-CONTRERAS, Teresa; IÑIGUEZ-MORENO, Maricarmen. Plant Pigments: Classification, Extraction, and Challenge of Their Application in the Food Industry. **Food and Bioprocess Technology**, p. 1-17, 2023.

MARÇO, Paulo Henrique; POPPI, Ronei Jesus; SCARMINIO, Ieda Spacino. Procedimentos analíticos para identificação de antocianinas presentes em extratos naturais. **Química Nova**, v. 31, p. 1218-1223, 2008.

MAHANTA, Charu Lata; KALITA, Dipankar. Eggplant. In: **Nutritional Composition and Antioxidant Properties of Fruits and Vegetables**. Academic Press, 2020. p. 273-287.

MARKAKIS, Pericles (Ed.). **Anthocyanins as food colors**. Elsevier, 2012.

MAROUELLI, Waldir Aparecido; BRAGA, Marcos Brandão; SILVA, Henoque Ribeiro da; RIBEIRO, Cláudia Silva da Costa. Irrigação na cultura da berinjela. Brasília: **Embrapa Hortaliças**, 2014, 24 p.

MERZ, Barbara; CAPELLO, Cristiane; COELHO, Gabriel; DENISE, Leandro; MORITZ, Esteves; RODRIGUES MONTEIRO, Alcilene; AVALA VALENCIA, Germán. A novel colorimetric indicator film based on chitosan, polyvinyl alcohol and anthocyanins from jambolan (*Syzygium cumini*) fruit for monitoring shrimp freshness. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 153, p. 625-632, 2020.

NARAYAN, M. S; NAIDU, K. Akhilender; RAVISHANKAR, G. A.; SRINIVAS, L; VENKATARAMAN, L.V. Antioxidant effect of anthocyanin on enzymatic and non-enzymatic lipid peroxidation. **Prostaglandins, Leukotrienes and Essential Fatty Acids (PLEFA)**, v. 60, n. 1, p. 1-4, 1999.

NIÑO-MEDINA, GUILLERMO et al. Structure and content of phenolics in eggplant (*Solanum melongena*)-a review. **South African Journal of Botany**, v. 111, p. 161-169, 2017.

NOGUEIRA, Daiane; SPINDOLA MARASCA, Natasha; MACHADO LATORRES, Juliana; VIEIRA COSTA, Alberto; GUIMARÃES MARTINS, Vilasia. Effect of an active biodegradable package made from bean flour and açai seed extract on the quality of olive oil. **Polymer Engineering & Science**, v. 62, n. 4, p. 1070-1080, 2022.

OLADZADABBASABADI, Nazila; NAFCHI, Abdorreza Mohammadi; GHASEMLOU, Mehran; ARIFFIN, Fazilah; SINGH, Zora; AL-HASSAN, A.A. Natural anthocyanins: Sources, extraction, characterization, and suitability for smart packaging. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 33, p. 100872, 2022.

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

PIETTA, Pier-Giorgio. Flavonoids as antioxidants. **Journal of natural products**, v. 63, n. 7, p. 1035-1042, 2000.

QUINA, Frank H. Antocianinas: A (Foto)Química das Cores de Frutas e Flores. 29º Reunião Anual. **Sociedade Brasileira de Química**, 2016.

RAJAM, Manchikatla V.; KUMAR, S. V. Eggplant. In: **Transgenic Crops IV**. Springer, Berlin, Heidelberg, 2007. p. 201-219.

RIBEIRO, C. S. da C.; BRUNE, S.; REIFSCHNEIDER, F. J. B. ed. Instruções Técnicas da Embrapa Hortaliças, Cultivo da Berinjela (*solanum melongena* L.), Versão Eletrônica. Dez/1998. < <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/765608/cultivo-da-berinjela-solanum-melongena-l>>. Acesso em Julho de 2023, 2 p.

RODRIGUEZ-AMAYA, Delia B. Update on natural food pigments-A mini-review on carotenoids, anthocyanins, and betalains. **Food Research International**, v. 124, p. 200-205, 2019.

SANTOS, Luan Gustavo; ALVES SILVA, Gisele Fernanda; MARQUES GOMES, Bruno; MARTINS, Vilásia Guimarães. A novel sodium alginate active films functionalized with purple onion peel extract (*Allium cepa*). **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 35, p. 102096, 2021.

SARANTOPOULOS, Claire; COFCEWICZ, Luíza Sartori. Embalagens inteligentes para alimentos perecíveis. Instituto de Tecnologia de Alimentos, CETEA, v.27, 2015. Disponível em: <[http://www.ital.agricultura.sp.gov.br/arquivos/cetea/informativo/v27n3/artigos/v27n3\\_artigo2.pdf](http://www.ital.agricultura.sp.gov.br/arquivos/cetea/informativo/v27n3/artigos/v27n3_artigo2.pdf)>. Acesso em: 15-08-2022.

SILVA, Gabriel F. Pantuzza; PEREIRA, Eliana; MELGAR, Bruno; STOJKOVIC, Marina; CALHELHA, Ricardo C.; PEREIRA, Carla; ABREU, Rui M. V; FERREIRA, Isabel C. F. R; BARROS, Lillian. Eggplant fruit (*Solanum melongena* L.) and bio-residues as a source of nutrients, bioactive compounds, and food colorants, using innovative food technologies. **Applied Sciences**, v. 11, n. 1, p. 151, 2020.

SINGH, Sudarshan; NWABOR, Ozioma Forstinus; SYUKRI, Dwi Marlina; VORAVUTHIKUNCHAI, Supayang Pivawan. Chitosan-poly (vinyl alcohol) intelligent films fortified with anthocyanins isolated from *Clitoria ternatea* and *Carissa carandas* for monitoring beverage freshness. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 182, p. 1015-1025, 2021.

SOARES, Nilda de Fátima Ferreira; PIRES, Ana Clarissa dos Santos; CAMILLOTO, Geany Peruch; SILVA, Paula Santiago. Novos desenvolvimentos e aplicações em embalagens de alimentos. **Ceres**, v. 56, n. 4, 2009.

SUDHAMANI, S. R.; PRASAD, M. S.; SANKAR, K. Udaya. DSC and FTIR studies on gellan and polyvinyl alcohol (PVA) blend films. **Food Hydrocolloids**, v. 17, n. 3, p. 245-250, 2003.

TAN, Jiaqi; HAN, Yanmei; HAN, Bo; QI, Xiangmei; CAI, Xu; GE, Shaogin; XUE, Hongkun. Extraction and purification of anthocyanins: A review. **Journal of Agriculture and Food Research**, p. 100306, 2022.

TEIXEIRA, Luciana Nascimento; STRINGHETA, Paulo César; OLIVEIRA, Fabiano Alves de. Comparação de métodos para quantificação de antocianinas. **Revista Ceres**, 2007.



TEYMOURI, Zahra; SHEKARCHIZADEH, Hajar. A colorimetric indicator based on copper nanoparticles for volatile sulfur compounds to monitor fish spoilage in intelligent packaging. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 33, p. 100884, 2022.

THONG, C. C.; TEO, D. C. L.; NG, C. K. Application of polyvinyl alcohol (PVA) in cement-based composite materials: A review of its engineering properties and microstructure behavior. **Construction and Building Materials**, v. 107, p. 172-180, 2016.

TODARO, Aldo; CIMINO, Francesco; RAPISARDA, Paolo; E. CATALANO, Anna; N. BARBAGALLO, Riccardo; SPAGNA, Giovanni. Recovery of anthocyanins from eggplant peel. **Food Chemistry**, v. 114, n. 2, p. 434-439, 2009.

WANG, Jingyu; ZHANG, Min; GAO, Zhongxue; ADHIKARI, Benu. Smart storage technologies applied to fresh foods: A review. **Critical reviews in food science and nutrition**, v. 58, n. 16, p. 2689-2699, 2018.

TOPPINO, Laura; BARCHI, Lorenzo; LO SCALZO, Roberto; PALAZZOLO, Eristanna; FRANCESE, Gianluca; FIBIANI, Marta; D'ALESSANDRO, Antonietta; PAPA, Vicenza; A. Laudicina, Vito; SABATINO, Leo; PULCINI, Laura; DE CHÁ, Sala; ACCIRRI, Nazzareno; PORTIS, Ezio; LANTERI, Sérgio; MENNELLA, Giuseppe; ROTINO, Giuseppe Leonardo. Mapping quantitative trait loci affecting biochemical and morphological fruit properties in eggplant (*Solanum melongena* L.). **Frontiers in plant science**, v. 7, p. 256, 2016.

YOU, Shuhan; ZHANG, Xiaoyun; WANG, Yilin; JIN, Yaobo; WEI, Manman; WANG, Xiudan. Development of highly stable color indicator films based on  $\kappa$ -carrageenan, silver nanoparticle and red grape skin anthocyanin for marine fish freshness assessment. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 216, p. 655-669, 2022.

YUE, Xiao-feng; SI-SI, Jing; XIAO-FAN, Ni; KE-KUN, Zhang; YU-LIN, Fang; ZHEN-WEN, Zhang; YAN-LUN, Ju. Anthocyanin and phenolic acids contents influence the color stability and antioxidant capacity of wine treated with mannoprotein. **Frontiers in Nutrition**, v. 8, p. 691784, 2021.

ZENG, Ping; CHEN, Xiong; QIN, Ya-Ru; ZHANG, Ye-Hui; WANG, Xu-Ping; WANG, Jing-Yu; NING, Zheng-Xiang; RUAN, Qi-jun; ZHANG, You-Sheng. Preparation and characterization of a novel colorimetric indicator film based on gelatin/polyvinyl alcohol incorporating mulberry anthocyanin extracts for monitoring fish freshness. **Food Research International**, v. 126, p. 108604, 2019.

ZUO, Jinsong; FENG, Jinxia; GAMEIRO, Marcelo Gonçalves; TIAN, Yaling; LIANG, Jing; WANG, Yingying; DING, Jianhua; HE, Quanguo. RFID-based sensing in smart packaging for food applications: a Review. **Future Foods**, p. 100198, 2022.

WU, Xianli; R. BEECHER, Gary; M. HOLDEN, Joanne; B. HAYTOWITZ, David; E. GEBHARDT, Susan; L. PRIOR, Ronald. Concentrations of anthocyanins in common foods in the United States and estimation of normal consumption. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 54, n. 11, p. 4069-4075, 2006.

WU, Xianli; PRIOR, Ronald L. Identification and characterization of anthocyanins by high-performance liquid chromatography– electrospray ionization– tandem mass spectrometry in common foods in the United States: Vegetables, nuts, and grains. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 53, n. 8, p. 3101-3113, 2005.

ZHANG, Xiahong; LU, Sisi; CHEN, Xi. A visual pH sensing film using natural dyes from *Bauhinia blakeana* Dunn. **Sensors and actuators B: Chemical**, v. 198, p. 268-273, 2014.

ZHAO, Mengna; NUERJANG, Maheshati; BAI, Xue; FENG, Jia; KONG, Baohua; SUN, Fangda; LI, Ying; XIA, Xiufang. Monitoring dynamic changes in chicken freshness at 4° C and 25° C using pH-sensitive intelligent films based on sodium alginate and purple sweet potato peel extracts. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 216, p. 361-373, 2022.

ZHAO, Yu-Wen; CHU-KUN, Wang; XIAO-YU, Huang; DA-GANG, Hu. Anthocyanin stability and degradation in plants. **Plant Signaling & Behavior**, v. 16, n. 12, p. 1987767, 2021.

ZHENG, Yuewei; LI, Xiaomin; HUANG, Yao; LI, Houbin; CHEN, Lingyun. LIU, Xinghai. Two colorimetric films based on chitin whiskers and sodium alginate/gelatin incorporated with anthocyanins for monitoring food freshness. **Food Hydrocolloids**, v. 127, p. 107517, 2022.

## II – OBJETIVOS GERAIS

### 1. Objetivo Geral

Desenvolver filmes inteligentes à base de polivinil álcool, incorporados com extratos de antocianinas da casca da berinjela (*Solanum melongena L.*), para monitoramento por transição de cor da qualidade de peixe.

### 2. Objetivos específicos

- Extrair, em meio acidificado, as antocianinas presentes na casca da berinjela;
- Caracterizar o extrato de antocianinas em função da quantidade de antocianinas, da atividade antioxidante e do comportamento cromático em diferentes valores de pH;
- Elaborar filmes inteligentes à base de PVA, adicionados de diferentes concentrações do extrato de antocianinas da casca de berinjela;
- Caracterizar as propriedades dos filmes (estruturais, de permeabilidade ao vapor de água, espessura, umidade, solubilidade, mecânicas, biodegradabilidade e ópticas);
- Estudar o comportamento cromático dos filmes expostos a diferentes condições de mudança de pH;
- Estudar a estabilidade dos filmes *in vitro*.

### III – CAPÍTULO I – AVALIAÇÃO DA VARIAÇÃO DE COR EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE PH E CAPACIDADE DE CAPTURA DE RADICAL LIVRE DE EXTRATOS DE ANTOCIANINAS OBTIDOS DA CASCA DE BERINJELA (*Solanum melongena L.*)

Neste capítulo apresenta-se o esboço do artigo a ser submetido para a Revista “Food and Bioprocess Technology” An Internation Journal. ISSN 1935-5130.

#### RESUMO

As antocianinas são pigmentos heteropolares que podem exibir diferentes cores a depender da estrutura molecular desse composto e do pH do meio. Além da mudança de cor, as antocianinas apresentam atividade antioxidante comprovada. Essas características dependem da fonte vegetal empregada e por isso aumentam o interesse em investigar diversas fontes da matéria-prima e sua aplicação. Nesse contexto, o objetivo dessa pesquisa foi estudar o comportamento dos extratos de antocianinas, obtidos a partir da casca da berinjela (*Solanum melongena L.*), por extração em meio acidificado. As antocianinas foram quantificadas com base na lei de Lambert-Beer, e testadas quanto ao seu potencial antioxidante utilizando o método de DPPH. Também foram avaliados o comportamento cromático dos extratos de antocianinas quando submetidos a diferentes soluções tampões (pH 3 à 10), utilizando técnica espectrofotométrica (UV-Vis) e colorimétrica, por uso de aplicativo (Color Lab versão 1.2, 2017) disponível para sistema operacional Android (PLAY STORE). Os extratos apresentaram diferentes tonalidades (cor variando do vermelho ao amarelo), as concentrações de antocianinas dos extratos variou entre 17,14 a 6,71 mg/100 g e a capacidade antioxidante entre 0,32 a 0,80 IAA. Quando expostos a diferentes condições de pH, os extratos variaram do vermelho ao amarelo, com picos de absorção máxima em (528 e 521 nm). Observou-se que os extratos obtidos apresentaram capacidade antioxidante sequestradora do radical livre e também variação de cores a depender do pH. Estes resultados demonstram a possibilidade de aplicação desses extratos para diferentes fins na área de alimentos.

**Palavras-Chave:** Antocianidinas; cátion flavílium; pigmento natural; modificações colorimétricas.

## ABSTRACT

Anthocyanins are heteropolar pigments that can exhibit different colors depending on the compound's molecular structure and the medium's pH. In addition to the color change, anthocyanins have proven antioxidant activity. These characteristics depend on the plant source used, increasing interest in investigating various sources of raw material and their applications. This research aimed to study the behavior of anthocyanin extracts obtained from eggplant peel (*Solanum melongena* L.) through extraction in an acidified medium. Anthocyanins were quantified based on the Lambert-Beer law and tested for their antioxidant potential using the DPPH method. The chromatic behavior of the anthocyanin extracts was also evaluated when subjected to different buffer solutions (pH 3 to 10) using spectrophotometric (UV-Vis) and colorimetric techniques, employing the Color Lab version 1.2, 2017 app available for the Android operating system (PLAY STORE). The extracts exhibited different shades (red to yellow), with anthocyanin concentrations ranging from 17.14 to 6.71 mg/100 g and antioxidant capacity between 0.32 to 0.80 AAI. When exposed to different pH conditions, the extracts varied from red to yellow, with maximum absorption peaks at 528 and 521 nm. It was observed that the obtained extracts demonstrated free radical scavenging antioxidant capacity and also color variation depending on the pH. These results demonstrate the potential application of these extracts for various purposes in the food industry.

**Keywords:** Anthocyanidins; flavilium cations; natural pigment; colorimetric modifications.

## 1. INTRODUÇÃO

As antocianinas são pigmentos orgânicos, pertencente ao grupo dos flavonóides, solúveis em água, que geralmente são encontradas em flores, frutos, vegetais, sementes, e folhas de uma variedade de espécie de plantas. Possuem coloração roxa, violeta, magenta, vermelha e laranja, cuja principal característica está interligada ao seu poder antioxidante (Boranbayeva, Karadeniz & Yilmaz, 2014; De Paula, Heemann & Heemann, 2019; Damodaran & Parkin, 2018; Sui, Yap & Zhou., 2015; Stoll et al., 2016; Tan et al., 2022). As variações de cores das antocianinas em meio aquoso estão relacionadas com os diferentes grupos H, OH e OCH<sub>3</sub> associados à estrutura básica da antocianina, que personificam os vários tipos de pigmentos (Delgado-Vargas, Jiménez & Paredes-López, 2000).

As antocianinas podem ser extraídas por meio do solvente universal (água) ou por compostos orgânicos como, acetona, etanol, metanol e álcool. A extração utilizando solventes orgânicos costuma ser mais eficiente, porém, podem apresentar níveis elevados de toxicidade, sendo restrito sua utilização para fins alimentícios (Topino et al., 2016; Zhao et al., 2020; Merz et al., 2020). A utilização da água no processo de extração do pigmento é a mais indicada por não ser tóxica, sendo ambientalmente amigável (Khoo et al., 2017). Segundo Harbone e Williams (2000), a utilização de etanol e água em uma proporção 7:3 se equivale na eficiência da extração realizada por metanol. Além disso, os extratos de antocianinas obtidos por meio de misturas hidroalcoólicas podem ser aplicados em diversas áreas sem representar riscos à saúde humana, principalmente em produtos alimentícios e farmacêuticos. Desse modo, a extração hidroalcoólica será utilizada neste estudo.

A berinjela é um fruto pertencente ao grupo *Solanaceae*, e se destaca entre os frutos de coloração escura por ser rica em açúcares livres, compostos fenólicos, flavonoides, ácidos orgânicos e ácidos graxos insaturados (Condurache et al., 2019; Silva et al., 2020). Boa parte do seu potencial antioxidante se deve a presença nasunina que é uma antocianina encontra na casca (Mahanta & Kalita, 2020). Diversos autores, em seus estudos, puderam identificar uma variedade de compostos ativos na casca da berinjela, porém, a delfinidina-3-rutinosídeo foi destacada como a principal antocianina presente na casca (Agregán et al., 2021; Condurache et al., 2021; Niño-Medina et al., 2017; Todaro et al., 2009; Wu & Prior, 2005; Toppino et al., 2016; Karimi et al., 2021). Nesse contexto, a berinjela por ser de baixo custo comercial, a casca surge como alternativa natural de antocianinas para aplicação como pigmentos naturais na matriz alimentícia (Karimi et al., 2021), como indicadores colorimétricos e para a fabricação de embalagens ativas (Yong et al., 2019).

Neste trabalho, o objetivo foi extrair as antocianina da casca de berinjelas e estudar a modificação de cor em diferentes soluções tampões (pH variando do 3 ao 10) e seu potencial antioxidante para aplicar os extratos no desenvolvimento de embalagens inteligentes para alimentos.

## **2. MATERIAL E MÉTODOS**

Berinjelas (*Solanum melongena L.*) foram adquiridas na feira livre da cidade de Itapetinga, Bahia, Brasil, transportadas para o Laboratório de Frutas e Hortaliças, e armazenadas sob refrigeração ( $4 \pm 2$  °C), por 24 horas. Os vegetais foram obtidas em três épocas diferentes, novembro e dezembro de 2022 e janeiro de 2023, gerando respectivamente 1° Extrato, 2° Extrato e 3° Extrato.

### **2.1. Extração das antocianinas em meio acidificado**

A extração das antocianinas da casca da berinjela baseou-se no método proposto por Pereira Jr, De Arruda e Stefani (2015), com adaptações. O solvente extrator utilizado foi uma mistura de álcool etílico 70% SYNTH P.A.-A.C.S. (P.M. 46,07 g) e água destilada, em proporção de 7:3 (v/v), cujo pH da solução foi ajustado para valor igual a 2,0 com ácido clorídrico (HCL) REATEC P.A.-A.C.S. (P.M. 36,46 g;  $1,4 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Para a extração, foram utilizados 250 g da casca da berinjela in natura em 1000 mL do solvente extrator, onde permaneceu por duas horas. Após esse processo, a solução foi filtrada utilizando um Filtro de Membrana Whatman™ Nylon, com 25mm de diâmetro e poro de 0,22mm. Posteriormente, o extrato elaborado foi acondicionado em um frasco âmbar e armazenado em geladeira a ( $4 \pm 2$  °C), por dois dias.

