

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

Felipe Schneider

**Preparação de selos pH-responsivos para aplicação em embalagem de alimentos  
perecíveis**

Porto Alegre

2022

Felipe Schneider

**Preparação de selos pH-responsivos para aplicação em embalagem de alimentos  
perecíveis**

Trabalho de conclusão apresentado junto a atividade de ensino “Projeto Tecnológico – QUI” do curso de Química Industrial, como requisito parcial à obtenção do grau em Químico Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Douglas Gamba  
Coorientador: Tales da Silva Daitx

Porto Alegre

2022

#### CIP - Catalogação na Publicação

Schneider, Felipe

Preparação de selos pH-responsivos para aplicação em embalagem de alimentos perecíveis / Felipe Schneider. -- 2022.

49 f.

Orientador: Douglas Gamba.

Coorientador: Tales da Silva Daitx.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Curso de Química Industrial, Porto Alegre, BR-RS, 2022.

1. Poli(metacrilato de metila). 2. Azul de bromotimol. 3. Polímero inteligente. 4. Filmes responsivos. 5. Embalagem inteligente. I. Gamba, Douglas, orient. II. Daitx, Tales da Silva, coorient. III. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais e irmã, Marcos Rudolfo Schneider, Clair da Silva Martins e Eduarda Schneider que me deram todo o suporte e a base para eu chegar na universidade federal.

A minha companheira, Mikaela Lanfredi, que esteve sempre ao meu lado em diversos momentos de dificuldade, me apoiando para seguir em frente.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Douglas Gamba, por aceitar este desafio e me mostrar através de seus ensinamentos um novo olhar sobre a química.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Tales da Silva Daitx, pela compreensão e colaboração ao longo do trabalho, me ajudando a entender pontos de vista diferentes.

A todos meus colegas que me ajudaram ao longo dos anos, seja conversando nos intervalos no café da química, durante as atividades acadêmicas ou almoçando depois das aulas de sábado pela manhã, um agradecimento especial para André Tassoni Souza, Arthur Cavada de Campos Velho, Josué Bernardo Martins Jandrey, Leonardo Numair Ceratti, Ricardo Machado Kléber.

*“If somehow the Lord gave me a second chance at the moment...*

*I would do it all over again.”*

Joel, The Last of Us Part II

## RESUMO

As embalagens de alimentos têm evoluído aos longos dos anos, sendo mais acessíveis para produzir em larga escala e trazendo segurança para os consumidores. Porém, apesar desse avanço na qualidade das embalagens e aumento da segurança, ainda há muitas oportunidades de desenvolvimento, principalmente se tratando de alimentos perecíveis como carnes. Um novo grupo de embalagens, denominado embalagens inteligentes pode apresentar o estado atual do produto dentro da embalagem sem a necessidade de ser retirado da embalagem. Os polímeros são os materiais mais utilizados atualmente em embalagens, e nas embalagens inteligentes, também são os mais difundidos principalmente devido a sua versatilidade. Desta maneira, com base no avanço das embalagens inteligentes, este trabalho se propõe a produzir um polímero inteligente que possa dar origem a um filme inteligente que seja integrado a embalagem de alimentos cárneos, para indicar sua degradação. Para isso, através de uma polimerização radicalar em emulsão foi sintetizado um polímero formado por metacrilato de metila e um agente reticulante. Dentro do retículo deste polímero foi inserido o corante azul de bromotimol que tem uma faixa de coloração bem definida em pH ácido e básico, e através da troca de coloração faz a indicação da condição do meio (proteínas em decomposição apresentam pH básico). Com o polímero formado foram produzidos dois filmes biodegradáveis, um formado com poli(ácido láctico) e outro formado com amido. Os polímeros produzidos tiveram diferentes concentrações de corante em sua estrutura e foram caracterizados através de análises instrumentais, como análise termogravimétrica, calorimetria exploratória diferencial, espectroscopia de infravermelho de refletância total atenuada com transformada de Fourier, testes físico-químicos com soluções de diferentes pH e comportamento frente a um ambiente simulando proteínas em degradação apresentando resultados satisfatórios. Os filmes produzidos foram testados nos mesmos testes físico-químicos que os polímeros e apresentaram resultados promissores.

Palavras-chave: Poli(metacrilato de metila). Azul de bromotimol. Polímero inteligente. Filmes responsivos. Embalagem inteligente.

## ABSTRACT

Food packaging has evolved over the years, becoming more accessible to produce on a large scale and bringing safety to consumers. However, despite this advance in packaging quality and increased safety, there are still many opportunities for development, especially when it comes to perishable foods such as meat. A new group of packages, called smart packages, can present the current status of the product inside the package without having to be unpacked. Polymers are currently the most used materials in packaging, and in smart packaging, and they are also the most widespread, mainly due to their versatility. In this way, based on the advancement of smart packaging, the goal of this work is to produce a smart polymer that can generate a smart film that can be integrated into the packaging of meat foods, to indicate their degradation. For this, through a radical polymerization in emulsion, a polymer formed by methyl methacrylate and a crosslinking agent was synthesized. Bromothymol blue dye was inserted inside the cross-link of this polymer, which has a well-defined color range throughout acidic and basic pH, and through the color change it can indicate the condition of the medium (decomposing proteins have a basic pH). With the polymer formed, two biodegradable films were produced, one formed with poly(lactic acid) and the other formed with starch. The polymers produced had different dye concentrations in their structure and they were characterized through instrumental analysis, such as thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, attenuated total reflectance infrared spectroscopy with Fourier transform, physicochemical tests with solutions of different pH and behavior in an environment simulating proteins in degradation presenting satisfactory results. The films produced were tested in the same physical-chemical tests as the polymers and showed promising results.