### **2.2. Determinação da concentração e do teor de antocianina totais (AT) no extrato**

A concentração de antocianinas nas cascas da berinjela foi determinada por método espectrofotométrico com base na Lei de Lambert-Beer. Os extratos diluídos foram adicionados em cubeta de quartzo com 1 cm de caminho ótico, e seu espectro de absorção óptica foi avaliado por meio de leitura em espectrofotômetro UV-Vis (modelo UV 1800, Shimadzu, Japão) a um comprimento de onda de 535 nm. A absorvidade molar ( $\epsilon$ ) utilizada na equação foi o valor médio do coeficiente de extinção com base na literatura (Francis & Markakis, 1989). O teor

total de antocianinas foi expresso em mg de antocianinas/100 g de casca de berinjela e calculado utilizando as Equações 1, 2 e 3.

$$A = \epsilon b x C \quad (\text{Eq. 1})$$

Sendo:

- $A = \text{Abs } \lambda \text{ max}$
- $\epsilon = 98,2 \text{ mol/L}^{-1}$  (valor médio do coeficiente de absorvidade molar das antocianinas em solução de etanol/HCl, 99:1, v/v)
- $C = \text{concentração mol.L}^{-1}$
- $b = \text{espessura da cubeta em cm}$

$$m = M x P M x V \quad (\text{Eq. 2})$$

Sendo:

- $M = \text{Concentração molar de antocianina presente no extrato}$
- $PM = \text{massa molar da antocianina principal no estudo (delfinidina 303,24 g/ mol)}$
- $V = \text{Volume do extrato em L}$

Transformando a massa de antocianina encontrada no extrato em mg por gramas.

$$AT \left( \frac{mg}{100g} \right) = \frac{m^{antocianinas}}{m^{amostra}} x 1000 \quad (\text{Eq. 3})$$

Sendo:

- $m^{antocianinas} = \text{Massa de antocianina presente no extrato}$
- $m^{amostra} = \text{Massa da amostra utilizada para extração}$
- $1000 = \text{Conversão de grama para mg}$

### 2.2.1. Capacidade antioxidante pelo método de DPPH

Para avaliar a capacidade antioxidante do extrato de casca de berinjela, foi utilizado o método de 1,1-difenil-2-picrilhidrazil (DPPH), de acordo com a técnica proposta por Brand-Willians, Cuvelier e Berset (1995), na qual o DPPH é reduzido e seu radical é absorvido por antioxidantes, minimizando, assim, o pico de absorbância observada em um comprimento de



onda de 515 nm. As amostras do extrato foram diluídas com metanol (P.M. 32, 04 g) Sigma Aldrich em quatro concentrações diferentes (0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 mg.mL<sup>-1</sup>). Para a realização do procedimento, alíquotas de 0,1 mL de cada concentração do extrato diluído foram adicionadas de 3,9 mL do reagente 1,1-difenil-2-picrilhidrazil (DPPH; P.M. 394,32 g) preparado com metanol, sendo posteriormente acondicionadas na ausência de luz por 30 minutos. Após esse repouso, as substâncias foram submetidas a leitura no espectrofotômetro (Shimadzu, Japão, modelo AY220) em 515 nm, e o gráfico para a obtenção da curva de calibração foi plotado. A Tabela 1 expressa as equações da reta obtida para cada extrato. O álcool metílico foi utilizado como o “branco” para a calibração do equipamento.

Com base nas leituras das absorvâncias das amostras e curva de calibração o cálculo para a Concentração Efetiva 50 (CE<sub>50</sub>) foi realizado, no qual corresponde à quantidade de amostra necessária para absorver em 50% o radical DPPH. Os resultados do percentual de inibição foram determinados por meio da Equação 4 e expresso em µg. mL<sup>-1</sup>.

$$(\%) = \frac{Abs^{controle} - Abs^{amostra}}{Abs^{controle}} \times 100 \quad (\text{Eq. 4})$$

Sendo:

- Abs<sup>controle</sup> = a leitura das absorvâncias da solução de DPPH puro
- Abs<sup>amostra</sup> = a leitura registrada de cada amostra após a aplicação do método DPPH

Para o cálculo do Índice de Atividade Antioxidante (IAA), foi utilizado a metodologia proposta por Scherer e Godoy (2009) conforme a Equação 5.

$$IAA = \frac{\text{Concentração final do DPPH } (\mu\text{g.mL}^{-1})}{IC_{50}} \quad (\text{Eq. 5})$$

A Tabela 1 apresenta as equações da reta obtidas para cada extrato.

**Tabela 1** – Modelos de regressão linear para avaliação da atividade antioxidante pelo método DPPH.

Amostra	Equação	R <sup>2</sup>
1° Extrato	y = -0,000087x + 0,5981	1,00
2° Extrato	y = -0,000128x + 0,4913	0,99
3° Extrato	y = -0,0001x + 0,6178	0,99

### 2.2.2. Avaliação do comportamento do extrato de antocianina da casca de berinjela em função da variação do pH

O comportamento cromático do extrato da casca de berinjela foi avaliado em meios tamponantes com diferentes valores de pH, conforme técnica descrita por Liu et al. (2020). Os extratos de antocianinas foram adicionados de soluções tampões (pH 3-10), na proporção de 1:1, e colocadas em repouso por 30 minutos. Posteriormente, as absorvâncias das soluções foram determinadas utilizando um espectrofotômetro UV-vis (modelo UV 1800, Shimadzu, Japão), em faixa espectral de 400 a 700 nm.

A análise colorimétrica dos extratos foi realizada utilizando a metodologia proposta por Cerutti et al. (2018), com modificações. As cores das amostras foram avaliadas (três repetições em três diferentes regiões dos extratos) por meio de registros fotográficos utilizando um smartphone (Samsung® Galaxy S20-FE, processador Qualcomm Snapdragon 865 Octa-Core, 128GB, câmera traseira lente tripla com resolução ultra-angular, ultragrande-angular e teleobjetiva), cujo as coordenadas CIELAB ( $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ ) e a representação esquemática do sistema de cores foram determinadas pelo aplicativo colorimétrico (Color Lab versão 1.2, 2017) disponível para sistema operacional Android (PLAY STORE).

As imagens foram capturadas pela manhã, em um ambiente climatizado ( $25 \pm 2$  °C), e iluminado com 9 lâmpadas tubular fluorescente LED branca (OsRAM T8 18w 6500K) com o foco de luz a uma distância de 80 cm dos extratos, tendo como plano de fundo uma folha sulfite branca tamanho A4. Os extratos foram posicionados a 10 cm da lente da câmera do smartphone para foco da imagem e determinação dos atributos colorimétricos.

A análise colorimétrica dos extratos foi verificada pela determinação das coordenadas estabelecidas no CIELAB (Zanela et al., 2015), nas quais:

- $a^*$  = Coordenada colorimétrica que varia do eixo + (vermelho) ao - (verde)
- $b^*$  = Coordenada colorimétrica que varia do eixo + (amarelo) ao - (azul)
- $L^*$  = Luminosidade

Com os dados da escala CIELAB a diferença total de cor ( $\Delta E$ ) foi calculada. As coordenadas colorimétricas  $L_0^*$ ,  $a_0^*$  e  $b_0^*$  referente às características colorimétricas dos filmes no tempo zero, foram consideradas como referência para cálculo do  $\Delta E$  em função dos valores das coordenadas colorimétricas dos extratos após exposição ao ambiente tamponado com diferentes níveis de pH (Equação 6).

$$\Delta E^* = \sqrt{[(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]} \quad (\text{Eq. 6})$$

Em que:

- $\Delta E^* = (L^* - L^*0)$
- $\Delta a^* = (a^* - a^*0)$
- $\Delta b^* = (b^* - b^*0)$

### 2.3. Análise estatística

Os dados dos extratos (atividade antioxidante, concentração de antocianinas e comportamento cromático) foram avaliados qualitativamente e por Análise de variância (ANOVA), seguida pelo teste de Tukey, ao nível de 5% significância ( $p < 0,05$ ). As análises estatísticas foram realizadas utilizando o SAS<sup>®</sup> Software University (SAS Institute Inc., Carolina do Norte, Car, EUA) e os gráficos plotados no OriginPro 2018 (OriginLab Corporation., Northampton, Massachusetts, EUA) e no Sigmaplot 14.5 (OSB, Software LTA, Av. Paulista, Bela Vista, SP, BR). As análises foram realizadas em triplicata, sendo cada safra de berinjela considerada uma repetição.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Extratos de antocianina da casca da berinjela

3.1.1. Determinação da concentração e do teor de antocianina totais (AT) no extrato de antocianina da casca de berinjela

O teor total de antocianinas presentes no extrato hidroalcoólico de casca de berinjela foi verificado utilizando a Lei de Lambert-Beer. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 2, onde pode-se observar variações nas concentrações do teor de antocianinas a depender das safras das berinjelas utilizadas no experimento. A concentração total de antocianinas do 1<sup>o</sup> e 2<sup>o</sup> extrato foram 10,04 e 17,14 mg/100 g de casca de berinjela, respectivamente, cujos resultados são superiores aos obtidos por Bilgiç, Söğüte e Seydim (2019) que foi de 8,7 mg/100 g quando utilizado água como solvente extrator. Entretanto, ao analisar o 3<sup>o</sup> extrato, foi possível observar resultados de antocianinas inferiores ao estudo citado anteriormente, sendo este de 6,71 mg/100 g de casca de berinjela.

**Tabela 2** - Teor de antocianinas totais extraídas da casca de berinjela de diferentes épocas do ano utilizando solvente hidroalcólico.

<b>Extrato</b>	<b>Concentração de antocianinas totais em mol/L<sup>-1</sup></b>	<b>Concentração de antocianinas totais (mg/100 g de casca de berinjela)</b>
1° Extrato	0,008 ± 0,0007	10,04 ± 0,37
2° Extrato	0,0142 ± 0,0001	17,14 ± 0,23
3° Extrato	0,0042 ± 0,00	6,71 ± 2,80

\* Cada valor representa a média ± desvio padrão.

A concentração de antocianinas demonstra a qualidade do fruto em termos de desenvolvimento, demonstrando por meio dos teores a quantidade dos componentes fenólicos no extrato obtido. As diferenças nas quantidades das antocianinas entre os extratos hidroalcólicos obtidos a partir da casca de berinjela podem estar associadas a diversos fatores, podendo esses estar relacionados com as diferenças climáticas, solo, crescimento, cultivos, amadurecimento do fruto, e as formas de exposição do produto. As diferentes épocas de obtenção das berinjelas para a produção do extrato de antocianina foram determinantes na composição fenólica do fruto. O 1° extrato foi obtido no mês de novembro na primavera, enquanto o 2° e o 3° extratos foram obtidos em dezembro e janeiro, no verão. Segundo Ribeiro, Brune e Reifschneider (1998), o clima tropical e subtropical, juntamente com temperatura ambiente (média de 25 °C) e umidade relativa do ar de 80%, é o mais indicado para o desenvolvimento da berinjela. Nessa perspectiva, o 2° e 3° extratos deveriam ter maior concentração de antocianina. Entretanto, o 3° extrato foi o que apresentou menores níveis de antocianinas, podendo sua composição fenólica ter sido afetada pelas diferentes formas de plantação, colheita antes do tempo, baixa umidade do solo, falta de irrigação e excesso de luminosidade (Bilibio et al., 2010).

Embora não avaliado neste estudo, sabe-se que os solventes utilizados na extração das antocianinas também interferem na concentração do pigmento extraído. As antocianinas podem ser extraídas por meio do solvente universal (água) ou por compostos orgânicos como, acetona, etanol, metanol e álcool. A extração por solventes orgânicos costuma ser mais eficiente, porém, podem apresentar níveis elevados de toxicidade. A Resolução de Diretoria Colegiada – RDC Nº 466, de 10 de fevereiro de 2021 resalta que o metanol para uso na produção de alimentos e ingredientes na função de solventes de extração e processamento não deve exceder o limite máximo de resíduo de 10 mg/kg. Desta forma, a extração hidroalcólica é mais indicada quando

pretende-se aplicar o extrato na área de alimentos por não ser tóxica e também ambientalmente amigável (Khoo et al., 2017).

### 3.1.2. Capacidade antioxidante determinada pelo método de DPPH

Os resultados da capacidade de redução do DPPH pelos compostos fenólicos do extrato da casca de berinjela, principalmente pelas antocianinas, foram expressos em função da concentração inicial do radical DPPH ( $CE_{50}$ ) e do índice de atividade antioxidante (IAA), sendo expostos na Tabela 3. O 2º Extrato (colhido em dezembro) foi o que teve melhor potencial antioxidante e melhor redução do radical livre DPPH.

**Tabela 3** - Valores da capacidade inibitória do radical 1,1-difenil-2-picrilhidrazil (DPPH) e do índice de atividade antioxidante dos compostos fenólicos do extrato de casca de berinjela.

Amostra	DPPH $CE_{50}$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )	IAA
1º Extrato	3012,77 $\pm$ 2,80	0,32
2º Extrato	1190, 10 $\pm$ 1,016	0,80
3º Extrato	2883,00 $\pm$ 1,83	0,33

\*Os valores médios do  $CE_{50}$  e do IAA foram obtidos a partir dos resultados da triplicata de quatro concentrações diferentes de extratos (0,5; 1,0; 1,5 e 2,0  $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ). Cada valor da coluna do DPPH  $CE_{50}$  representa a média  $\pm$  desvio padrão.

Amostra que consegue absorver maior quantidade de DPPH podem apresentar menor atividade sequestrante e maior atividade antioxidante (Brand-Willians, Cuvelier & Berset, 1995). De acordo com as considerações levantadas por Scherer e Godoy (2009), quando o IAA apresentar valores abaixo de 0,5, a atividade antioxidante é considerada fraca, entre 0,5 e 1,0, moderada, entre 1,0 e 2,0 forte, e muito forte quando a atividade antioxidante estiver acima de 2,0.

A colheita da berinjela em diferentes meses, e as diferenças das condições, como, solo, clima, entre outros, pode ser um dos fatores para que o IAA dos extratos apresentasse valores diferentes conforme já discutido no tópico 3.1.1. A atividade antioxidante em 0,80 do 2º extrato foi considerada moderada, enquanto os extratos 1 e 3, com em 0,32 e 0,33, respectivamente, foram considerados fracos. A fraca atividade antioxidante interfere na utilização dos extratos como composto antioxidante, pois, este não seria suficiente para inibir os radicais livres responsável pela oxidação dos alimentos. A maior atividade antioxidante do segundo extrato pode estar associada a um estágio de maturação do fruto com maior concentração de

antocianinas. Portanto, escolher as condições ideais de cultivo pode ser crucial para obter extratos de berinjela com elevado potencial antioxidante.

A atividade antioxidante dos extratos da casca de berinjela variou de 1190,10 a 3012,77  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ , cujo resultado foi inferior aos encontrados por Boulekbache-Makhlouf et al. (2013), que foi de 3090 a 4050  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ . A explicação para essa diferença deve-se ao tipo de solvente extrator utilizado, sendo que neste trabalho foi utilizada solução hidroalcoólica acidificada, enquanto Boulekbache-Makhlouf et al. (2023) utilizaram uma mistura de metanol, etanol e acetona. A adição de água na extração diminuiu os rendimentos antioxidantes do extrato, mas possibilita sua aplicação para fins alimentícios devido a baixa toxicidade.

### 3.1.3. Avaliação do comportamento cromático do extrato de antocianina em diferentes valores de pH

Os extratos de antocianinas obtidos a partir da casca de berinjela foram submetidos a meios ácidos e básicos, com o pH variando de 3 ao 10. As avaliações visuais e os espectros de absorção no comprimento de onda visível podem ser observadas na Figura 1.

Em diferentes condições de pH, as antocianinas apresentaram estruturas e colorações distintas. Na Figura 1 (a) e (b), foi possível observar, em pH 3,0, uma coloração rosa claro e avermelhada do extrato, respectivamente, confirmando a presença do cátion flavílio ( $\text{AH}^+$ ) em altas concentrações no extrato obtido a partir da casca de berinjela da safra de dezembro (b) e em menor concentração quando utilizados os resíduos do vegetal da safra de novembro (a). As modificações graduais de cor para o incolor são evidenciadas em decorrência da hidratação do cátion flavílio formando o hemiacetal B.

O aumento do pH da solução afeta o equilíbrio de duas reações distintas sendo estas a hidratação na posição 2 do cátion flavílio e/ou a transferência de prótons e grupos hidroxilas ácidos. Em decorrência desse processo, o pigmento é convertido em pseudobase, base quinoidal, base quinoidal aniônica ou chalcona apresentando compostos de colorações incolores, violetas, azulados ou amarelados (Andrés-Bello et al., 2013; Giusti & Wrolstad, 2001; Março, Poppi & Scarminio, 2008; Freitas, 2019).

Por outro lado, o 3º Extrato (Figura 1 (c)) revelou coloração incolor e amarelada em tons graduais quando submetidos às diferentes soluções tampões (pH 3-10). A coloração incolor observada em pH mais baixo indicou a possível formação do hemiacetal B em decorrência da hidratação do cátion flavílio, enquanto a coloração amarelada em pH mais elevado pode indicar a presença da estrutura cis e trans-chalcona na solução. De acordo com Março, Poppi e Scarminio (2008) e Freitas (2019) a coloração amarelada é decorrente da exposição das

antocianinas em  $\text{pH} > 9,0$ , que em meio extremamente básico favorece a quebra do anel heterocíclico devido ao equilíbrio entre as formas ionizadas de cis-chalconas, podendo ser um processo de cor irreversível ou reversível, a depender do tipo de antocianina.

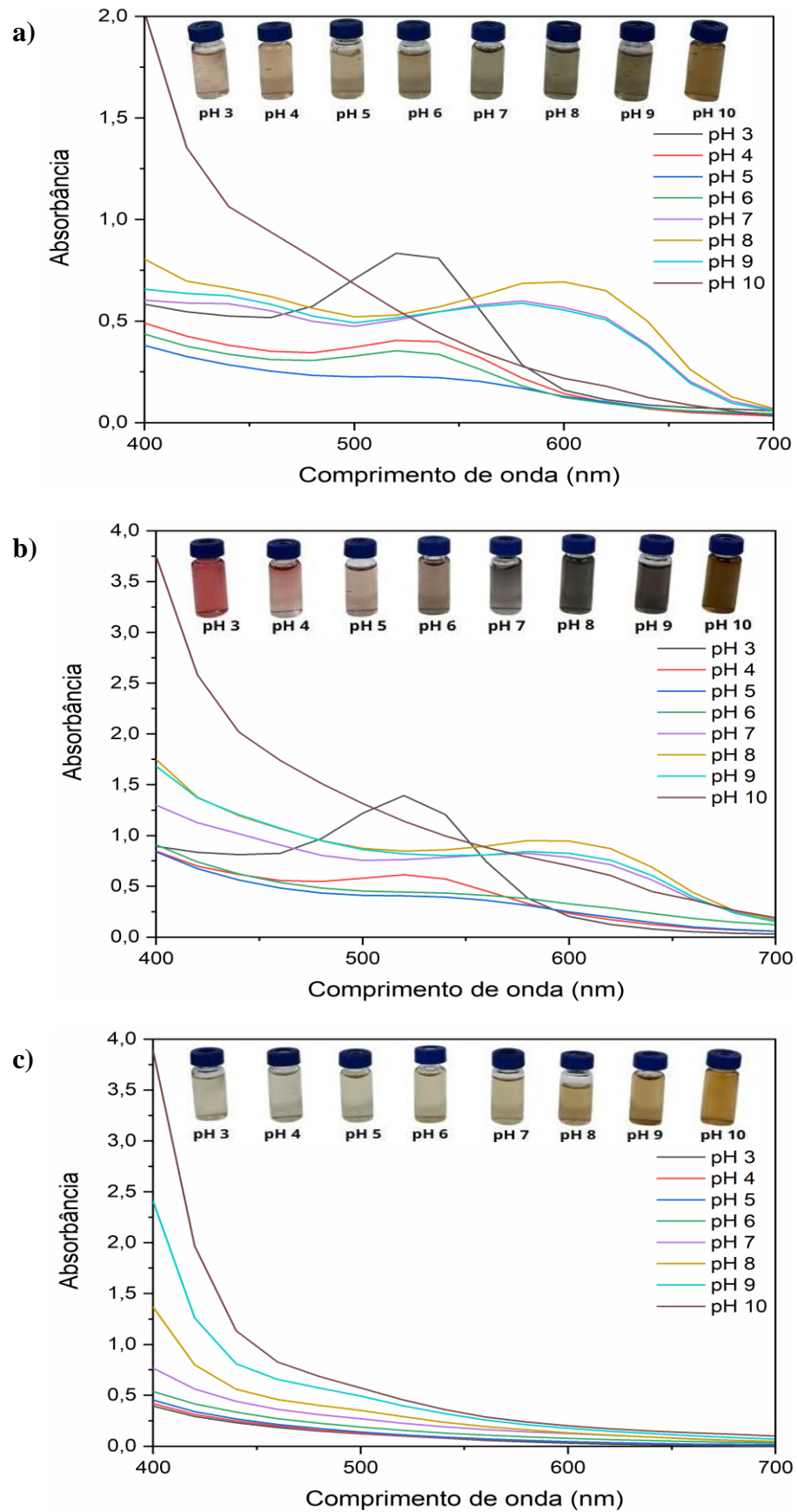
Semelhantes resultados colorimétricos e espectrais foram encontrados no estudo de Liu et al. (2020) para o extrato da casca de romã, cujas colorações amarronzadas/amareladas se tornaram mais intensas em soluções alcalinas. Este resultado sugeriu a ocorrência da oxidação de polifenóis para correspondentes quinonas devido a alta concentração de polifenóis nos extratos e a reação desse composto bioativo exposto ao meio básico e ao ar.

As modificações colorimétricas observadas e previamente discutidas não são suficientes para explicar as mudanças estruturais das antocianinas, que devem ser respaldadas pela observação das alterações e deslocamentos decorrente nos comprimento de onda em função da intensidade de absorção da luz UV em, meios com diferentes pH (Ma, Du & Wang et al., 2018).

Bandas com ponto de absorção máxima foi observado no comprimento de onda em 528 nm e 521 nm para o 1º e 2º extrato, respectivamente, quando exposto em tampão pH 3. Essa banda se deslocou para 600 nm e aumentou de intensidade quando em contato com solução tampão em pH variando entre 7 e 9, cujo comportamento é conhecido por efeito batocrômico, conforme representado pela Figura 1a e 1b. Esse comportamento ocorreu devido à diminuição das ligações duplas conjugadas da antocianina, resultante da quebra da estrutura do cátion flavílio, ocasionando o deslocamento batocrômico e conseqüentemente a perda de coloração (Lee, Rennaker & Wrolstad, 2008).

Contudo, para as análises espectrais do 3º Extrato (Figura 1c), foi possível observar apenas o aumento na intensidade de absorção a 400 nm, indicando a formação de quinona, com variações de tons graduais do incolor ao amarelo. De acordo com Liu et al. (2020), a análise espectral sem efeito batocrômico demonstra a oxidação de polifenóis em quinonas e sua graduação de cor visível em condições extremamente alcalinas. Segundo Damodaran e Parkin (2018), a degradação das antocianinas varia de acordo com a sua estrutura. Basicamente, a estabilidade deste composto é diminuída quando aumenta a hidroxilação. Desse modo, fatores intrínsecos e extrínsecos podem ter influenciado na qualidade da casca dessa berinjela, alterando os compostos fenólicos do extrato.

Segundo Khoo et al. (2017), as modificações estruturais das antocianinas, em soluções aquosas, se devem ao fato das antocianinas serem substâncias heteropolares, cuja variações colorimétricas podem ser observadas a olho nu e confirmadas por meio das coordenadas colorimétricas da escala CIELAB.

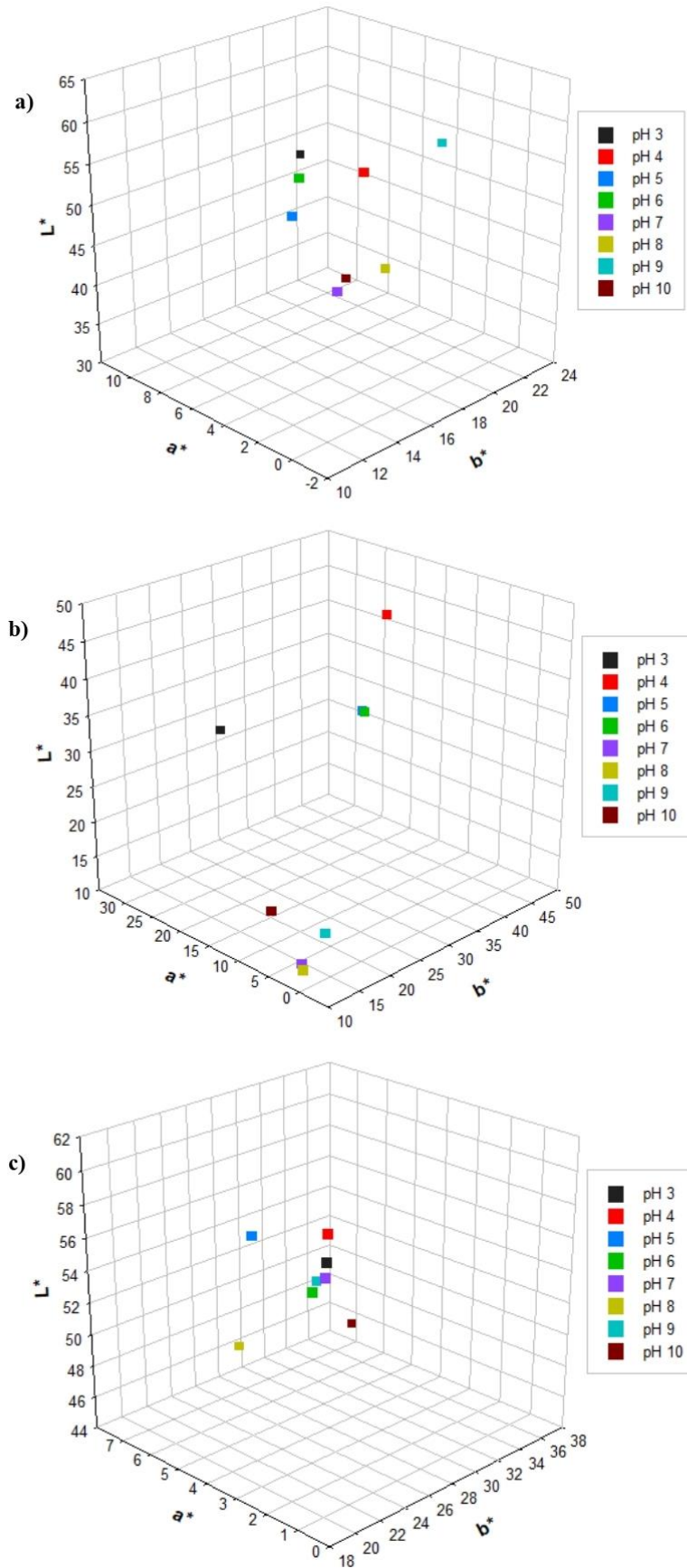


**Figura 1** - Fotografias e espectros no UV-vis dos extratos de antocianinas obtidos a partir da casca da berinjela adquiridos em diferentes épocas do ano (a) 1º (novembro), (b) 2º (dezembro), e (c) 3º (janeiro), expostos à solução tampão em diferentes pH (3-10).



























Os atributos colorimétricos dos extratos produzidos a partir de cascas de berinjelas, provenientes de diferentes safras, foram determinados em função da exposição a soluções tampões com diferentes pH (pH 3 ao 10) (Figura 2a, 2b e 2c e Tabela 4). Em pH mais elevado, os extratos apresentaram coloração mais escuras, corroborando com os resultados da coordenada colorimétrica  $L^*$ , que foi significativamente menor ( $p < 0,05$ ) em pH maior que 7. Quanto à coordenada colorimétrica  $a^*$ , seu valor para o 1º e 2º extrato foi maior do que o 3º extrato, em pH mais baixos. Isso é um indicativo de um menor desenvolvimento da maturação do fruto utilizado na obtenção desse extrato e conseqüentemente menores concentrações de antocianinas. Além disso, os valores para a coordenada  $b^*$  no 1º e 2º extrato tenderam a reduzir na faixa de pH 3-7, e a aumentar na faixa de pH 8-10, enquanto no 3º extrato o valor de  $b^*$  aumentou de forma linear com a elevação do pH. De acordo com Castro et al. (2022), a diminuição das coordenadas  $L^*$  e  $b^*$  juntamente com um aumento do valor de  $a^*$ , seguido por diminuição no 3º extrato revela as diferenças de cor do fruto em relação ao seu desenvolvimento. Dessa forma, obteve-se para o 1º e 2º extratos uma coloração mais avermelhada e incolor quando submetidos em pH com valores mais baixos, e coloração amarelo/marrom quando expostos a pH com valores mais altos, associados a menor concentração do pigmento.

Os valores de  $\Delta E^*$  e as cores representativas obtidos por meio das coordenadas de cor, são apresentados na Tabela 4. Observam-se em todos os valores de pH cores diferentes. Conforme Tassanawat et al. (2007), valores de  $\Delta E^*$  maiores que 5 podem apresentar cores distintas, sendo perceptíveis ao olho humano. No entanto, valores de  $\Delta E^*$  que ultrapassam uma escala acima de 12 pontos podem resultar em espaços de cores absolutamente diferentes, o que demonstrou os resultados obtidos.



**Figura 2** - Espectros tridimensionais da escala CIELab ( $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ ) para extratos de antocianinas obtidos de cascas de berinjela colhidas em diferentes períodos: (a) 1º (novembro), (b) 2º (dezembro) e (c) 3º (janeiro).

**Tabela 4** - Variação das coordenadas colorimétricas L\*, a\* e b\* dos extratos de antocianinas da casca da berinjela de diferentes épocas do ano em função do pH.

Amostra	pH	Coordenada colorimétrica			Cor representativa	
		L	a*	b*		
1° Extrato	3	48,08 ± 2,63 <sup>ab</sup>	11,32 ± 0,53 <sup>a</sup>	21,56 ± 0,85 <sup>ab</sup>		
	4	55,37 ± 7,02 <sup>a</sup>	3,05 ± 0,66 <sup>c</sup>	17,17 ± 2,95 <sup>ab</sup>		
	5	55,88 ± 2,87 <sup>a</sup>	1,52 ± 0,87 <sup>cd</sup>	11,59 ± 0,74 <sup>cd</sup>		
	6	61,31 ± 3,95 <sup>a</sup>	0,56 ± 1,00 <sup>de</sup>	11,06 ± 2,64 <sup>d</sup>		
	7	49,56 ± 0,76 <sup>ab</sup>	-1,02 ± 0,85 <sup>e</sup>	11,54 ± 1,15 <sup>cd</sup>		
	8	45,73 ± 1,63 <sup>ab</sup>	1,26 ± 0,05 <sup>cde</sup>	16,62 ± 0,11 <sup>bc</sup>		
	9	54,98 ± 16,68 <sup>a</sup>	3,29 ± 0,38 <sup>c</sup>	22,25 ± 2,00 <sup>a</sup>		
	10	33,88 ± 8,54 <sup>b</sup>	8,36 ± 1,41 <sup>b</sup>	21,55 ± 2,05 <sup>ab</sup>		
	2° Extrato	3	28,11 ± 6,21 <sup>b</sup>	32,16 ± 4,36 <sup>a</sup>	25,09 ± 6,73 <sup>a</sup>	
		4	43,84 ± 9,04 <sup>a</sup>	18,90 ± 2,64 <sup>b</sup>	16,64 ± 0,64 <sup>b</sup>	
5		34,59 ± 0,69 <sup>ab</sup>	14,18 ± 1,57 <sup>bc</sup>	15,33 ± 1,79 <sup>b</sup>		
6		34,57 ± 2,17 <sup>ab</sup>	13,69 ± 1,43 <sup>bc</sup>	14,47 ± 0,26 <sup>b</sup>		
7		12,25 ± 2,32 <sup>c</sup>	1,87 ± 1,13 <sup>d</sup>	3,90 ± 2,07 <sup>c</sup>		
8		11,76 ± 1,51 <sup>c</sup>	1,25 ± 0,02 <sup>d</sup>	2,75 ± 0,04 <sup>c</sup>		
9		15,35 ± 3,11 <sup>c</sup>	1,31 ± 0,27 <sup>d</sup>	3,45 ± 1,24 <sup>c</sup>		
10		15,14 ± 0,10 <sup>c</sup>	9,76 ± 0,56 <sup>c</sup>	12,55 ± 0,67 <sup>b</sup>		
3° Extrato		3	58,97 ± 7,41 <sup>ab</sup>	0,92 ± 0,43 <sup>d</sup>	20,10 ± 1,97 <sup>cd</sup>	
		4	60,76 ± 4,04 <sup>a</sup>	0,75 ± 0,10 <sup>d</sup>	19,72 ± 0,27 <sup>d</sup>	
	5	58,68 ± 1,13 <sup>ab</sup>	3,38 ± 1,36 <sup>bcd</sup>	20,40 ± 0,94 <sup>cd</sup>		
	6	57,38 ± 1,83 <sup>ab</sup>	1,10 ± 0,44 <sup>d</sup>	19,46 ± 0,94 <sup>d</sup>		
	7	56,25 ± 4,77 <sup>abc</sup>	2,22 ± 1,10 <sup>cd</sup>	23,24 ± 0,45 <sup>bcd</sup>		
	8	48,78 ± 5,39 <sup>bc</sup>	5,86 ± 1,87 <sup>ab</sup>	24,91 ± 4,16 <sup>bc</sup>		
	9	52,60 ± 1,24 <sup>abc</sup>	4,75 ± 0,73 <sup>abc</sup>	28,80 ± 1,38 <sup>b</sup>		
	10	45,71 ± 1,40 <sup>c</sup>	6,81 ± 1,01 <sup>a</sup>	37,03 ± 0,68 <sup>a</sup>		

\*Os valores são expressos como média ± DP. Médias na mesma coluna com letras distintas diferem significativamente entres si, pelo teste de Tukey (p<0,05). \*(L\*) = luminosidade; \*(ΔE) = diferença total de cor\*e \*nd = nada determinado.

As coordenadas colorimétricas determinadas para os extratos da casca de berinjela, obtidos a partir de diferentes safras, corroboram com os resultados de análise visual e espectroscópica. O aumento do valor da coordenada  $a^*$  dos 1º e 2º extratos, em pH 3, reforça a presença do cátion flavílio, enquanto a do valor de  $a^*$  em função do aumento do pH reforça a hidratação de  $AH^+$  e ionização do cátion flavílio ( $pK_a$  ca. 4,5) para formar a base quinoidal neutral A. Acima do pH 9, uma coloração amarelada é gerada em virtude da presença da estrutura cis-chalcona em decorrência da quebra do anel heterocíclico. Comportamentos semelhantes ao apresentado acima do pH 9 foi observado no 3º extrato durante toda faixa de pH (3-10), cujo o menor valor de  $a^*$  em pH mais ácidos, o aumento de  $b^*$  em pH mais básicos, a intensidade da cor amarela e os dados do espectro revelou a instabilidade e uma possível degradação do pigmento decorrente da maturação do fruto utilizado na produção do extrato.

#### 4. CONCLUSÃO

Neste estudo, foram caracterizados três extratos de antocianinas obtidos da casca de berinjela (*Solanum Melongena L.*) em três épocas diferentes, os quais apresentaram entre si variações quanto a concentração de antocianinas, atividade antioxidante e resposta colorimétrica distintas em suas tonalidades quando expostos a diferentes valores de pH. Resultados associados as diferentes fases de desenvolvimento dos frutos utilizados na obtenção desses extratos. Os extratos obtidos nas condições deste estudo mostraram baixa possibilidade de uso para o desenvolvimento de embalagens ativas para alimentos devido à baixa capacidade antioxidante. No entanto, os resultados colorimétricos apontam potencial para aplicação tecnológica destes extratos como indicadores de frescor, principalmente para o desenvolvimento de embalagens inteligentes devido à sensibilidade às mudanças de pH, possibilitando respostas rápidas e simples sobre a qualidade dos alimentos embalados.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Andrés-Bello, A., Barreto-Palacios, V. I. V. I. A. N., García-Segovia, P., Mir-Bel, J., & Martínez-Monzó, J. (2013). Effect of pH on color and texture of food products. *Food Engineering Reviews*, 5, 158-170. <https://doi.org/10.1007/s12393-013-9067-2>
- Bilibio, C., Carvalho, J. A., Martins, M., Rezende, F. C., Freitas, E. A., & Gomes, L. A. (2010). Desenvolvimento vegetativo e produtivo da berinjela submetida a diferentes tensões de água no solo. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 14, 730-735. <https://doi.org/10.1590/S1415-43662010000700007>

- Bilgiç, S., Söğüt, E., & Seydim, A. C. (2019). Chitosan and starch based intelligent films with anthocyanins from eggplant to monitor pH variations. *Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology*, 7, 61-66. <https://doi.org/10.24925/turjaf.v7isp1.61-66.2705>
- Boranbayeva, T., Karadeniz, F., & Yılmaz, E. (2014). Effect of storage on anthocyanin degradation in black mulberry juice and concentrates. *Food and Bioprocess Technology*, 7, 1894-1902. <https://doi.org/10.1007/s11947-014-1296-8>
- Boulekbache-Makhlouf, L., Medouni, L., Medouni-Adrar, S., Arkoub, L., & Madani, K. (2013). Effect of solvents extraction on phenolic content and antioxidant activity of the byproduct of eggplant. *Industrial Crops and Products*, 49, 668-674. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.06.009>
- Brand-Williams, W., Cuvelier, M. E., & Berset, C. L. W. T. (1995). Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *LWT-Food science and Technology*, 28(1), 25-30. [https://doi.org/10.1016/S0023-6438\(95\)80008-5](https://doi.org/10.1016/S0023-6438(95)80008-5)
- CERUTTI, P., Wille, C. L., de Melo, R. C., dos Santos, M., Adams, C. R., & Barichello, E. C. (2018). Uso de smartphones como ferramenta de baixo custo na avaliação de cor em frutos. *Revista da Jornada de Pós-Graduação e Pesquisa-Congrega Urcamp*, 1543-1555.
- Condurache, N. N., Aprodu, I., Crăciunescu, O., Tatia, R., Horincar, G., Barbu, V., ... & Stănciuc, N. (2019). Probing the functionality of bioactives from eggplant peel extracts through extraction and microencapsulation in different polymers and whey protein hydrolysates. *Food and Bioprocess Technology*, 12, 1316-1329. <https://doi.org/10.1007/s11947-019-02302-1>
- De Paula, A. G. P., Heemann, A. C. W., Heemann, R., & de Lima, C. P. (2019). Avaliação da estabilidade das antocianinas do açaí no período de 28 dias em diferentes condições/Evaluation of the stability of the anthocyanins of açaí in the period of 28 days under different conditions. *Brazilian Journal of Health Review*, 2(5), 4811-4823. <https://doi.org/10.34119/bjhrv2n5-078>
- Damodaran, S., & Parkin, K. L. (2018). *Química de alimentos de Fennema*, p 677-748. Artmed editora.
- Delgado-Vargas, F., Jiménez, A. R., & Paredes-López, O. (2000). Natural pigments: carotenoids, anthocyanins, and betalains—characteristics, biosynthesis, processing, and stability. *Critical reviews in food science and nutrition*, 40(3), 173-289. <https://doi.org/10.1080/10408690091189257>
- Francis, F. J., & Markakis, P. C. (1989). Food colorants: anthocyanins. *Critical Reviews in Food Science & Nutrition*, 28(4), 273-314. <https://doi.org/10.1080/10408398909527503>
- Freitas, V. (2019). O mundo colorido das antocianinas. *Revista de Ciência Elementar*, 7(2). <http://doi.org/10.24927/rce2019.017>
- Giusti, M. M., & Wrolstad, R. E. (2001). Characterization and measurement of anthocyanins by UV-visible spectroscopy. *Current protocols in food analytical chemistry*, (1), F1-2. <https://doi.org/10.1002/0471142913.faf0102s00>
- Karimi, A., Kazemi, M., Samani, S. A., & Simal-Gandara, J. (2021). Bioactive compounds from by-products of eggplant: Functional properties, potential applications and advances in

valorization methods. *Trends in Food Science & Technology*, 112, 518-531. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.04.027>

Khoo, H. E., Azlan, A., Tang, S. T., & Lim, S. M. (2017). Anthocyanidins and anthocyanins: Colored pigments as food, pharmaceutical ingredients, and the potential health benefits. *Food & nutrition research*, 61(1), 1361779. <https://doi.org/10.1080/16546628.2017.1361779>

Kühn, S., & Temelli, F. (2017). Recovery of bioactive compounds from cranberry pomace using ternary mixtures of CO<sub>2</sub>+ ethanol+ water. *The Journal of Supercritical Fluids*, 130, 147-155. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.07.028>

Lee, J., Rennaker, C., & Wrolstad, R. E. (2008). Correlation of two anthocyanin quantification methods: HPLC and spectrophotometric methods. *Food chemistry*, 110(3), 782-786. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.03.010>

Liu, Y., Zhang, X., Li, C., Qin, Y., Xiao, L., & Liu, J. (2020). Comparison of the structural, physical and functional properties of κ-carrageenan films incorporated with pomegranate flesh and peel extracts. *International journal of biological macromolecules*, 147, 1076-1088. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.10.075>

López-Cruz, R., Sandoval-Contreras, T., & Iñiguez-Moreno, M. (2023). Plant Pigments: Classification, Extraction, and Challenge of Their Application in the Food Industry. *Food and Bioprocess Technology*, 1-17. <https://doi.org/10.1007/s11947-023-03075-4>

Ma, Q., Du, L., & Wang, L. (2017). Tara gum/polyvinyl alcohol-based colorimetric NH<sub>3</sub> indicator films incorporating curcumin for intelligent packaging. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 244, 759-766. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.01.035>

Mahanta, C. L., & Kalita, D. (2020). Eggplant. In *Nutritional Composition and Antioxidant Properties of Fruits and Vegetables* (pp. 273-287). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812780-3.00016-7>

Março, P. H., Poppi, R. J., & Scarminio, I. S. (2008). Procedimentos analíticos para identificação de antocianinas presentes em extratos naturais. *Química Nova*, 31, 1218-1223. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000500051>

Markakis, P. (Ed.). (2012). *Anthocyanins as food colors*. Elsevier.

Monroy, Y. M., Rodrigues, R. A., Sartoratto, A., & Cabral, F. A. (2016). Influence of ethanol, water, and their mixtures as co-solvents of the supercritical carbon dioxide in the extraction of phenolics from purple corn cob (*Zea mays* L.). *The Journal of Supercritical Fluids*, 118, 11-18. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.07.019>

OLIVEIRA, G. L. D. S. (2015). Determinação da capacidade antioxidante de produtos naturais in vitro pelo método do DPPH•: estudo de revisão. *Revista Brasileira de Plantas Mediciniais*, 17, 36-44. [https://doi.org/10.1590/1983-084X/12\\_165](https://doi.org/10.1590/1983-084X/12_165)

Pereira Jr, V. A., de Arruda, I. N. Q., & Stefani, R. (2015). 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. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2014.05.014>

Ribeiro, C. D. C., Brune, S., & Reifschneider, F. J. B. (1998). Cultivo da berinjela (*Solanum melongena* L.).

Scherer, R., & Godoy, H. T. (2009). Antioxidant activity index (AAI) by the 2, 2-diphenyl-1-picrylhydrazyl method. *Food chemistry*, *112*(3), 654-658. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.06.026>

Silva, G. F. P., Pereira, E., Melgar, B., Stojković, D., Sokovic, M., Calhelha, R. C., ... & Barros, L. (2020). Eggplant fruit (*Solanum melongena* L.) and bio-residues as a source of nutrients, bioactive compounds, and food colorants, using innovative food technologies. *Applied Sciences*, *11*(1), 151. <https://doi.org/10.3390/app11010151>

Stoll, L., Costa, T. M. H., Jablonski, A., Flôres, S. H., & de Oliveira Rios, A. (2016). Microencapsulation of anthocyanins with different wall materials and its application in active biodegradable films. *Food and bioprocess technology*, *9*, 172-181. <https://doi.org/10.1007/s11947-015-1610-0>

Sui, X., Yap, P. Y., & Zhou, W. (2015). Anthocyanins during baking: Their degradation kinetics and impacts on color and antioxidant capacity of bread. *Food and Bioprocess Technology*, *8*, 983-994. <https://doi.org/10.1007/s11947-014-1464-x>

Tena, N., & Asuero, A. G. (2022). Up-to-date analysis of the extraction methods for anthocyanins: Principles of the techniques, optimization, technical progress, and industrial application. *Antioxidants*, *11*(2), 286. <https://doi.org/10.3390/antiox11020286>

Tan, J., Han, Y., Han, B., Qi, X., Cai, X., Ge, S., & Xue, H. (2022). Extraction and purification of anthocyanins: A review. *Journal of Agriculture and Food Research*, *8*, 100306. <https://doi.org/10.1016/j.jafr.2022.100306>

Yong, H., Wang, X., Zhang, X., Liu, Y., Qin, Y., & Liu, J. (2019). Effects of anthocyanin-rich purple and black eggplant extracts on the physical, antioxidant and pH-sensitive properties of chitosan film. *Food Hydrocolloids*, *94*, 93-104. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.03.012>

Zanela, J., Reis, M. O., Dias, A. P., Mali, S., Grossmann, M. V. E., & Yamashita, F. (2015). Laminados biodegradáveis de blendas de amido de mandioca e poli (vinil álcool): efeito da formulação sobre a cor e opacidade. *Polímeros*, *25*, 326-329. <https://doi.org/10.1590/0104-1428.1468>

## IV – CAPÍTULO II – ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES INTELIGENTES À BASE DE POLIVINIL ÁLCOOL COM ADIÇÃO DE ANTOCIANINAS DA BERINJELA (*Solanum melongena L.*)

Neste capítulo apresenta-se o esboço do artigo a ser submetido para a Revista “Food Chemistry”. ISSN 1873-7072.

### RESUMO

Neste estudo, foram desenvolvidos filmes de polivinil álcool (PVA), incorporados com extrato de antocianinas obtidas da casca de berinjela (*Solanum melongena L.*), para serem utilizados no desenvolvimento de embalagens inteligentes. Três filmes foram elaborados, um contendo apenas à base polimérica, denominados por filme controle (PVAC) e filmes acrescidos de 1 (PVAB1) e 2 (PVAB2) mg de antocianinas da berinjela. A adição deste extrato na matriz polimérica não influenciou nas propriedades físicas (espessura, umidade, solubilidade, WVP e MY), químicas, e de biodegradação dos filmes. Os valores médios observados para os filmes, independente da adição do extrato, foram de 0,19 mm para espessura, 9,68% para umidade, 100% para solubilidade,  $6,96 \times 10^{-3}$  g/m.s.mmHg para permeabilidade ao vapor d'água, 76,88% para alongamento, 1206,25 MPa para o módulo de Yong (MY) e 100% para biodegradação em 15 dias em solo. A adição de antocianinas na matriz polimérica resultou em filmes com coloração vermelho amarronzado ( $L^*= 6,26$ ;  $a^*= 2,55$  e  $b^*= 9,88$ ) quando expostos a pH baixo, que tiveram a cor alterada para amarelo após mudança do meio para básico e aumento do valor de  $b^*$  para 21,27 no filme PVAB2. Nesse contexto, os filmes desenvolvidos foram capazes de indicar alterações de pH e, portanto, podem ser utilizados no desenvolvimento de embalagens inteligentes para aplicação em alimentos.

**Palavras-chave:** Antocianidinas; Berinjela, Embalagem, pH, PVA.



## ABSTRACT

In this study, polyvinyl alcohol (PVA) films were developed, incorporating anthocyanin extracts obtained from eggplant peel (*Solanum melongena L.*), intended for use in the development of intelligent packaging. Three films were crafted, one containing only the polymeric base, referred to as the control film (PVAC), and films enhanced with 1 (PVAB1) and 2 (PVAB2) mg of eggplant anthocyanins. The addition of this extract to the polymeric matrix did not influence the physical properties (thickness, moisture, solubility, water vapor permeability (WVP), and Young's modulus (MY)), chemical properties, or biodegradation of the films. The observed average values for the films, regardless of the extract addition, were 0.19 mm for thickness, 9.68% for moisture, 100% for solubility,  $6.96 \times 10^{-3}$  g/m.s.mmHg for water vapor permeability, 76.88% for elongation, 1206.25 MPa for Young's modulus (MY), and 100% for biodegradation in 15 days in soil. The addition of anthocyanins to the polymeric matrix resulted in films with a brownish-red color ( $L^* = 6.26$ ;  $a^* = 2.55$ ; and  $b^* = 9.88$ ) when exposed to low pH, which changed to yellow after a shift to a basic environment, with the  $b^*$  value increasing to 21.27 in the PVAB2 film. In this context, the developed films could indicate pH changes and, therefore, can be utilized to create intelligent packaging for applications in the food industry.

**Keywords:** Anthocyanidins; Eggplant; Packaging; pH; PVA.

## 1. INTRODUÇÃO

As embalagens inteligentes tem como objetivo principal monitorar e transmitir informações aos consumidores sobre as reais condições de qualidade dos alimentos embalados, garantindo uma escolha consciente e segura desses produtos (Abedi-Firoozjah et al., 2022; Choi et al., 2017). Dentre as diferentes funcionalidades das embalagens inteligentes, destaca-se os materiais indicadores de compostos voláteis ácidos/básicos e a capacidade de informar por alteração de cor a deterioração dos alimentos (Liu; Shang, & Zhong, 2021).

As embalagens inteligentes indicadoras de compostos voláteis ácidos/básicos podem ser desenvolvidas com a adição das antocianinas em matriz polimérica (Abedi-Firoozjah et al., 2022; Ezati et al., 2023; Fathi et al., 2022; Kurek et al., 2018; Lin et al., 2022; Liu et al., 2021; Wang; Zhang; Zhang, 2022; Yildiz; Sumnu & Kahyaoglu et al., 2021). As antocianinas são pigmentos orgânicos que fazem parte da classe dos flavonoides, caracterizados por sua solubilidade em água e presença em frutas, flores, vegetais, sementes e folhas de uma ampla gama de plantas. Em geral, sua coloração varia entre tons de roxo, violeta, magenta, vermelho e laranja, dependendo da fonte e também em resposta ao pH do meio em que estão inseridas (Damodaran & Parkin, 2018; De Paula et al., 2019; Nogueira et al., 2022; Tan et al., 2022). Essa funcionalidade oportuniza seu emprego no desenvolvimento das embalagens inteligentes para produtos alimentícios por promover mudanças visuais colorimétricas rápidas e precisas, que permita identificar e monitorar o frescor dos alimentos, em tempo real (Liu et al., 2023; Oladzadabbasabad *et al.*, 2022).

Na busca por materiais de base para o desenvolvimento de embalagens inteligentes, o polivinil álcool (PVA) se destaca como uma alternativa polimérica em função de suas propriedades mecânicas e de biodegradabilidade (Ma; Du & Wang, 2017; Merz et al., 2020; Zeng et al., 2019). O PVA também apresenta propriedades únicas como boa adesão e emulsão; resistência química e mecânica; ótima extensibilidade, flexibilidade e transparência; alta higroscopicidade e poder de solvatação e excelente capacidade de desenvolver filmes (Faria; Vercelheze & Mali, 2012; Ma; Du & Wang, 2017; Zeng et al., 2019). Desta forma, o uso do PVA, adicionado de extrato de antocianinas, mostra-se como uma opção para o desenvolvimento de embalagens inteligentes indicadoras de alterações de compostos voláteis ácidos/básicos.

Diante do exposto, objetivou-se com este trabalho estudar a aplicação dos extratos de antocianinas, obtidos a partir da casca da berinjela (*Solanum melongena L.*), na elaboração de filmes biodegradáveis à base de polivinil álcool a serem utilizados como material para elaboração de embalagens inteligentes indicadoras de compostos básicos.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

O presente trabalho foi conduzido nos Laboratório de Análises de Alimentos, Frutas e Hortaliças e no de Identidade e Fraude de Alimentos, lotados no Departamento de Tecnologia Rural e Animal (DTRA), na Universidade Estadual da Bahia, localizado na cidade de Itapetinga, Bahia, Brasil.

### 2.1. Elaboração dos filmes indicadores com adição do extrato de antocianinas da casca da berinjela

Os filmes foram confeccionados pelo método “*casting*”, seguindo a metodologia descrita por Duan et al. (2021), com adaptações. Foram elaborados filmes plastificados à base polimérica de polivinil álcool (Dinâmica LTDA, Brasil), com peso molecular de 104,500 g e grau de hidrólise de 87-59%, denominados por filme controle (PVAC). Também foram preparados filmes inteligentes pela incorporação de extrato hidroalcolico em duas concentrações diferentes 1,0 (PVAB1) e 2,0 (PVAB2) mg de antocianinas/mL de extrato, sendo as concentrações obtidas pela adição de 40 mL e 80 mL do extrato hidroalcolico em 160 e 120 mL da dispersão filmogênica, respectivamente. Os filmes foram produzidos em triplicata para cada tratamento, sendo consideradas repetições os extratos de casca de berinjelas adquiridas no comércio local em três épocas diferentes.

Os filmes foram desenvolvidos a partir da dispersão de PVA 10% m/v, plastificado com 5% (m/v) de glicerol (em função da massa do polímero) e 40 mL ou 80 mL do extrato de antocianina da casca da berinjela, a depender do tratamento (1,0 ou 2,0 mg de antocianinas/mL de extrato), totalizando ao final 200 mL de solução filmogênica. As suspensões foram misturadas sob agitação magnética (25 rpm), em cuba ultra-sônica digital (Soni Clean - Sanders), por 30 minutos. Em seguida, o conteúdo foi disperso em placa de vidro retangular, com borda, de dimensão 33 x 23 cm<sup>2</sup>, sendo posteriormente colocada para secagem em estufa com circulação de ar forçada, a uma temperatura de  $40 \pm 0,5$  °C, por oito horas. O pH das dispersões filmogênicas plastificadas com e sem adição de extrato de berinjela foi 7,0.

### 2.2. Caracterização dos filmes

Antes da caracterização dos filmes, estes foram acondicionados em dessecadores seguindo o padrão proposto pela ASTM D618-21 (ASTM, 2021) por 48 h, a  $25 \pm 2$  °C, UR = 0%, para padronização das condições.

### 2.2.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Análise das estruturas químicas e dos grupos polares e com momentos dipolares dos filmes inteligentes foram avaliados no modo de transmissão, utilizando o espectrômetro de modelo Cary630 FTIR (Agilent Technologies Inc, Santa Clara, CA, USA), na região de varredura do Infravermelho médio (MIR), com escala espectral variando de 500 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , média de 20 varreduras em temperatura de  $25 \pm 2$  °C, e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , utilizando o acessório de reflectância total atenuada (ATR) e detector sulfato de triglicinadeuterado (DTGS), conforme a metodologia proposta por Alnadari et al. (2023), adaptado. Também foi feita leitura no espectro de fundo (background). A coleta de dados foi expressa pelo software Microlab e o Resolution Pro, marca Agilent (Santa Clara – USA).

### 2.2.2. Análise de cor dos filmes

A análise de cor dos filmes foi realizada utilizando a metodologia proposta por Franco et al. (2021), com modificações. As cores dos filmes foram avaliadas por análise digital de imagens sendo os registros fotográficos realizados utilizando um smartphone (Samsung® Galaxy S20-FE, processador Qualcomm Snapdragon 865 Octa-Core, 128GB, câmera traseira lente tripla com resolução ultra-angular, ultragrande-angular e teleobjetiva), e as coordenadas de cor obtidas em escala CIELAB determinadas pelo aplicativo colorimétrico Color Lab versão 1.2, 2017 disponível para sistema operacional Android (PLAY STORE).

As imagens foram capturadas pela manhã, em um ambiente climatizado ( $25 \pm 2$  °C), e iluminado com 9 lâmpadas tubulares fluorescente LED branca (OsRAM T8 18w 6500K) a uma distância de 80 cm em relação as amostras, tendo como plano de fundo uma folha de papel sulfite branca tamanho A4. As amostras foram posicionadas a 10 cm da lente da câmera do smartphone para foco da imagem e determinação dos atributos colorimétricos.

A análise colorimétrica dos filmes foi verificada pelas coordenadas estabelecidas no CIELAB, nas quais:

- $a^*$ = Coordenada colorimétrica que varia do eixo + (vermelho) ao - (verde)
- $b^*$ = Coordenada colorimétrica que varia do eixo + (amarelo) - (azul)

- $L^*$ = Luminosidade

Com os dados da escala CIELAB a diferença total de cor ( $\Delta E$ ) foi calculada. As coordenadas coloriméricas  $L_0^*$ ,  $a_0^*$  e  $b_0^*$  referente às características colorimétricas dos filmes no tempo zero, foram consideradas como referência para cálculo do  $\Delta E$  em função dos valores das coordenadas colorimétricas dos filmes após adição de extrato de antocianinas da berinjela (Equação 1).

$$\Delta E^* = \sqrt{[(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]} \quad (\text{Eq. 1})$$

Em que:

- $\Delta E^* = (L^* - L^*0)$ ;
- $\Delta a^* = (a^* - a^*0)$ ;
- $\Delta b^* = (b^* - b^*0)$ .

### 2.2.3. Espessura

A determinação da espessura seguiu o método proposto por Escobar et al. (2009). A espessura dos filmes indicadores foi obtida por meio de um micrômetro digital (PIK B-Pantec, Model IP54, São Paulo, Brasil), com resolução na ordem de 0,001 mm. A medição foi realizada aleatoriamente, analisando dez pontos diferentes, incluindo pontos centrais, laterais e extremidades. Os resultados foram expressos na forma de média e desvio-padrão.

### 2.2.4. Solubilidade e teor de umidade

Para determinação da solubilidade, foi utilizada a metodologia descrita por Pérez Córdoba et al. (2018), modificada. Amostras quadradas de  $2 \times 2 \text{ cm}^2$  foram, previamente, secas em estufa à  $100 \pm 1,0 \text{ }^\circ\text{C}$ , por 24 horas, para remoção total da umidade, e pesadas em balança analítica (Shimadzu, Japão, modelo AY220), para determinação da massa seca ( $M_i$ ). Posteriormente, os filmes foram adicionados a um béquer contendo 50 mL de água destilada, e mantidos sob agitação em uma mesa Agitadora Orbital (MA-140/CF), a 100 rpm, a  $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ , por 24 horas. Após esse período, foi efetuada a filtração para remoção da água e os filmes foram colocados novamente em estufa, seguindo o procedimento de secagem anterior, inicial, até

desidratação total do material e pesagem da massa final (Mf). A solubilidade foi determinada por meio da Equação 2.

$$S = \frac{Mi - Mf}{Mi} * 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

Sendo S a porcentagem da massa solúvel em água (%), Mi a massa inicial das amostras secas (g) e Mf a massa final das amostras secas (g).

O teor de umidade dos filmes foi avaliado conforme a metodologia estabelecida por Socaciu et al. (2020), adaptado. As amostras foram reduzidas à uma dimensão de 2 x 2 cm<sup>2</sup> e a massa inicial (mi) determinada em balança analítica (Shimadzu, Japão, modelo AY220). Posteriormente, as respectivas amostras foram submetidas a secagem em estufa (SL-102), a 105 ± 1,0 °C, por 24 horas. Após a secagem, os filmes foram novamente pesados e a massa final (mf) obtida. A umidade dos filmes foi quantificada conforme Equação 3:

$$U(\%) = \frac{mi - mf}{mi} * 100 \quad (\text{Eq. 3})$$

Sendo U a porcentagem de umidade (%), mi a massa dos filmes antes da secagem (g) e mf a massa dos filmes após secagem (g).

#### 2.2.5. Permeabilidade ao vapor d'água

A determinação da permeabilidade ao vapor d'água foi realizada conforme metodologia ASTM E96/E96M (ASTM, 2021), com adaptações. Os filmes foram cortados em um formato circular contendo 2,0 cm de diâmetro, e acoplados sobre a superfície do frasco de permeação, contendo em seu interior sílica gel seca. O sistema (filme + frascos de permeação + sílica) foi pesado e colocado em dessecador contendo água destilada (UR=100%; pressão de vapor = 32,23 mmHg) e meio ambiente externo com ar circundante controlado a 20 ± 2 °C. Com o passar das 24 horas, os frascos foram pesados ao longo do tempo para acompanhar a migração de água para o interior dos filmes. As pesagens foram realizadas por 15 dias e a permeabilidade do vapor d'água foi calculada pela Equação 4:

$$WVP = \frac{Gx\delta}{AxT(P1 - P2)} \quad (\text{Eq. 4})$$

Sendo WVP a permeabilidade do vapor d'água (g/m.s.mmHg), G o ganho de massa em 24h (g),  $\delta$  a espessura (m), A a área do filme (m<sup>2</sup>), T o tempo (s) e P1-P2 o gradiente de pressão (mmHg).

#### 2.2.6. Propriedades mecânicas

Os ensaios mecânicos dos filmes foram realizados de acordo com a da ASTM D882-18 (ASTM, 2012), com algumas adaptações. Desse modo, para a realização desta análise, foi utilizado a máquina universal de ensaios (CT3, Brookfield, USA) do Laboratório de Ensaios Mecânicos da UESB, com aplicação de 25 kg de carga, e as garras (TA-DAGA Dual Grip Assembly) posicionadas com distância inicial de 10 cm entre as bases. O experimento foi conduzido com 5 corpos de prova de 2,7 cm de largura e 10,8 cm de comprimento, com três repetições, totalizando 15 corpos de provas para cada tratamento.

As amostras foram tracionadas verticalmente, fixado a força e deformação à velocidade de 0,04 mm/s até o cisalhamento do material. Os resultados foram expressos em função do alongamento (%), da tensão máxima (MPa) e do módulo de Young (MPa), calculados, respectivamente, por meio da equação 5, 6 e 7.

$$\varepsilon = \frac{L_f - L_0}{L_0} * 100 \quad (\text{Eq. 5}).$$

Sendo  $\varepsilon$  o alongamento na ruptura (%),  $L_f$  a deformação final (m) e  $L_i$  a deformação inicial (m).

$$\sigma = \frac{F_{max}}{A} \quad (\text{Eq. 6})$$

Sendo  $\sigma$  a tensão máxima de tração (Mpa), F a força máxima (N) e A a área (largura x espessura do filme) (m<sup>2</sup>).

$$MY = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} \quad (\text{Eq. 7})$$

Sendo MY o módulo de Young,  $\Delta\sigma$  a variação da tensão de tração (Mpa) e  $\Delta\varepsilon$  a variação do alongamento na região de deformação elástica (m).

#### 2.2.7. Opacidade

Para a determinação da opacidade dos filmes, o método utilizado foi o de Liu et al. (2017). Os filmes foram cortados em retângulos 3 x 1 cm<sup>2</sup> e analisados em espectrofotômetro UV-vis (modelo UV 1800, Shimadzu, Japão) para realização da leitura de absorbância em uma faixa espectral de 300 a 800 nm, sendo o ar utilizado como “branco”. A opacidade foi determinada a partir da Equação 8, cujo valor representado em porcentagem.

$$\text{Opacidade} = \frac{A}{X} \times 100 \quad (\text{Eq. 8})$$

Sendo A absorbância média do filme na leitura do comprimento de onda em 600 nm e X a espessura média do filme (mm).

#### 2.2.8. Análise de Biodegradação

A análise de biodegradação foi realizada utilizando o método proposto por Martucci e Ruseckaite (2009), com adaptações. O solo utilizado consistiu no substrato enriquecido com húmus de minhoca. Os filmes foram cortados em dimensões de 2 x 2 cm<sup>2</sup> e secos em estufa à 105 ± 1,0 °C, até obter a massa constante. Em seguida, os filmes foram pesados para obter a massa inicial. Posteriormente, os filmes foram acondicionados em telas mosquiteiro para garantir o contato com solo, a ação da umidade e de microrganismos, além de facilitar a remoção dos filmes após o tempo de experimentação. Os filmes foram envolvidos pela tela de mosquiteiro (malha 18x16, fio 30) e enterrados à uma profundidade de 4 cm a partir da base dos copos plásticos (200 mL; 7,1 x 8,2 x 4,4 cm), onde, posteriormente, foram cobertos por solo até a superfície. Para manter a umidade ideal do ar entre 50 e 60% o solo foi regado a cada dois dias.

A análise foi realizada em triplicata nos tempos de 0; 5; 10 e 15 dias. Ao final de cada tempo, os filmes foram desenterrados e removidos da tela de mosquiteiro com auxílio de uma pinça, e a terra aderidas ao filme foi retirada com o auxílio de um pincel. A quantificação da massa final ocorreu após à secagem dos filmes em estufa a 105 ± 1,0 °C até massa constante. A Equação 9 foi utilizada para determinar a perda de massa do material durante o processo de biodegradação:

$$PM(\%) = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 \quad (\text{Eq.9})$$



Sendo PM a perda de massa (%),  $m_0$  a massa inicial do filme (g) e  $m_t$  a massa final do filme (g).

### 2.2.9. Avaliação dos parâmetros de cor dos filmes sob condições básicas e ácidas

A mudança de cor dos filmes em condições básicas foi verificada na presença de hidróxido de amônio conforme a metodologia descrita por Kang et al. (2020), com adaptações. Foram adicionados 8  $\mu$ L de hidróxido de amônio P.A. (P.M. 35,05 g), em placas de petri contendo amostras de filmes 4 x 4  $\text{cm}^2$ , onde foram acondicionados no interior de um dessecador a fim de simular condições de deterioração de alimentos proteicos, como peixes.

Os parâmetros de cor dos filmes foram determinados nos tempos de 0; 3; 6; 9; 12; 15; 20; 25 e 30 minutos, utilizando as coordenadas  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  da escala CIELAB, e a metodologia de imagens digitais descrita previamente, com o aplicativo Color Lab versão 1.2, 2017. Posteriormente, o  $\Delta E^*$  (Equação 1), o  $C^*$  (Equação 10) e o ângulo de tonalidade ( $h^*$ ) (Equação 11) foram quantificados.

$$C^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2} \quad (\text{Eq. 10})$$

$$h^* = \arctan\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \quad (\text{Eq. 11})$$

Similarmente, após exposição ao hidróxido de amônio, os filmes foram submetidos às condições ácidas de acordo com a metodologia proposta por Ma et al. (2017), com adaptações, pelo emprego no interior do dessecador de placas de petri contendo amostras dos filmes com adição de 5 mL de ácido acético P.A.-A.C.S. (P.M. 60,05 g), por 20 minutos. Posteriormente, os parâmetros de cor foram determinados seguindo a metodologia e os cálculos descritos previamente nas condições básicas. Esta avaliação foi realizada para verificar o processo de reversibilidade de cor dos filmes.

## 2.3. Análise estatística

O efeito da adição do extrato de antocianina da casca da berinjela na matriz polimérica de PVA foi verificado nas concentrações de 0; 1,0 e 2,0 mg de antocianinas/mL de extrato, e os filmes produzidos foram caracterizados quanto às suas propriedades ópticas, mecânicas, de

barreira, estruturais e de capacidade de biodegradabilidade (permeabilidade ao vapor de água, espessura, opacidade, solubilidade, umidade, transparência, propriedades mecânicas, propriedades químicas (FTIR), ópticas, e taxa de biodegradação) e avaliados por Análise de variância (ANOVA), seguida pelo teste de Tukey ao nível de significância de ( $p < 0,05$ ). As análises estatísticas foram realizadas utilizando o SAS<sup>®</sup> Software University e os gráficos plotados no OriginPro 2018. As análises foram realizadas com 3, 5 ou 10 réplicas, a depender do tipo de análise.

### **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### **3.1. Caracterização dos filmes**

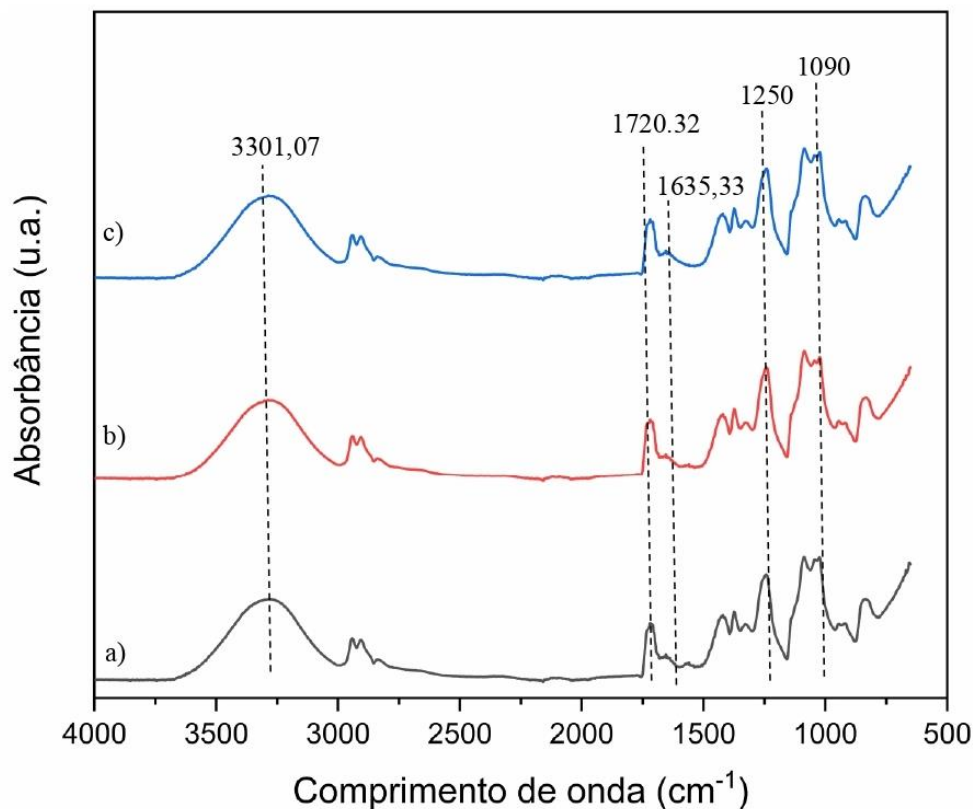
##### **3.1.1. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

Os espectros de FTIR dos filmes inteligente e controle foram determinados para avaliar a influência da incorporação do extrato de casca de berinjela à matriz de PVA, e podem ser observados na Figura 1. Foi observado que a adição do extrato, nas concentrações estudadas, não modificou as interações entre cadeias dos polímeros de PVA (Figura 1a, 1b, 1c). Bandas características das antocianinas e do seu grupo molecular não foram detectadas nos filmes inteligentes, sendo normalmente identificadas em  $1630-1610\text{ cm}^{-1}$ ,  $1110-1010\text{ cm}^{-1}$  e  $900-700\text{ cm}^{-1}$  (Merz et al., 2020). Esta observação provavelmente decorre do fato de que as antocianinas não interagiram por meio de ligações ou por forças de interação com as cadeias poliméricas de PVA, ou que não foi possível de serem detectadas, mantendo os espectros dos filmes inteligente e controle com a mesma característica. Resultado semelhante foi observado por Analdari et al. (2023) e Saberi et al. (2017), cuja incorporação de antocianina no filme não alterou quimicamente a composição do filme. Estes resultados indicam o empacotamento dos pigmentos nos espaços livres do filme (Canevaloro & Sebastião, 2013). A incorporação física das antocianinas na matriz polimérica pode ser percebida e confirmada pela coloração característica e comportamento cromático dos filmes inteligentes (Pereira Jr et al., 2015).

As bandas apresentadas nos espectros dos filmes PVAC, PVAB1 e PVAB2 remetem apenas à estrutura do polivinil álcool. Os picos e bandas observados condizem com estudos desenvolvidos por outros autores (Liu et al., 2021; Ma et al., 2017; Merz et al., 2020; Zeng et al., 2019). De acordo com Liu et al. (2021), o pico máximo de absorção em  $1091\text{ cm}^{-1}$  de filmes de PVA é característico de estiramento de C-O, enquanto a banda de absorção em  $3303\text{ cm}^{-1}$  relata a vibração das moléculas de O-H. Ainda assim, picos e bandas relacionados ao

estiramento de O-H, C-H, flexão de CH-CH<sub>2</sub> e estiramento de C-O do PVA também podem variar e ser perceptíveis em números de onda a 3280 cm<sup>-1</sup>, 2933 cm<sup>-1</sup>, 1413 cm<sup>-1</sup> e 1082 cm<sup>-1</sup>, respectivamente (Zeng et al., 2019). Além disso, o deslocamento das bandas de 1720,32 cm<sup>-1</sup> para 1635,33 cm<sup>-1</sup> relata à presença dos pigmentos nos espaços livres do filme que proporciona, mesmo que pequena, uma alteração na força da ligação O-H pela influência da ligação de hidrogênio. A redução da força da ligação O-H está associado a interação do hidrogênio a outro átomo eletronegativo, reduzindo, assim, sua frequência de absorção (De Almeida Barbosa, 2007).

As quantidades de antocianina adicionadas podem também ter interferido na não interação pigmento-polímero. Estudos indicam que quando incorporadas em baixas concentrações nos filmes, as antocianinas podem não ser detectadas com picos proeminentes no espectro (Ma et al., 2017).



**Figura 1** - Espectros de absorção no infravermelho por transformada de Fourier dos filmes PVAC (a), PVAB1 (b) e PVAB2 (c).

### 3.1.2. Análise de cor dos filmes

Na Tabela 1, os valores das coordenadas colorimétricas e fotografias dos filmes inteligentes podem ser observados. Os filmes apresentaram superfície lisa, aspecto transparente

e com variação nas cores de acordo com a safra da berinjela, sendo os filmes controle incolores. Também foi observado que a adição do extrato na matriz polimérica de PVA resultou na diminuição da coordenada colorimétrica  $L^*$ , sendo mais escuro os filmes com maior teor de antocianinas adicionados. Além disso, aumento significativo nas coordenadas colorimétrica  $b^*$  e no valor de  $\Delta E^*$  ( $p < 0,05$ ) foi observado, indicando tendência dos filmes a cor amarela/amarronzado, com maiores índices de saturação conforme o aumento da concentração de antocianinas.

Cores semelhantes foram relatadas no estudo de Liu et al. (2020) ao desenvolver filmes de  $\kappa$ -carragenina incorporados com extratos de polpa e casca de romã. Os filmes produzidos apenas com a base polimérica apresentaram uma cor quase incolor, com maiores valores de  $L^*$  e menores valores de  $\Delta E^*$ . Por outro lado, os filmes adicionados com extrato de antocianinas exibiram cores roxas claras com maior valor de  $a^*$  e amarelas claras, devido ao maior valor de  $b^*$ . Yong et al. (2019) também verificaram a diferença na cor dos filmes de quitosana puro, que era amarelo claro e transparente, para azul, em função da incorporação do extrato de antocianinas da berinjela roxa e preta em filmes de quitosanas. Nos filmes inteligentes, menores valores de  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ , e maiores valores de  $\Delta E^*$  foram observados, em comparação com o filme controle. Kurek et al. (2018) e Saberri et al. (2017) explicaram que o alto valor de  $\Delta E^*$  é importante para que a mudança de cor seja perceptível a olho nu e é dependente do aumento no teor de antocianinas. Estes estudos, assim como este, revelaram que a adição de antocianina provoca alterações cromáticas na matriz polimérica e que as coordenadas colorimétricas auxiliam na percepção da mudança de cor dos filmes produzidos.

A coloração observada nos filmes com adição do extrato da casca de berinjela pode ter sido devido à presença das antocianinas ou de outros compostos fenólicos. Embora estas não tenham interagido quimicamente com a matriz polimérica, estas conseguiram ser imobilizadas e sua presença física pode ser perceptível por meio da diferença de coloração do filme controle, que é incolor, com os filmes inteligentes, que exibiram coloração vermelho-amarronzado. Provavelmente, o pigmento se alojou nos espaços livres entre as cadeias poliméricas dos filmes, permitindo a manutenção da estrutura da antocianina, e conseqüentemente na cor assumida pelos filmes.

### 3.1.3. Espessura, solubilidade, umidade e permeabilidade ao vapor d'água dos filmes inteligentes

Os dados obtidos para espessura, umidade, solubilidade, permeabilidade ao vapor d'água e as propriedades mecânicas dos filmes incorporados com diferentes concentrações de

extratos de antocianinas, produzidos a partir da casca de berinjela podem ser observados na Tabela 2. Observa-se que os filmes não apresentaram diferenças em relação a estas características. Como foi observado na análise por espectroscopia no infravermelho não houve interação química entre a antocianina e a matriz polimérica ficando assim todos os filmes com as mesmas características do filme controle, ou seja, daquele sem a adição das antocianinas.

Alguns estudos avaliaram a influência da incorporação de diferentes quantidades de antocianinas na espessura dos filmes. Kit e Kahyaoglu (2023) observaram que a adição de até 2% de antocianinas da uva em filmes de gelatina não foram suficientes para apresentar diferença significativa nos valores de espessura. Já Merz et al. (2020), Yong et al. (2019) e Lozano-Navarro et al. (2017) observaram que a adição de extratos naturais oriundos de jambolão, berinjela roxa e preta, pitaia, romã, e mirtilo azul e vermelho, com altos teores de antocianinas, em matriz de polivinil álcool ou quitosana, resultaram em filmes mais espessos. Sendo assim, observa-se que a quantidade de antocianinas e o tipo de matriz polimérica pode influenciar na espessura dos filmes e nas interações químicas entre os compostos. Neste estudo, as quantidades utilizadas podem ser consideradas baixas e a forma na qual as antocianinas ficaram dispostas na estrutura dos filmes não proporcionou mudança na sua estrutura, corroborando com espectros do FTIR.

Os filmes apresentaram umidade por volta de 10%, teor que pode ser considerado alto. A alta umidade pode estar associada a capacidade do PVA de interagir com a água (Pigozzi et al., 2020) e ao teor de glicerol adicionado no preparo dos filmes, tendo em vista que este plastificante realiza ligações de hidrogênio com a água interferindo assim na umidade dos filmes (Lourdin et al., 1997). Filmes de alta umidade não são desejáveis, pois reduz o tempo de preservação dos alimentos por favorecer ações enzimáticas proporcionada por fungos, bactérias e protozoários.




Os filmes foram completamente solúveis em água. Sabe-se que o PVA possui alta capacidade de realizar ligações de hidrogênio e interagir com a água, devido à forte interação entre os grupos hidroxilas da água e PVA (Da Silva et al., 2015). Essa afinidade do PVA com a água possibilita o desenvolvimento de filmes mais flexíveis por favorecer a entrada de água no material. As antocianinas também são compostos solúveis em água, entretanto, a interferência da antocianina na solubilidade não pode ser relatada, possivelmente pela fraca interação dos grupos aminos e hidroxilas das antocianinas com o PVA, prevalecendo assim a característica do polímero utilizado. A alta solubilidade do filme contribui positivamente para o seu processo de biodegradação.

A permeabilidade ao vapor d'água dos filmes é considerada alta devido às interações de ligações de hidrogênio entre as antocianinas e a matriz polimérica serem fracas, o que viabiliza ao filme uma característica majoritária do PVA, prevalecendo uma estrutura interna mais densa. Kurek et al. (2018) e Yong et al. 2019 destacam que o alto valor de WVP podem estar associados a concentração de antocianinas adicionadas a matriz polimérica, que proporcionam ligações de hidrogênio dentro do sistema, o que acarreta na alta afinidade do filme com a água. A alta permeabilidade ao vapor do filme é indesejável considerando a intenção de utilizá-lo para o desenvolvimento de embalagens para alimentos. Desta forma, irá favorecer a transferência de umidade do meio externo para o produto proporcionando crescimento microbiano, no qual estão relacionados a deterioração dos alimentos embalados.

Estudos indicam que a adição das antocianinas melhora as propriedades mecânicas dos filmes de matriz hidrofóbica (Bilgiç, Söğüt e Seydim, 2019; Yong et al., 2019). Neste estudo, o polímero utilizado foi crucial no aumento de alongamento dos filmes e os valores variaram entre  $82,92 \pm 5,55\%$  a  $69,77 \pm 12,25\%$ , enquanto que para o módulo de Young não houve diferença ( $p > 0,05$ ) (Tabela 1). A resistência a tração dos filmes não foi possível de ser obtida devido a característica elástica do polímero que impede a ruptura do material.

O alongamento dos filmes durante a análise mecânica foi superior a 69%, sendo este comportamento esperado visto que o PVA é um material elástico e que tende a sofrer longas deformações plásticas a partir de uma menor força aplicada para o alcance do alongamento máximo. Além disso, o alto valor para o alongamento se deve também ao fato das antocianinas preencher os espaços vazios na matriz polimérica resultando no deslocamento das cadeias poliméricas, e na disponibilidade das moléculas de hidrogênio na matriz polimérica para realizar ligações com outro átomo eletronegativo faz com que as forças da ligação O-H e sua frequência de absorção diminua, ocorrendo o aumento da mobilidade das moléculas na rede polimérica proporcionando características plastificantes, o que resulta no aumento da flexibilidade e extensibilidade dos filmes (Zeng et al., 2019). Os valores iguais para o MY indicam que a adição do extrato de antocianinas da berinjela não foi capaz de interromper as interações entre o PVA e a água. Isto sugere que os números de ligações intermoleculares na matriz polimérica são os mesmos, espelhando isso nos resultados de flexibilidade dos filmes, que foram iguais (Coughlan et al., 2004). Quanto ao desempenho mecânico, os filmes podem ser considerados elásticos, e resistente à rupturas, devido a sua alta extensibilidade, o que torna possível sua aplicação como material para o desenvolvimento de embalagens inteligentes para alimentos.

**Tabela 1** - Valores dos fatores colorimétricos e micrografia dos filmes controles e inteligentes (incorporados com extrato de antocianina da casca da berinjela).

Amostras	L*	a*	b*	$\Delta E^*$	C*	Cor visual
PVAC	7,60 ± 0,49 <sup>a</sup>	1,28 ± 1,03 <sup>a</sup>	-2,34 ± 0,05 <sup>b</sup>	4,78 ± 0,52 <sup>b</sup>	2,66 ± 0,05 <sup>b</sup>	
PVAB1	7,47 ± 4,72 <sup>a</sup>	-0,29 ± 0,9 <sup>a</sup>	0,55 ± 1,70 <sup>b</sup>	9,62 ± 4,09 <sup>ab</sup>	1,23 ± 1,42 <sup>b</sup>	
PVAB2	6,26 ± 11,36 <sup>a</sup>	2,55 ± 3,17 <sup>a</sup>	9,88 ± 2,38 <sup>a</sup>	21,37 ± 9,80 <sup>a</sup>	12,39 ± 6,45 <sup>a</sup>	

\*Os valores são expressos como média ± DP. Médias na mesma coluna seguidas de letras iguais não diferem significativamente entres si, pelo teste de Tukey (p>0,05). \*(L\*) = luminosidade; \*( $\Delta E$ ) = diferença total de cor\*; \*(C) = índice de saturação e \*nd = nada determinado. PVAC = filmes controle; PVAB = filmes com 1mg de antocianinas e PVAB2 = filmes com 2mg de antocianinas.

**Tabela 2** - Espessura, solubilidade, umidade, permeabilidade ao vapor d'água e propriedades mecânicas dos filmes de PVA incorporado com extrato de casca de berinjela.

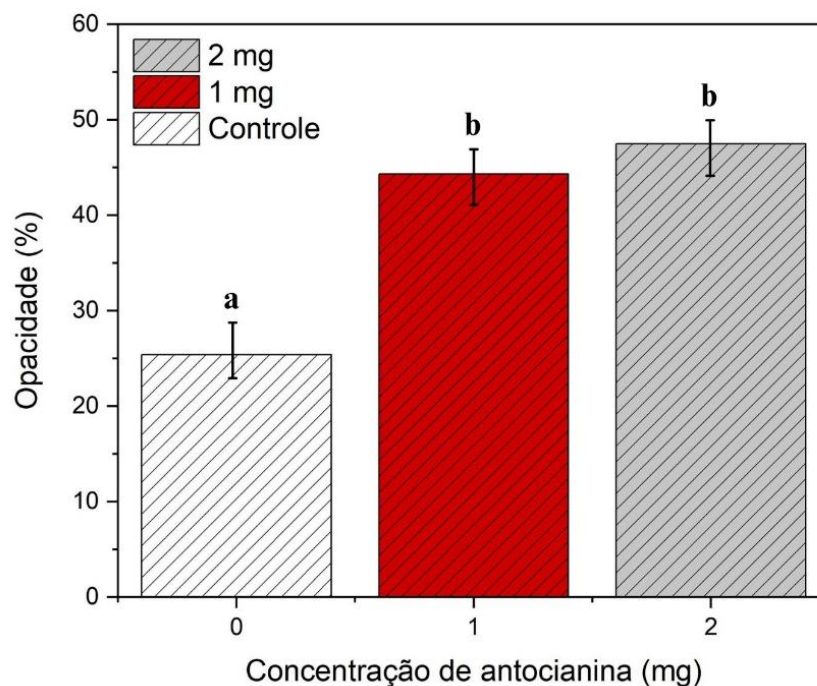
Filmes	Espessura (mm)	Umidade (%)	Solubilidade (%)	WVP* (g/ m. s. mmHg)	Alongamento (%)	MY** (Mpa)
PVAC	0,19 ± 0,02 <sup>a</sup>	9,64 ± 0,44 <sup>a</sup>	100 ± nd <sup>a</sup>	9,9 x 10 <sup>-3</sup> ± 0,006 <sup>a</sup>	69,37 ± 12,25 <sup>b</sup>	1617,54 ± 1487,68 <sup>a</sup>
PVAB1	0,19 ± 0,04 <sup>a</sup>	9,85 ± 0,73 <sup>a</sup>	100 ± nd <sup>a</sup>	5,1 x 10 <sup>-3</sup> ± 0,0002 <sup>a</sup>	78,34 ± 12,29 <sup>ab</sup>	1162,91 ± 427,54 <sup>a</sup>
PVAB2	0,20 ± 0,04 <sup>a</sup>	9,55 ± 0,46 <sup>a</sup>	100 ± nd <sup>a</sup>	5,9 x 10 <sup>-3</sup> ± 0,0014 <sup>a</sup>	82,92 ± 5,55 <sup>a</sup>	838,32 ± 399,97 <sup>a</sup>

\*Os valores são expressos como média ± DP. Médias na mesma coluna com letras distintas diferem significativamente entres si, pelo teste de Tukey (p<0,05). \*WVP = Permeabilidade ao vapor d'água; \*\*MY = Módulo de Young; \*\*\*nd= nada determinado.

### 3.1.4. Opacidade

Os valores de opacidade dos filmes podem ser observados pela Figura 2. O filme PVAC exibiu menor opacidade (25,4%) quando comparado aos filmes PVAB1 e PVAB2 (44,3 e 47,5%) ( $p < 0,05$ ). Em geral, os filmes de PVA são translúcidos, ou seja, menos opacos e mais transparentes.

O aumento da opacidade dos filmes PVAB1 e PVAB2 proporcionou maior barreira à luz ultravioleta e proteção contra a fotoxidação dos alimentos. Essa proteção deve-se ao fato de que quanto maior for a opacidade de um material, maior é a capacidade de absorver luz UV e dispersá-la e/ou refleti-la ao longo da matriz polimérica (Tongnuanchan et al., 2013), prolongando as características de qualidade do produto e aumentando o grau de aceitação do consumidor (Liu et al., 2017). Desse modo, os resultados sugerem que quando a transparência não for desejada, os filmes adicionados de antocianinas são os mais indicados com intuito de evitar a oxidação dos alimentos e as perdas das propriedades organolépticas.



**Figura 2** - Opacidade dos filmes incorporados com extrato de antocianina da casca da berinjela. \*As médias seguidas pela mesma letra não diferem de acordo com o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

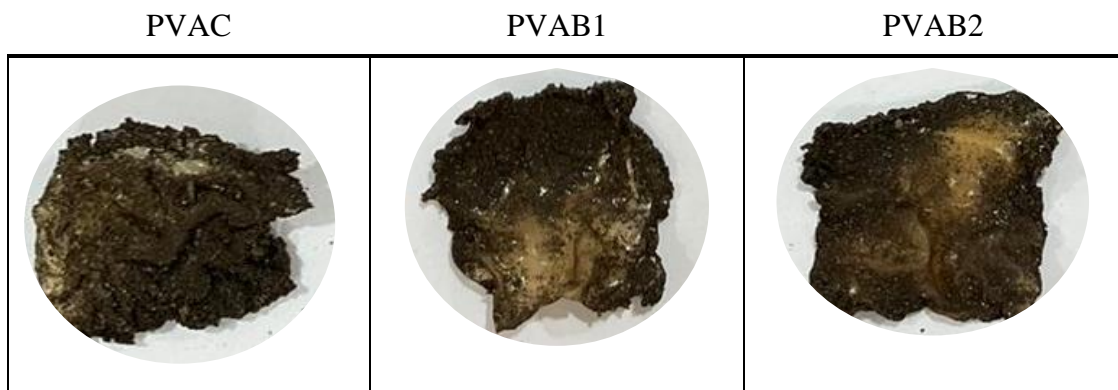
### 3.1.5. Análise de biodegradação dos filmes

A aparência dos filmes controle e inteligentes, após 5 dias enterrados em solo, conforme teste de biodegradação, podem ser observados pela Figura 3. Neste dia, não foi possível



determinar a perda de massa dos mesmos tendo em vista que se transformaram em hidrogéis e aderiram ao solo. No décimo dia de avaliação, todos os filmes apresentaram 100% de perda de massa indicando que os filmes são biodegradáveis em até 10 dias em solo com húmus.

A biodegradação dos filmes pode ocorrer simultaneamente com o processo de lixiviação, hidrólise, inchaço e rachadura (Laycock et al., 2017). Isso ocorre devido às ações ambientais, como exposição à luz solar e água, pH, tipo de solo, oxigênio (Yadav; Hakkarainen, 2021). Além desses fatores, a biodegradação consiste também no processo de desintegração de materiais por meio de ações de microrganismos, que inclui bactérias, fungos e protozoários. Os filmes apresentaram 100% de solubilidade quando expostos ao meio ambiente, degradação ocasionada devido à alta afinidade do material com a água, o que tornou o ambiente propício a ações de microrganismos, resultando na taxa de biodegradação de 100%. A taxa de biodegradação foi calculada por meio da obtenção do peso inicial e final do material. Ao final do tempo de experimentação o material já havia se desintegrado e o peso final foi determinado como zero, no qual a taxa de biodegradação foi estimada em 100%. Além disto, alguns estudos relacionam a presença da antocianina ao aumento da biodegradação de alguns polímeros (Gueiros et al., 2022). Desta forma os filmes além de serem adequados para incorporação das antocianinas também são biodegradáveis.



**Figura 3** - Aparência dos filmes após 5 dias do teste de biodegradação.

### 3.1.6. Comportamento cromático dos filmes inteligentes sob condições ácidas e básicas

O comportamento cromático dos filmes de PVA, incorporados com extrato da casca de berinjela, foi investigado na presença de compostos voláteis básicos, seguidos da exposição à compostos voláteis ácidos, e a variação dos valores da coordenada colorimétrica  $b^*$  ao longo do tempo pode ser observada na Tabela 3. Os filmes PVAC não foram sensíveis quando expostos ao hidróxido de amônio (pH 11,3), enquanto que os filmes PVAB1 e PVAB2 alteraram sua coloração nos primeiros três minutos de exposição, do vermelho amarronzado






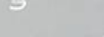










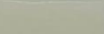










para o amarelo. A cor dos filmes se manteve a mesma durante os 30 minutos de exposição. Contudo, após a exposição dos filmes ao ácido acético (pH 2,9), estes retornaram à coloração vermelha.

A mudança de cor dos filmes PVAB1 e PVAB2 para a cor amarelada pode ser explicada pelo aumento da hidroxilação proporcionada pela reação hidrolítica que ocorreu entre as moléculas das antocianinas presente nos filmes ( $H_2O$ ) e o hidróxido de amônio ( $NH_4OH$ ). Dessa forma, mesmo contendo 27% de  $NH_3$  no ambiente, uma alta carga de íons  $OH^-$  (que eleva o potencial ácido-base das antocianinas) foi gerada, o suficiente para modificar a estrutura da antocianina (Damodaran & Parkin, 2018). Nesse caso, quanto maior foi a quantidade gerada de  $NH_3$ , mais rápida foi a mudança de cor dos filmes inteligentes, devido à maior formação de íons  $OH^-$  que implicou em uma maior interação das hidroxilas livres no meio (Cao et al., 2019).

O processo de determinação da reversibilidade da cor avermelhada dos filmes inteligentes quando exposto ao  $CH_3COOH$ , por 20 min (Tabela 3), foi favorecido pela interação do ácido acético a nível da quantidade de  $NH_3$  presente no filme e do  $OH$  liberado. À medida que o ácido atua no meio a quantidade de  $OH$  diminui, revertendo o processo de hidratação dos filmes. A cor característica avermelhada relata a presença do cátion flavílio ( $AH^+$ ) na estrutura dos filmes (Zhang et al., 2022). Este pigmento é proporcionado pela ionização do anel fenólico que fornece uma maior estabilidade ao pigmento (Rodriguez-Amaya, 2019). No entanto, com o aumento da hidratação do  $AH^+$ , geralmente entre o pH 3-6, a coloração das antocianinas gradualmente se modifica para incolor ou rosa claro devido à formação do hemiacetal B (Giusti et al., 2021; Março; Poppi & Scarminio, 2008; Quina, 2016).

No trabalho de Zhang et al. (2022), filmes de PVA, incorporado com nanocomplexos de alginato de ovalbumina-propilenoglicol, carregados de antocianinas de mirtilo, alteraram a cor do roxo acinzentado para o azul com aproximadamente 2 min quando em contato com o vapor de  $NH_3$ , e para azul esverdeado com 15 minutos. Alizadeh-Sani et al. (2021) desenvolveram filmes à base de nanofibra de metilceluloce/quitosana, incorporado com antocianinas de bérberis, e observaram mudança do rosa avermelhado para verde pálido após 15 minutos de contato, e para o amarelo após 30 minutos. Já Alnadari et al. (2023) percebeu a alteração de cor do roxo escuro para o verde em filmes à base de carboximetil-quitosana, combinados com goma arábica e antocianinas de *Cinnamomum camphora*, quando expostos ao  $NH_3$ , por 20 minutos, e amarelo-verde após 60 minutos de contato. Nos filmes à base de polissacarídeo de álcool polivinílico e mucilagem de quiabo, incorporado com antocianinas de rosa, desenvolvidos por Kang et al. (2020), foi observado uma mudança de cor do roxo para o amarelo após 160 minutos de exposição à amônia volátil.

**Tabela 3** - Comportamento cromático dos filmes incorporados com extrato de antocianina da casca da berinjela expostos ao hidróxido de amônio nos tempos de 0, 3, 6, 9, 15, 20, 25 e 30 min, e posteriormente a vapores de ácido acético por 20 min para verificar condições de reversibilidade (R) avaliados pela quantificação das coordenadas de cor dos filmes.

Variação da coordenada colorimétrica b* e aparência visual dos filmes expostos ao hidróxido de amônio ao longo do tempo e potencial reversibilidade ao ácido acético									
Amostra	Tempo (min)								
	0	3	6	9	15	20	25	30	R
Controle	-2,34 ± 0,05 <sup>b</sup> 	-0,01 ± 0,0003 <sup>c</sup> 	-0,01 ± 0,0002 <sup>b</sup> 	-0,01 ± 0,0002 <sup>b</sup> 	-0,01 ± nd <sup>c</sup> 	-0,01 ± 0,0002 <sup>a</sup> 	-0,01 ± 0,0003 <sup>b</sup> 	-0,01 ± 0,0002 <sup>b</sup> 	-0,01 ± 0,0003 <sup>b</sup> 
1 mg	0,55 ± 1,70 <sup>b</sup> 	7,76 ± 1,40 <sup>b</sup> 	7,39 ± 1,09 <sup>b</sup> 	5,23 ± 0,39 <sup>b</sup> 	6,96 ± 1,10 <sup>b</sup> 	13,83 ± 12,90 <sup>a</sup> 	6,49 ± 1,27 <sup>b</sup> 	6,30 ± 0,93 <sup>b</sup> 	2,76 ± 0,01 <sup>ab</sup> 
2 mg	9,88 ± 2,38 <sup>a</sup> 	21,27 ± 4,80 <sup>a</sup> 	21,48 ± 6,38 <sup>a</sup> 	17,54 ± 4,48 <sup>a</sup> 	19,83 ± 4,13 <sup>a</sup> 	12,92 ± 4,70 <sup>a</sup> 	20,19 ± 5,37 <sup>a</sup> 	19,8 ± 6,03 <sup>a</sup> 	16,66 ± 10,56 <sup>a</sup> 

\*Os valores são expressos como média ± DP. Médias na mesma coluna com letras distintas diferem significativamente entres si, pelo teste de Tukey (p<0,05). \*nd= nada determinado.  
R = exposição em ácido por 20 min.

O tempo de resposta em relação à mudança de cor dos filmes e a cor assumida dependerão da fonte e da estrutura da antocianina, bem como da interação do pigmento com a matriz polimérica e com os compostos voláteis. Os filmes produzidos neste trabalho apresentaram um tempo de resposta de 3 minutos para a mudança de cor. A incorporação de antocianinas na matriz polimérica possibilitou a detecção de compostos voláteis básicos por meio da alteração de cor, passando de vermelho-amarronzado para amarelo. Este resultado evidencia o potencial desses materiais para serem utilizados como embalagens inteligentes de alimentos proteicos, nas quais a degradação libera amônia volátil, responsável pela alteração de cor. Isso permite que o material comunique aos consumidores as reais condições de qualidade dos alimentos embalados.

#### 4. CONCLUSÃO

A incorporação do extrato de antocianinas da casca de berinjela na matriz polimérica á base de PVA em baixa quantidade possibilitou o desenvolvimento de filmes avermelhados e não foi suficiente para modificar algumas propriedades físicas (espessura, umidade, solubilidade, WVP e MY), químicas e de biodegradação dos filmes. Os filmes desenvolvidos apresentaram capacidade de modificação de cor quando expostos à condições básicas e ácidas, indicando eficiência para detectar condições de pH básico e ácido, sendo a mudança de cor perceptível ao olho nu, o que viabiliza a aplicação do material para confecção de embalagens indicadoras de pH.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abd El-Rehim, H., Kamal, H., Hegazy, E. S. A., Soliman, E. S., & Sayed, A. (2018). Use of gamma rays to improve the mechanical and barrier properties of biodegradable cellulose acetate nanocomposite films. *Radiation Physics and Chemistry*, 153, 180-187. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2018.08.007>

Abedi-Firoozjah, R., Yousefi, S., Heydari, M., Seyedfatehi, F., Jafarzadeh, S., Mohammadi, R., ... & Garavand, F. (2022). Application of red cabbage anthocyanins as pH-sensitive pigments in smart food packaging and sensors. *Polymers*, 14(8), 1629. <https://doi.org/10.3390/polym14081629>

Alnadari, F., Al-Dalali, S., Pan, F., Abdin, M., Frimpong, E. B., Dai, Z., ... & Zeng, X. (2023). Physicochemical Characterization, Molecular Modeling, and Applications of Carboxymethyl Chitosan-Based Multifunctional Films Combined with Gum Arabic and Anthocyanins. *Food and Bioprocess Technology*, 1-19. <https://doi.org/10.1007/s11947-023-03122-0>

ASTM - American Society Standard Testing and Materials. Philadelphia: ASTM. (2021). Standard Practice for Conditioning Plastics for Testing. D618-21.

ASTM – American Society Standard Testing and Materials. (2012). Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. D882-12, p. 12.

ASTM - American Society Standard Testing and Materials. Philadelphia: ASTM. (2005). Standard test methods for water vapor transmission of materials. E96/E96M.

Bilgiç, S., Söğüt, E., & Seydim, A. C. (2019). Chitosan and starch based intelligent films with anthocyanins from eggplant to monitor pH variations. *Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology*, 7, 61-66. <https://doi.org/10.24925/turjaf.v7isp1.61-66.2705>

Cao, L., Ma, Q., Liang, T., Sun, G., Chi, W., Zhang, C., ... & Wang, L. (2019). A semen cassia gum-based film with visual–olfactory function for indicating the freshness change of animal protein-rich food. *International journal of biological macromolecules*, 133, 243-252. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.04.045>

Canevarolo Jr, S. V. (2013). Ciência dos polímeros – Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 3ª edição, *Artliber editora, São Paulo*. Disponível em: [https://www.artliber.com.br/amostra/ciencia\\_dos\\_polimeros.pdf](https://www.artliber.com.br/amostra/ciencia_dos_polimeros.pdf). Acesso em: 22 ago. 2023.

Choi, I., Lee, J. Y., Lacroix, M., & Han, J. (2017). Intelligent pH indicator film composed of agar/potato starch and anthocyanin extracts from purple sweet potato. *Food chemistry*, 218, 122-128. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.09.050>

Coughlan, K., Shaw, N. B., Kerry, J. F., & Kerry, J. P. (2004). Combined effects of proteins and polysaccharides on physical properties of whey protein concentrate-based edible films. *Journal of food science*, 69(6), E271-E275. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2004.tb10997.x>

Damodaran, S., & Parkin, K. L. (2018). *Química de alimentos de Fennema*, p 677-748. Artmed editora.

Da Silva, N. M. C., Albuquerque, E. C. D. M. C., & Fialho, R. L. (2015). PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA SOBRE FILME BIODEGRADÁVEL INTELIGENTE. *Cadernos de Prospecção*, 8(1), 57-57. <https://doi.org/10.9771/s.cprosp.2015.008.007>

De Almeida Barbosa, L. C. (2007). *Espectroscopia no infravermelho: na caracterização de compostos orgânicos*. Ed. UFV.

De Paula, A. G. P., Heemann, A. C. W., Heemann, R., & de Lima, C. P. (2019). Avaliação da estabilidade das antocianinas do açaí no período de 28 dias em diferentes condições/Evaluation of the stability of the anthocyanins of açaí in the period of 28 days under different conditions. *Brazilian Journal of Health Review*, 2(5), 4811-4823. <https://doi.org/10.34119/bjhrv2n5-078>

Duan, N., Li, Q., Meng, X., Wang, Z., & Wu, S. (2021). Preparation and characterization of k-carrageenan/konjac glucomannan/TiO<sub>2</sub> nanocomposite film with efficient anti-fungal activity and its application in strawberry preservation. *Food Chemistry*, 364, 130441. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130441>

- Escobar, D., Sala, A., Silvera, C., Harsipe, R., & Márquez, R. (2009). Películas biodegradables y comestibles desarrolladas en base a aislado de proteínas de suero lácteo: estudio de dos métodos de elaboración y del uso de sorbato de potasio como conservador. *Innotec*, (4 ene-dic), 33-36. <https://doi.org/10.26461/04.07>
- Ezati, P., Khan, A., Rhim, J. W., Roy, S., & Hassan, Z. U. (2023). Saffron: Perspectives and sustainability for active and intelligent food packaging applications. *Food and Bioprocess Technology*, 16(6), 1177-1196. <https://doi.org/10.1007/s11947-022-02949-3>
- Faria, F. D. O., Vercelheze, A. E. S., & Mali, S. (2012). Propriedades físicas de filmes biodegradáveis à base de amido de mandioca, álcool polivinílico e montmorilonita. *Química Nova*, 35, 487-492. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000300009>
- Fathi, M., Samadi, M., Abbaszadeh, S., & Nourani, M. R. (2022). Fabrication and characterization of multifunctional bio-safe films based on Carboxymethyl Chitosan and Saffron Petal Anthocyanin Reinforced with Copper Oxide Nanoparticles for sensing the meat freshness. *Journal of Polymers and the Environment*, 30(11), 4538-4549. <https://doi.org/10.1007/s10924-022-02490-6>
- Franco, M. D. O. K., Suarez, W. T., Dos Santos, V. B., Resque, I. S., Dos Santos, M. H., & Capitán-Vallvey, L. F. (2021). Microanalysis based on paper device functionalized with cuprizone to determine Cu<sup>2+</sup> in sugar cane spirits using a smartphone. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 253, 119580. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.119580>
- Giusti, M. M., & Wrolstad, R. E. (2001). Characterization and measurement of anthocyanins by UV-visible spectroscopy. *Current protocols in food analytical chemistry*, (1), F1-2. <https://doi.org/10.1002/0471142913.faf0102s00>
- Kang, S., Wang, H., Xia, L., Chen, M., Li, L., Cheng, J., ... & Jiang, S. (2020). Colorimetric film based on polyvinyl alcohol/okra mucilage polysaccharide incorporated with rose anthocyanins for shrimp freshness monitoring. *Carbohydrate Polymers*, 229, 115402. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115402>
- Kit, I., & Kahyaoglu, L. N. (2023). Colorimetric Sensing Films of Visible-Light Curable Furfuryl Gelatin for Visual Monitoring of Chicken Freshness. *Food and Bioprocess Technology*, 1-16. <https://doi.org/10.1007/s11947-023-03152-8>
- Kurek, M., Garofulić, I. E., Bakić, M. T., Šćetar, M., & Uzelac, V. D. (2018). Development and evaluation of a novel antioxidant and pH indicator film based on chitosan and food waste sources of antioxidants. *Food Hydrocolloids*, 84, 238-246. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.05.050>
- Laycock, B., Nikolić, M., Colwell, J. M., Gauthier, E., Halley, P., Bottle, S., & George, G. (2017). Lifetime prediction of biodegradable polymers. *Progress in Polymer Science*, 71, 144-189. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.02.004>
- Lin, X., Li, N., Xiao, Q., Guo, Y., Wei, J., Jiao, T., ... & Chen, X. (2022). Polyvinyl alcohol/starch-based film incorporated with grape skin anthocyanins and metal-organic framework crystals for colorimetric monitoring of pork freshness. *Food Chemistry*, 395, 133613. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.133613>

- Liu, D., Zhang, C., Pu, Y., Chen, S., Li, H., & Zhong, Y. (2023). Novel colorimetric films based on polyvinyl alcohol/sodium carboxymethyl cellulose doped with anthocyanins and betacyanins to monitor pork freshness. *Food Chemistry*, 404, 134426. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.134426>
- Liu, D., Cui, Z., Shang, M., & Zhong, Y. (2021). A colorimetric film based on polyvinyl alcohol/sodium carboxymethyl cellulose incorporated with red cabbage anthocyanin for monitoring pork freshness. *Food Packaging and Shelf Life*, 28, 100641. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2021.100641>
- Liu, J., Meng, C. G., Liu, S., Kan, J., & Jin, C. H. (2017). Preparation and characterization of protocatechuic acid grafted chitosan films with antioxidant activity. *Food Hydrocolloids*, 63, 457-466. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.09.035>
- Liu, Y., Zhang, X., Li, C., Qin, Y., Xiao, L., & Liu, J. (2020). Comparison of the structural, physical and functional properties of  $\kappa$ -carrageenan films incorporated with pomegranate flesh and peel extracts. *International journal of biological macromolecules*, 147, 1076-1088. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.10.075>
- Lourdin, D., Coignard, L., Bizot, H., & Colonna, P. (1997). Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials. *Polymer*, 38(21), 5401-5406. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(97\)00082-7](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(97)00082-7)
- Lozano-Navarro, J. I., Díaz-Zavala, N. P., Velasco-Santos, C., Melo-Banda, J. A., Páramo-García, U., Paraguay-Delgado, F., ... & Zapién-Castillo, S. (2018). Chitosan-starch films with natural extracts: Physical, chemical, morphological and thermal properties. *Materials*, 11(1), 120. <https://doi.org/10.3390/ma11010120>
- Ma, Q., Du, L., & Wang, L. (2017). Tara gum/polyvinyl alcohol-based colorimetric NH<sub>3</sub> indicator films incorporating curcumin for intelligent packaging. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 244, 759-766. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.01.035>
- Março, P. H., Poppi, R. J., & Scarminio, I. S. (2008). Procedimentos analíticos para identificação de antocianinas presentes em extratos naturais. *Química Nova*, 31, 1218-1223. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000500051>
- Martucci, J. F., & Ruseckaite, R. A. (2009). Biodegradation of three-layer laminate films based on gelatin under indoor soil conditions. *Polymer Degradation and Stability*, 94(8), 1307-1313. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.03.018>
- Merz, B., Capello, C., Leandro, G. C., Moritz, D. E., Monteiro, A. R., & Valencia, G. A. (2020). A novel colorimetric indicator film based on chitosan, polyvinyl alcohol and anthocyanins from jambolan (*Syzygium cumini*) fruit for monitoring shrimp freshness. *International journal of biological macromolecules*, 153, 625-632. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.03.048>
- Nogueira, D., Marasca, N. S., Latorres, J. M., Costa, J. A. V., & Martins, V. G. (2022). Effect of an active biodegradable package made from bean flour and açai seed extract on the quality of olive oil. *Polymer Engineering & Science*, 62(4), 1070-1080. <https://doi.org/10.1002/pen.25907>

- Oladzadabbasabadi, N., Nafchi, A. M., Ghasemlou, M., Ariffin, F., Singh, Z., & Al-Hassan, A. A. (2022). Natural anthocyanins: Sources, extraction, characterization, and suitability for smart packaging. *Food Packaging and Shelf Life*, *33*, 100872. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2022.100872>
- Pereira Jr, V. A., de Arruda, I. N. Q., & Stefani, R. (2015). 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. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2014.05.014>
- PÉREZ-CÓRDOBA, Luis J.; NORTON, Ian T.; BATCHELOR, Hannah K.; GKATZIONIS, Konstantinos; SPYROPOULOS, Fotios; SOBRAL, Paulo J. A. Physico-chemical, antimicrobial and antioxidant properties of gelatin-chitosan based films loaded with nanoemulsions encapsulating active compounds. *Food hydrocolloids*, v. 79, p. 544-559, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.12.012>
- Pigozzi, M. T., Silva, V. M., Mendes, F. Q., Oliveira, I. R. N. D., Moraes, A. R. F., & Lopes, E. A. (2020). Post-harvest quality of papaya coated with polivinilic alcohol and maize starch. *Ciência e Agrotecnologia*, *45*. <https://doi.org/10.1590/1413-7054202145019120>
- QUINA, Frank H. (2016). Antocianinas: A (Foto)Química das Cores de Frutas e Flores. 29º Reunião Anual. Sociedade Brasileira de Química
- Rodriguez-Amaya, D. B. (2019). Update on natural food pigments-A mini-review on carotenoids, anthocyanins, and betalains. *Food Research International*, *124*, 200-205. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.05.028>
- Saberi, B., Vuong, Q. V., Chockchaisawasdee, S., Golding, J. B., Scarlett, C. J., & Stathopoulos, C. E. (2017). Physical, barrier, and antioxidant properties of pea starch-guar gum biocomposite edible films by incorporation of natural plant extracts. *Food and Bioprocess Technology*, *10*, 2240-2250. <https://doi.org/10.1007/s11947-017-1995-z>
- Socaciu, MI, Fogarasi, M., Semeniuc, CA, Socaci, SA, Rotar, MA, Mureşan, V., ... & Vodnar, DC (2020). Formulação e caracterização de filmes comestíveis antimicrobianos à base de isolado protéico de soro de leite e óleo essencial de estragão. *Polímeros*, *12* (8), 1748. <https://doi.org/10.3390/polym12081748>
- Tan, J., Han, Y., Han, B., Qi, X., Cai, X., Ge, S., & Xue, H. (2022). Extraction and purification of anthocyanins: A review. *Journal of Agriculture and Food Research*, *8*, 100306. <https://doi.org/10.1016/j.jafr.2022.100306>
- Tongnuanchan, P., Benjakul, S., & Prodpran, T. (2013). Physico-chemical properties, morphology and antioxidant activity of film from fish skin gelatin incorporated with root essential oils. *Journal of Food Engineering*, *117*(3), 350-360. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.03.005>
- Wang, Y., Zhang, J., & Zhang, L. (2022). An active and pH-responsive film developed by sodium carboxymethyl cellulose/polyvinyl alcohol doped with rose anthocyanin extracts. *Food Chemistry*, *373*, 131367. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131367>



Yadav, N., & Hakkarainen, M. (2021). Degradable or not? Cellulose acetate as a model for complicated interplay between structure, environment and degradation. *Chemosphere*, 265, 128731. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.02.004>

Yildiz, E., Sumnu, G., & Kahyaoglu, L. N. (2021). Monitoring freshness of chicken breast by using natural halochromic curcumin loaded chitosan/PEO nanofibers as an intelligent package. *International Journal of Biological Macromolecules*, 170, 437-446. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.12.160>

Yong, H., Wang, X., Zhang, X., Liu, Y., Qin, Y., & Liu, J. (2019). Effects of anthocyanin-rich purple and black eggplant extracts on the physical, antioxidant and pH-sensitive properties of chitosan film. *Food Hydrocolloids*, 94, 93-104. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.03.012>

Zeng, P., Chen, X., Qin, Y. R., Zhang, Y. H., Wang, X. P., Wang, J. Y., ... & Zhang, Y. S. (2019). Preparation and characterization of a novel colorimetric indicator film based on gelatin/polyvinyl alcohol incorporating mulberry anthocyanin extracts for monitoring fish freshness. *Food Research International*, 126, 108604. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2019.108604>

Zhang, X., Zou, W., Xia, M., Zeng, Q., & Cai, Z. (2022). Intelligent colorimetric film incorporated with anthocyanins-loaded ovalbumin-propylene glycol alginate nanocomplexes as a stable pH indicator of monitoring pork freshness. *Food chemistry*, 368, 130825. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130825>

## V – CAPÍTULO III – ESTABILIDADE DE FILMES INTELIGENTES COM ADIÇÃO DE ANTOCIANINAS DA CASCA DA BERINJELA (*Solanum melongena L.*)

Neste capítulo apresenta-se o esboço do artigo a ser submetido para a Revista “Food Chemistry”. ISSN 1873-7072.

### RESUMO

Neste trabalho, foi avaliado a estabilidade de cor de filmes de polivinil álcool, incorporados com diferentes concentrações de extrato de antocianinas da casca de berinjela (*Solanum melongena L.*), e sua resposta a diferentes compostos voláteis (ácido e base) após acondicionamento por 30 dias na presença e na ausência de luz. Posteriormente, avaliou-se à exposição dos filmes a compostos básicos e ácidos, com o objetivo de analisar o comportamento cromático dos filmes inteligentes após armazenamento. Portanto, testes de análise de cor e avaliações espectrofotométricas foram feitas ao longo de todo trabalho. Foi observado que a coloração dos filmes inteligentes e a resposta cromática dos filmes inteligentes manteve-se, mesmo na presença de luz, e que as cores alteraram de vermelho amarronzado para o amarelo, e do amarelo para o avermelhado (reversibilidade) quando expostos à compostos voláteis básico e ácido, respectivamente. Valores mais altos da coordenada  $b^*$  ( $26,92 \pm 2,60$ ;  $29,66 \pm 3,49$ ), após exposição ao composto básico, foi observado nos filmes incorporados com 2 mg de antocianinas/mL de extrato (PVAB2), após 30 dias de armazenamento na presença de luz e no escuro, respectivamente. Ademais, embora as mudanças cromáticas do filme inteligente produzido pela adição de 1 mg de antocianinas/mL de extrato (PVAB1) tenha sido observada a nível experimental, o mesmo pode não ser considerado perceptível ao olho humano. Dessa forma, recomenda-se o tratamento PVAB2 como indicador inteligente para compostos básicos, uma vez que a mudança de cor foi mantida após o armazenamento, sendo esta perceptível ao olho nu.

**Palavras-Chave:** Antocianinas; Filmes indicadores; Mudança de cor; Segurança alimentar.

## ABSTRACT

In this study, the color stability of polyvinyl alcohol films, incorporated with different concentrations of anthocyanin extract from eggplant peel (*Solanum melongena L.*), and their response to different volatile compounds (acid and base) were assessed after 30 days of storage in the presence and absence of light. Subsequently, the exposure of the films to acidic and basic compounds was evaluated to analyze the chromatic behavior of the intelligent films after storage. Therefore, color analysis tests and spectrophotometric evaluations were conducted throughout the entire study. It was observed that the coloration and chromatic response of the intelligent films persisted even in the presence of light. The colors changed from reddish-brown to yellow and yellow to reddish (reversibility) when exposed to basic and acidic volatile compounds, respectively. Higher values of the b\* coordinate ( $26.92 \pm 2.60$ ;  $29.66 \pm 3.49$ ) after exposure to the basic compound were observed in films incorporated with 2 mg of anthocyanins/mL of extract (PVAB2) after 30 days of storage in both light and dark conditions, respectively. Furthermore, although the chromatic changes in the intelligent film produced by adding 1 mg of anthocyanins/mL of extract (PVAB1) were observed at an experimental level, they may not be considered perceptible to the human eye. Therefore, the PVAB2 treatment is recommended as an intelligent indicator for basic compounds, as the color change was maintained after storage and is perceptible to the naked eye.

**Keywords:** Anthocyanins; Indicator films; Color change; Food safety.

## 1. INTRODUÇÃO

A embalagem inteligente destinada ao condicionamento dos alimentos é capaz de fornecer aos consumidores, em tempo real, informações acessíveis e de fácil interpretação sobre a degradação dos alimentos, por meio de modificações de cor que conseguem ser captados ao olho nu (Becerril, Nerín; Silva, 2021; Khoo et al., 2017). A elaboração de filmes indicadores de compostos voláteis ácidos/básicos e de pH se baseia na incorporação de pigmentos naturais à base de antocianinas na matriz polimérica, fornecendo uma rápida resposta colorimétrica (Becerril, Nerín; Silva, 2021).

Nas categorias das antocianinas, são mais comumente encontradas nos alimentos as cianidina, delphinidina, pelargonidina, peonidina, petunidina e malvidina, que são capazes de isomerizar nas soluções apresentando diversas cores a depender do potencial hidrogeniônico presente em uma determinada solução ou mistura (Bhargava et al., 2020; Delgado-vargas; Jiménez; Paredes-López, 2000). Em geral, a cor intensa apresentada pelas antocianinas é devido ao aumento da metilação dos grupos hidroxila no anel B, que fornece uma maior estabilidade, enquanto o aumento da cor azulada é decorrente da hidroxilação que diminui a estabilidade do pigmento (Rodríguez-Amaya, 2019).

A estabilidade das antocianinas é influenciada com base nas variações de pH, exposição a luz, oxigênio, enzimas, aquecimento e estrutura química. Essas alterações podem ser convertidas por meio do uso de alguns aditivos, como os antioxidantes, que atuam protegendo o pigmento por causa dos polifenóis presentes em sua composição (De Paula et al., 2019; Khoo et al., 2017; Markakis, 2012).

A degradação das antocianinas varia de acordo com a sua estrutura. Basicamente, a estabilidade deste composto é diminuída quando aumenta a hidroxilação e se torna elevada quando ocorre o aumento da metilação. Geralmente, alimentos ricos em cianidina, pelargonidina ou delphinidina agliconas possuem menor estabilidade na sua pigmentação do que alimentos com alto teor de peonidina e malvinidina agliconas, isto porque as hidroxilas do primeiro grupo se encontram livres devido ao menor grau de glicosilação (Damodaran e Parkin, 2018). Nas embalagens inteligentes as antocianinas tem como função responder por alterações colorimétricas as modificações do meio. Caso as antocianinas apresentem maior estabilidade na matriz polimérica, a cor do filme não irá se alterar durante o armazenamento. No entanto, se forem instáveis, terão uma vida de prateleira curta devido à sua rápida mudança de cor, tornando inviável sua utilização como embalagem inteligente.

Nesse contexto, considera-se que as antocianinas são excelentes compostos a serem adicionados na matriz dos materiais devido ao alto potencial indicador de variação de pH e de

vapores ácidos/básicos (Nogueira et al., 2022; Oladzadabbasabadi et al., 2022; Zhang et al., 2014). Essas funcionalidades oportunizam sua empregabilidade em filmes, favorecendo resultados como mudanças visuais colorimétricas rápidas e precisas, a fim de identificar e monitorar o frescor dos alimentos em tempo real (Oladzadabbasabadi et al., 2022). Entretanto, a estabilidade dos filmes deve ser estudada afim de garantir a integridade e funcionalidade do material com o passar do tempo. Deste modo, o objetivo do estudo consistiu em verificar a estabilidade de cor dos filmes incorporados com antocianinas e sua resposta a diferentes compostos voláteis (ácido e base).

## **2. MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1. Elaboração dos filmes indicadores com adição do extrato de antocianinas da casa da berinjela**

Os filmes foram confeccionados pelo método “*casting*”, seguindo a metodologia descrita por Duan et al. (2021), com adaptações. Foram elaborados filmes plastificados à base polimérica de polivinil álcool (Dinâmica LTDA, Brasil), com peso molecular de 104,500 g e grau de hidrólise de 87-59%, denominados por filme controle (PVAC). Também foram preparados filmes inteligentes pela incorporação de extrato hidroalcológico em duas concentrações diferentes 1,0 (PVAB1) e 2,0 (PVAB2) mg de antocianinas/mL de extrato, sendo as concentrações obtidas pela adição de 40 mL e 80 mL do extrato hidroalcológico em 160 e 120 mL da dispersão filmogênica, respectivamente. Os filmes foram produzidos em triplicata para cada tratamento, sendo consideradas repetições os extratos de casca de berinjelas adquiridas no comércio local em três épocas diferentes.

Os filmes foram desenvolvidos a partir da dispersão de PVA 10% m/v, plastificado com 5% (m/v) de glicerol (em função da massa do polímero) e 40 mL ou 80 mL do extrato de antocianina da casca da berinjela, a depender do tratamento (1,0 ou 2,0 mg de antocianinas/mL de extrato), totalizando ao final 200 mL de solução filmogênica. As suspensões foram misturadas sob agitação magnética (25 rpm), em cuba ultra-sônica digital (Soni Clean - Sanders), por 30 minutos. Em seguida, o conteúdo foi disperso em placa de vidro retangular, com borda, de dimensão 33 x 23 cm<sup>2</sup>, sendo posteriormente colocada para secagem em estufa com circulação de ar forçada, a uma temperatura de  $40 \pm 0,5$  °C, por oito horas. O pH das dispersões filmogênicas plastificadas com e sem adição de extrato de berinjela foi 7,0.

### **2.2. Análise de cor dos filmes**

A análise de cor dos filmes foi realizada utilizando a metodologia proposta por Franco et al. (2021), com modificações. As cores dos filmes foram avaliadas por análise digital de imagens sendo os registros fotográficos realizados utilizando um smartphone (Samsung® Galaxy S20-FE, processador Qualcomm Snapdragon 865 Octa-Core, 128GB, câmera traseira lente tripla com resolução ultra-angular, ultragrande-angular e teleobjetiva), e as coordenadas de cor obtidas em escala CIELAB determinadas pelo aplicativo colorimétrico Color Lab versão 1.2, 2017 disponível para sistema operacional Android (PLAY STORE).

As imagens foram capturadas pela manhã, em um ambiente climatizado ( $25 \pm 2$  °C), e iluminado com 9 lâmpadas tubulares fluorescente LED branca (OsRAM T8 18w 6500K) a uma distância de 80 cm em relação as amostras, tendo como plano de fundo uma folha de papel sulfite branca tamanho A4. As amostras foram posicionadas a 10 cm da lente da câmera do smartphone para foco da imagem e determinação dos atributos colorimétricos.

A análise colorimétrica dos filmes foi verificada pelas coordenadas estabelecidas no CIELAB, nas quais:

- $a^*$ = Coordenada colorimétrica que varia do eixo + (vermelho) ao - (verde)
- $b^*$ = Coordenada colorimétrica que varia do eixo + (amarelo) - (azul)
- $L^*$ = Luminosidade

Com os dados da escala CIELAB a diferença total de cor ( $\Delta E$ ) foi calculada. As coordenadas coloriméricas  $L_0^*$ ,  $a_0^*$  e  $b_0^*$  referente às características colorimétricas dos filmes no tempo zero, foram consideradas como referência para cálculo do  $\Delta E$  em função dos valores das coordenadas colorimétricas dos filmes após adição de extrato de antocianinas da berinjela (Equação 1). Também foi determinado o Índice de Saturação ( $C^*$ ) da cor pela Equação 2.

$$\Delta E^* = \sqrt{[(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]} \quad (\text{Eq. 1})$$

Em que:

- $\Delta E^* = (L^* - L^*0)$ ;
- $\Delta a^* = (a^* - a^*0)$ ;
- $\Delta b^* = (b^* - b^*0)$ .

$$C^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2} \quad (\text{Eq. 2})$$

### 2.2.1. Estabilidade da cor dos filmes em 30 dias de armazenamento

A estabilidade da cor dos filmes durante o armazenamento foi avaliada de acordo com o método proposto por Prietto et al. (2017), com adaptações. Os filmes incorporados com extrato de antocianina da casca da berinjela foram armazenados na ausência e na presença de luz, a  $23 \pm 2$  °C, em UR de  $75 \pm 5\%$ , e a cada três dias, durante 30 dias, as coordenadas colorimétricas foram determinadas pelo uso de imagens digitais e os atributos colorimétricos calculados pela Equação 1 e 2 previamente descrita.

### 2.2.2. Capacidade de alteração cromática dos filmes inteligentes após armazenamento quando expostos a compostos básicos e ácidos

A capacidade de alteração de cor dos filmes inteligentes após o armazenamento foi verificada utilizando a metodologia descrita por Kang et al. (2020), com adaptações. Os indicadores colorimétricos armazenados por 30 dias ( $23 \pm 2$  °C, em UR de  $75 \pm 5\%$ ), na ausência e na presença de luz, foram expostos à 8 µL de hidróxido de amônio P.A. (P.M. 35,05) e acondicionados dentro de um dessecador, onde permaneceram por 30 min. Posteriormente, foram calculados os atributos colorimétricos  $\Delta E^*$  (Equação 1),  $C^*$  (Equação 2) e  $h^*$  (Equação 3).

$$h^* = \arctan\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \quad (\text{Eq. 3})$$

Após exposição ao hidróxido de amônio, os filmes foram submetidos às condições ácidas de acordo com a metodologia proposta por Ma et al. (2017), com adaptações. Similarmente, os filmes foram expostos ao ácido acético P.A.-A.C.S. (P.M. 60,05) e acondicionados no interior de um dessecador, onde permaneceu por 20 minutos. Da mesma forma, as coordenadas colorimétricas foram determinadas e os atributos colorimétricos calculados com o objetivo de verificar o processo de reversibilidade e avaliar a capacidade de transição de cor dos filmes durante o prazo de vida de prateleira dos alimentos.

## 2.3. Análise estatística

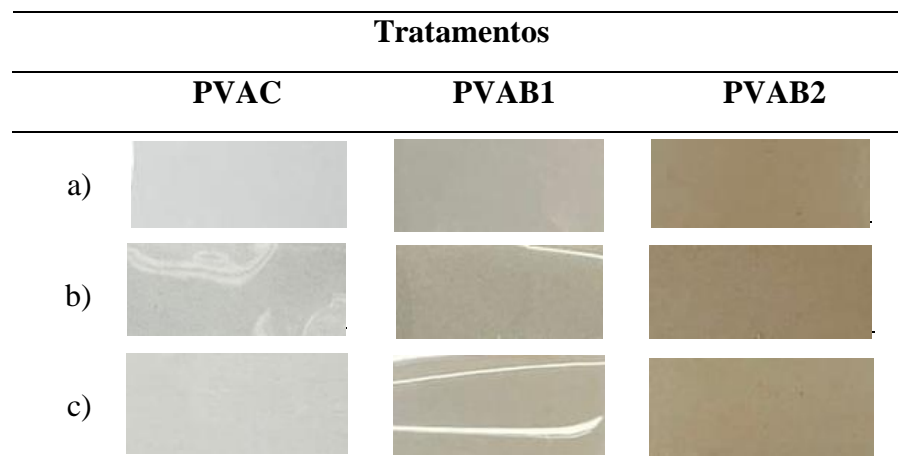
A estabilidade e sensibilidade dos filmes inteligentes incorporados com 0; 1,0 e 2,0 mg de antocianinas/mL de extrato antocianinas da casca de berinjela foram verificadas por meio de

análises colorimétricas. Os dados foram avaliados por Análise de variância (ANOVA), seguida pelo teste de Tukey ao nível de significância de ( $p < 0,05$ ). Para as experimentações em função do tempo, equações de regressão foram ajustados, com  $\alpha = 5\%$  de probabilidade, e o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e a falta de ajuste (Faj) determinados, quando possível. As análises estatísticas foram realizadas utilizando o SAS<sup>®</sup> Software University e os gráficos plotados no OriginPro 2018. As análises foram realizadas com 3, 5 ou 10 réplicas, a depender do tipo de análise.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Avaliação da estabilidade de cor dos filmes após o período de 30 dias de armazenamento

A coloração dos filmes inteligentes durante o armazenamento não apresentou nenhuma alteração visual, demonstrando a estabilidade colorimétrica desse material por 30 dias mesmo na presença de luz (Figura 1b e 1c). Porém, por análises espectrofotométricas foi possível de identificar diferenças.



**Figura 1** - Avaliação visual da estabilidade dos filmes incorporados com extrato de antocianina da casca da berinjela no tempo inicial, sem condições estimuladas (a) durante o armazenamento no período e 30 dias na presença de luz (b) e no escuro (c).

A variação das coordenadas  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  e dos atributos  $\Delta E^*$  e  $C^*$  dos filmes inteligentes ao longo do tempo foi representado por meio de modelos de regressão ajustados, e podem ser observados na Tabela 1. Foi possível observar a manutenção da cor dos filmes inteligentes armazenados por 30 dias, na presença de luz e no escuro. No entanto, para os filmes inteligentes armazenados na ausência de luz, a cor se manteve mais estável, demonstrando maior estabilidade do pigmento na matriz polimérica. Este resultado pode ser observado por meio do



modelo de regressão obtido para o  $\Delta E^*$ , que apresentou um maior aumento em relação ao tempo de armazenamento e concentração de antocianinas, o que acabou influenciando na percepção da diferença total de cor com 30 dias de estocagem para os filmes acondicionados na ausência de luz, enquanto, o menor valor da concentração e do tempo para os filmes armazenados na presença de luz demonstrou a percepção total da cor em um menor tempo de estocagem.

Tassanawat et al. (2007) ressalta que valores de  $\Delta E^*$  maiores que 5 são perceptíveis ao olho humano, no entanto, valores de  $\Delta E^*$  que ultrapassam uma escala acima de 12 pontos podem resultar em espaços de cores absolutamente diferentes. Apesar da degradação de cor superior nos filmes expostos à luz, a equação de regressão indica que a percepção total de cor foi menor em comparação com os filmes armazenados na ausência de luz. No entanto, a mudança visual na cor não foi notável, o que é considerado positivo. Assim, mesmo com a degradação mais acentuada na presença de luz, os filmes ainda podem ser utilizados como sensores inteligentes.

Prietto et al. (2017) reportaram resultados similares ao desse trabalho, no qual filmes sensíveis ao pH, contendo antocianinas extraídas do tegumento do feijão preto e do repolho roxo, apresentaram maior instabilidade quando armazenados com incidência a luz durante 28 dias. Os filmes com adição de antocianinas de repolho roxo apresentaram maior estabilidade do que aqueles com antocianinas de feijão preto quando armazenados em temperatura ambiente e expostos à luz. Estes resultados estão associados ao aumento do valor de  $b^*$  nos filmes de feijão preto em virtude do amarelecimento, o que pode dificultar a percepção total de cor após 28 dias.

O teste de prateleira em embalagens inteligentes é crucial para verificar a estabilidade de cor e determinar a destinação de uso. Com base nos resultados de estabilidade de cor dos filmes, é possível direcioná-los para o armazenamento e monitoramento de alimentos refrigerados, pois podem ser acondicionados tanto na presença quanto na ausência de luz. Assim, no desenvolvimento de embalagens inteligentes, é recomendável utilizar antocianinas que contenham em sua estrutura moléculas aciladas, proporcionando uma maior estabilidade na transição de cor (Prietto et al., 2017).

**Tabela 1** - Modelo de regressão ajustado para os atributos colorimétricos L\*, a\*, b\*, ΔE\* e C\* filmes incorporados com extrato de antocianina da casca da berinjela armazenados por 30 dias.

Armazenamento	Parâmetros	Equação	Faj*	Pr > F	R <sup>2</sup>
30 dias na presença de luz	L*	$\hat{Y}L^* = 75,54643 - 9,94740 c - 1,06274 t + 2,45362 c^2 + 0,02913 t^2$	0,4434	<0,0001	0,4661
	a*	$\hat{Y}a^* = -0,03979 t + 0,04775 ct$	0,2102	<0,0001	0,2263
	b*	$\hat{Y}b^* = -0,03979 t + 0,04775 ct$	0,2102	<0,0001	0,2263
	ΔE*	$\hat{Y}\Delta E^* = 8,30994 + 0,31443 t - 0,25560 ct + 2,62482 c^2$	0,2094	<0,0001	0,2336
	C*	$\hat{Y}C^* = 6,86498 c + 0,47355 t - 0,01118 t^2$	0,7351	<0,0001	0,7432
30 dias no escuro	L*	$\hat{Y}L^* = 72,86234 - 4,40911 c - 1,23949 t + 0,03740 t^2$	0,4383	<0,0001	0,4555
	a*	$\hat{Y}a^* = 64,92427 - 1,96923 c^2$	0,2134	<0,0001	0,2215
	b*	$\hat{Y}b^* = 72,86234 - 4,40911 c - 1,23949 t + 0,03740 t^2$	0,4383	<0,0001	0,4555
	ΔE*	$\hat{Y}\Delta E^* = 16,85125 - 18,62578 c + 0,62199 t + 8,7706 c^2 - 0,02086 t^2$	0,4452	<0,0001	0,4679
	C*	$\hat{Y}C^* = 7,05312 c + 0,33191 t - 0,00839 t^2$	0,7819	<0,0001	0,7886

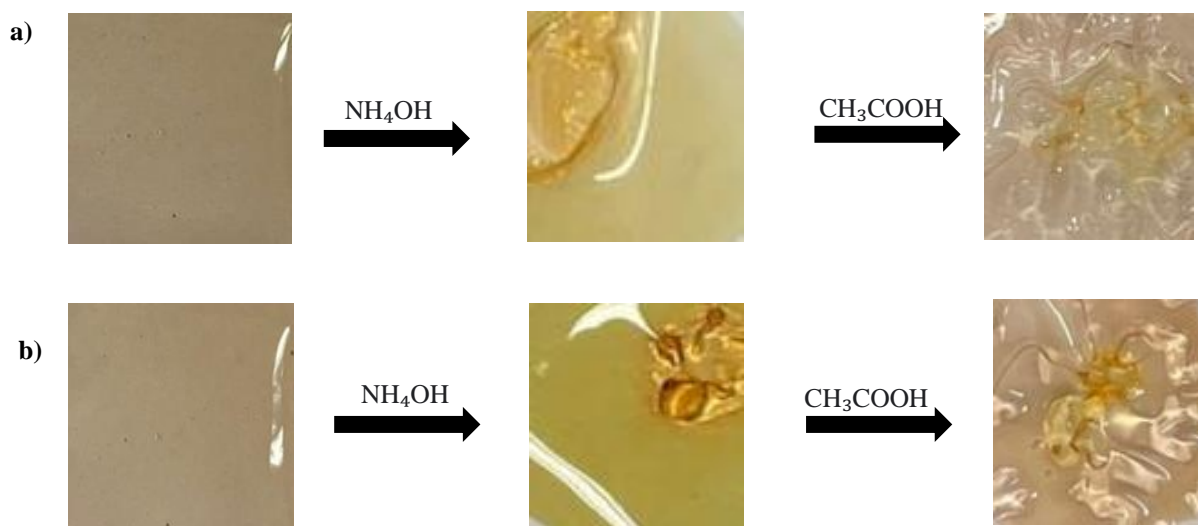
\*Valor-Pr para o modelo de Regressão com o coeficiente significativo pelo teste de Tukey (p<0,05).

### 3.1.1. Capacidade de mudança cromática dos filmes inteligentes após armazenamento quando expostos a compostos básicos e ácidos

Os filmes inteligentes, armazenados por 30 dias, na presença e ausência de luz, também foram expostos primeiramente ao composto volátil básico por 30 min, seguido da exposição ao ácido acético por 20 min, para verificar se a capacidade de reversão da cor, após estocagem, era mantido. Portanto, as coordenadas  $a^*$  e  $b^*$  e os atributos  $\Delta E^*$ ,  $C^*$  e  $h^*$ , assim como o  $R^*$  (reversibilidade dos filmes expostos ao ácido acético na coordenada  $b^*$ ) foram determinados nesse período de exposição dos filmes inteligentes armazenados (Tabela 2).

Similarmente ao comportamento cromático dos filmes inteligentes não armazenados, os valores dos atributos colorimétricos  $b^*$  e  $\Delta E^*$  dos filmes estocados por 30 dias aumentaram com exposição ao hidróxido de amônio ao longo do tempo, apresentando coloração visual amarelada. Esses valores foram maiores nos filmes contendo maior concentração de antocianinas, corroborando com Yong et al. (2019) que atribui ao fato de conter mais pigmentos na matriz polimérica, e portanto proporcionar maior saturação e filmes mais escuros.

A capacidade de reversibilidade da cor dos filmes inteligentes manteve-se mesmo após armazenamento, na presença e ausência de luz, reforçando a manutenção do comportamento cromático desse material. Portanto, os filmes inteligentes, principalmente contendo maior adição de extrato, possuem potencial para aplicação como indicador de compostos voláteis ácidos/básicos (Figura 2 e Tabela 2).



**Figura 2** - Filmes PVAB2 armazenados na presença de luz (a) e no escuro (b) por 30 dias, expostos ao hidróxido de amônio e ao ácido acético para verificar seu potencial indicador e sua reversibilidade.

**Tabela 2** - Valores dos atributos colorimétricos dos filmes, armazenados por 30 dias, e expostos aos compostos voláteis ácidos, posteriormente à exposição aos básicos.

Armazenamento	Amostras	L*	a*	b*	$\Delta E^*$	C*	h*	R*
	PVAC	63,563 $\pm$ 5,49 <sup>a</sup>	0,36 $\pm$ 0,48 <sup>a</sup>	1,71 $\pm$ 1,55 <sup>c</sup>	18,6 $\pm$ 6,53 <sup>a</sup>	1,78 $\pm$ 1,57 <sup>c</sup>	0,52 $\pm$ 1,42 <sup>a</sup>	2,07 $\pm$ 0,03 <sup>b</sup>
Na presença de luz	PVAB1	58,86 $\pm$ 5,09 <sup>a</sup>	-0,09 $\pm$ 2,37 <sup>a</sup>	16,92 $\pm$ 2,80 <sup>b</sup>	14,71 $\pm$ 3,49 <sup>a</sup>	17,05 $\pm$ 2,84 <sup>b</sup>	-0,15 $\pm$ 1,47 <sup>a</sup>	11,01 $\pm$ 3,90 <sup>a</sup>
	PVAB2	51,9 $\pm$ 0,95 <sup>b</sup>	0,74 $\pm$ 0,99 <sup>a</sup>	26,92 $\pm$ 2,60 <sup>a</sup>	24,12 $\pm$ 2,32 <sup>a</sup>	26,95 $\pm$ 2,58 <sup>a</sup>	1,19 $\pm$ 0,57 <sup>a</sup>	13,31 $\pm$ 1,37 <sup>a</sup>
	PVAC	60,92 $\pm$ 1,20 <sup>a</sup>	-1,69 $\pm$ 0,33 <sup>a</sup>	3,57 $\pm$ 0,93 <sup>c</sup>	21,41 $\pm$ 0,23 <sup>a</sup>	3,95 $\pm$ 0,98 <sup>c</sup>	-1,12 $\pm$ 0,03 <sup>a</sup>	2,42 $\pm$ 0,08 <sup>b</sup>
No escuro	PVAB1	60,6 $\pm$ 4,07 <sup>a</sup>	-2,57 $\pm$ 1,06 <sup>a</sup>	16,47 $\pm$ 5,66 <sup>b</sup>	11,6 $\pm$ 4,46 <sup>b</sup>	16,72 $\pm$ 5,77 <sup>b</sup>	-1,41 $\pm$ 0,02 <sup>a</sup>	8,56 $\pm$ 4,19 <sup>b</sup>
	PVAB2	50,9 $\pm$ 3,52 <sup>b</sup>	-0,39 $\pm$ 1,71 <sup>a</sup>	29,66 $\pm$ 3,49 <sup>a</sup>	23,8 $\pm$ 1,41 <sup>a</sup>	29,71 $\pm$ 3,49 <sup>a</sup>	-0,16 $\pm$ 1,54 <sup>a</sup>	16,09 $\pm$ 1,99 <sup>a</sup>

\*Os valores são expressos como média  $\pm$  DP. Médias na mesma coluna com letras distintas diferem significativamente entre si, pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ). \*(L\*) = luminosidade; \*( $\Delta E$ ) = diferença total de cor\*; \*(C) = índice de saturação; \*.h = ângulo de tonalidade e \*R= reversibilidade.

Embora o pigmento antocianínico seja susceptível às variações de pH e exposição a luz, oxigênio, enzimas, aquecimento e estrutura química, podendo a depender das condições degradar o pigmento ligeiramente (De Paula et al., 2019; Khoo et al., 2017; Markakis, 2012), as condições em que os filmes foram submetidos não influenciou tanto no seu comportamento inicial, sendo estes eficientes para comunicar sobre as condições de qualidade do alimento embalado e a serem utilizados em tratamentos de água e efluentes. Deste modo, avaliar o comportamento dos filmes durante o armazenamento é essencial para avaliar a capacidade de utilização dessas embalagens como indicadores e sua viabilidade de comunicação por um determinado tempo.

#### 4. CONCLUSÃO

Os filmes de PVA incorporados com antocianinas da casca de berinjela apresentaram ótima estabilidade durante o armazenamento, apresentando mudança de cor em condições de meio básico e ácido, o que viabiliza a aplicação desses materiais para o desenvolvimento de embalagens inteligentes.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASTM - American Society Standard Testing and Materials. Philadelphia: ASTM. (2021). Standard Practice for Conditioning Plastics for Testing. D618-21. <https://doi.org/10.1520/D0618-21>
- Becerril, R., Nerín, C., & Silva, F. (2021). Bring some colour to your package: Freshness indicators based on anthocyanin extracts. *Trends in Food Science & Technology*, *111*, 495-505. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.02.042>
- Bhargava, N., Sharanagat, V. S., Mor, R. S., & Kumar, K. (2020). Active and intelligent biodegradable packaging films using food and food waste-derived bioactive compounds: A review. *Trends in Food Science & Technology*, *105*, 385-401. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.09.015>
- Damodaran, S., & Parkin, K. L. (2018). *Química de alimentos de Fennema*, p 677-748. Artmed editora.
- De Paula, A. G. P., Heemann, A. C. W., Heemann, R., & de Lima, C. P. (2019). Avaliação da estabilidade das antocianinas do açaí no período de 28 dias em diferentes condições/Evaluation of the stability of the anthocyanins of açaí in the period of 28 days under different conditions. *Brazilian Journal of Health Review*, *2*(5), 4811-4823. <https://doi.org/10.34119/bjhrv2n5-078>
- Delgado-Vargas, F., Jiménez, A. R., & Paredes-López, O. (2000). Natural pigments: carotenoids, anthocyanins, and betalains—characteristics, biosynthesis, processing, and

stability. *Critical reviews in food science and nutrition*, 40(3), 173-289. <https://doi.org/10.1080/10408690091189257>

Duan, N., Li, Q., Meng, X., Wang, Z., & Wu, S. (2021). Preparation and characterization of k-carrageenan/konjac glucomannan/TiO<sub>2</sub> nanocomposite film with efficient anti-fungal activity and its application in strawberry preservation. *Food Chemistry*, 364, 130441. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130441>

Franco, M. D. O. K., Suarez, W. T., Dos Santos, V. B., Resque, I. S., Dos Santos, M. H., & Capitán-Vallvey, L. F. (2021). Microanalysis based on paper device functionalized with cuprizone to determine Cu<sup>2+</sup> in sugar cane spirits using a smartphone. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 253, 119580. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.119580>

Kang, S., Wang, H., Xia, L., Chen, M., Li, L., Cheng, J., ... & Jiang, S. (2020). Colorimetric film based on polyvinyl alcohol/okra mucilage polysaccharide incorporated with rose anthocyanins for shrimp freshness monitoring. *Carbohydrate Polymers*, 229, 115402. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115402>

Khoo, H. E., Azlan, A., Tang, S. T., & Lim, S. M. (2017). Anthocyanidins and anthocyanins: Colored pigments as food, pharmaceutical ingredients, and the potential health benefits. *Food & nutrition research*, 61(1), 1361779. <https://doi.org/10.1080/16546628.2017.1361779>

Ma, Q., Du, L., & Wang, L. (2017). Tara gum/polyvinyl alcohol-based colorimetric NH<sub>3</sub> indicator films incorporating curcumin for intelligent packaging. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 244, 759-766. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.01.035>

Markakis, P. (Ed.). (2012). Anthocyanins as food colors. Elsevier.

Nogueira, D., Marasca, N. S., Latorres, J. M., Costa, J. A. V., & Martins, V. G. (2022). Effect of an active biodegradable package made from bean flour and açai seed extract on the quality of olive oil. *Polymer Engineering & Science*, 62(4), 1070-1080. <https://doi.org/10.1002/pen.25907>

Oladzadabbasabadi, N., Nafchi, A. M., Ghasemlou, M., Ariffin, F., Singh, Z., & Al-Hassan, A. A. (2022). Natural anthocyanins: Sources, extraction, characterization, and suitability for smart packaging. *Food Packaging and Shelf Life*, 33, 100872. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2022.100872>

Pietta, P. G. (2000). Flavonoids as antioxidants. *Journal of natural products*, 63(7), 1035-1042. <https://doi.org/10.1021/np9904509>

Prietto, L., Mirapalhete, TC, Pinto, VZ, Hoffmann, JF, Vanier, NL, Lim, LT, ... & da Rosa Zavareze, E. (2017). Filmes sensíveis ao pH contendo antocianinas extraídas do tegumento do feijão preto e do repolho roxo. *Lwt*, 80, 492-500. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2017.03.006>

Rodriguez-Amaya, D. B. (2019). Update on natural food pigments-A mini-review on carotenoids, anthocyanins, and betalains. *Food Research International*, 124, 200-205. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.05.028>

Tassanawat, S., Phandee, A., Magaraphan, R., Nithitanakul, M., & Manuspiya, H. (2007, January). pH-sensitive PP/clay nanocomposites for beverage smart packaging. In *2007 2nd*

*IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems* (pp. 478-482). IEEE. doi: 10.1109/NEMS.2007.352062.

Yue, X. F., Jing, S. S., Ni, X. F., Zhang, K. K., Fang, Y. L., Zhang, Z. W., & Ju, Y. L. (2021). Anthocyanin and phenolic acids contents influence the color stability and antioxidant capacity of wine treated with mannoprotein. *Frontiers in Nutrition*, 8, 691784. <https://doi.org/10.3389/fnut.2021.691784>

Yong, H., Wang, X., Zhang, X., Liu, Y., Qin, Y., & Liu, J. (2019). Effects of anthocyanin-rich purple and black eggplant extracts on the physical, antioxidant and pH-sensitive properties of chitosan film. *Food Hydrocolloids*, 94, 93-104. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.03.012>

Zhang, X., Lu, S., & Chen, X. (2014). A visual pH sensing film using natural dyes from *Bauhinia blakeana* Dunn. *Sensors and actuators B: Chemical*, 198, 268-273. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.02.094>

## VI – CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os extratos de berinjela obtidos em diferentes épocas apresentaram atividade antioxidante e cores distintas. A utilização de antocianinas no desenvolvimento de embalagens indicadoras de pH tem se destacado por ser um pigmento natural que manifesta diferentes comportamentos em meios aquosos. Polímeros como o PVA mostraram-se compatíveis com as antocianinas obtidas da casca de berinjela, possibilitando o desenvolvimento de materiais com características superiores às embalagens convencionais.

As antocianinas da casca de berinjela adicionadas à matriz polimérica possibilitaram o desenvolvimento de filmes inteligentes capazes de alterar de cor quando expostos a diferentes compostos voláteis, apresentando coloração amarelada em meio básico e vermelho amarronzado em meio ácido. Essa capacidade demonstra uma alternativa viável para o emprego de novas tecnologias aliadas às embalagens, evidenciando, por meio da alteração de cor, as reais condições de qualidade dos alimentos embalados. Isso promove a segurança alimentar, possibilitando aos consumidores realizar escolhas conscientes.

Estudos nessa área têm se tornado crescentes, visando a aplicação dessas embalagens em escala industrial. Devido a isso, é recomendado estudar diferentes fontes de antocianinas e outros polímeros de caráter natural, assim como a sinergia entre os dois compostos e a resposta de cor quando aplicados em alimentos.

Como proposta para trabalhos futuros, recomenda-se adicionar antocianinas em bases poliméricas constituídas de materiais naturais para o desenvolvimento de filmes inteligentes, a fim de analisar o comportamento do pigmento como plastificante, assim como verificar a alteração de cor dos filmes quanto a exposição a diferentes compostos voláteis e quando aplicados em alimentos.

Este estudo pode corroborar com a segurança alimentar, possibilitando a aquisição de alimentos seguros pelos consumidores, além de favorecer a sustentabilidade a depender da característica do polímero utilizado.