Keywords: Poly(methyl methacrylate). Bromothymol blue. Smart polymer. Responsive films. Smart packaging.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Mudança de coloração com pH no pigmento cátion flavílio e curcumina.....	17
Figura 2 – Representação da polimerização em emulsão convencional. ....	20
Figura 3 – Fotografia do sistema reacional de síntese das partículas de PMMA.....	25
Figura 4 – Fotografia do sistema reacional de síntese das partículas de PMMA contendo ABL. .....	26
Figura 5 – Possível estrutura reticulada formada pelo PMMA, BIS e ABL.....	29
Figura 6 – Estrutura química do indicador de pH ABL. ....	31
Figura 7 – Fotografias das partículas de PMMA/ABL sintetizadas.....	31
Figura 8 – Termograma de TGA para as amostras de PMMA e PMMA reticulado.....	32
Figura 9 – Termograma de TGA para as amostras de PMMA reticulado, ABL e respectivas partículas sintetizadas. ....	33
Figura 10 – Termograma de DSC para as amostras de PMMA puro, PMMA reticulado e respectivos polímeros reticulados sintetizados com ABL.....	35
Figura 11 – Espectros de FTIR-ATR das partículas de PMMA pura e contendo as diferentes proporções do corante ABL.....	36
Figura 12 – Fotografias das partículas PMMA/BIS10%/ABL0,5% em diferentes pH.....	37
Figura 13 – Fotografias das partículas PMMA/BIS10%/ABL1,0% em diferentes pH.....	38
Figura 14 – Fotografias das partículas PMMA/BIS10%/ABL2,5% em diferentes pH.....	38
Figura 15 – Espectro colorimétrico do ABL. ....	39
Figura 16 – Fotografia dos filmes de PLA (PLA20) e de amido de milho (AMI20).....	40
Figura 17 – Resposta ao ambiente simulado com trietilamina no tempo zero. 1) Perspectiva superior com: a) filme amido, b) polímero com ABL, c) filme PLA. 2) Perspectiva lateral com: a) filme amido, b) polímero com ABL, c) filme PLA.....	41
Figura 18 – Resposta ao ambiente simulado com trietilamina após 10 h de ensaio. 1) Perspectiva superior com: a) filme amido, b) polímero com ABL, c) filme PLA. 2) Perspectiva lateral com: a) filme amido, b) polímero com ABL, c) filme PLA. ....	42



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Formas de embalagens inteligentes utilizadas em alimentos. ....	21
Tabela 2 – Dados das formulações utilizadas nas sínteses das partículas de PMMA e rendimento dos produtos formados. ....	30
Tabela 3 – Valores de perda de massa para as partículas sintetizadas e suas temperaturas características de degradação.....	32
Tabela 4 – Valores de $T_g$ para os polímeros sintetizados. ....	35
Tabela 5 – Custos dos materiais para as sínteses dos PMMA/BIS/ABL. ....	44
Tabela 6 – Custos de produção dos filmes. ....	45
Tabela 7 – Custo dos equipamentos. ....	45

## LISTA DE ABREVIATURAS

A/O: água em óleo

ABL: azul de bromotimol

BIS: *N,N'*-metileno-bisacrilamida

DSC: calorimetria exploratória diferencial

FTIR-ATR: espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier com refletância total atenuada

KPS: persulfato de potássio

MMA: metacrilato de metila

O/A: óleo em água

pH: potencial hidrogeniônico

PLA: poli(ácido lático)

PMMA: poli(metacrilato de metila)

SPAM: monooleato de sorbitan

TGA: análise termogravimétrica

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>12</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>13</b>
2.1 OBJETIVO GERAL.....	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	13
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>14</b>
3.1 EMBALAGENS .....	14
3.2 EMBALAGENS INTELIGENTES .....	15
3.3 CORANTES SENSÍVEIS AO MEIO ÁCIDO-BASE.....	16
3.4 POLÍMEROS DE FONTES RENOVÁVEIS E BIODEGRADÁVEIS.....	17
3.5 POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO .....	18
<b>3.5.1 Sistemas e componentes de uma reação de emulsificação .....</b>	<b>19</b>
3.6 SITUAÇÃO ATUAL .....	20
<b>4 METODOLOGIA.....</b>	<b>24</b>
4.1 MATERIAIS .....	24
4.2 SÍNTESE DAS PARTÍCULAS DE POLI(METACRILATO DE METILA) (PMMA)....	24
4.3 SÍNTESE DAS PARTÍCULAS DE PMMA/ABL.....	25
4.4 CARACTERIZAÇÕES DAS PARTÍCULAS DE PMMA.....	26
<b>4.4.1 Análise termogravimétrica (TGA) .....</b>	<b>26</b>
<b>4.4.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) .....</b>	<b>26</b>
<b>4.4.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com refletância total atenuada (FTIR-ATR).....</b>	<b>27</b>
4.5 OBTENÇÃO DE FILMES DE PLA E AMIDO COM AS PARTÍCULAS DE PMMA ..	27
4.6 TESTES FÍSICO-QUÍMICOS .....	28
<b>4.6.1 Teste colorimétrico .....</b>	<b>28</b>
<b>4.6.2 Resposta ao ambiente simulado .....</b>	<b>28</b>
<b>5 Resultados e discussões .....</b>	<b>29</b>

5.1 SÍNTESE DAS PARTÍCULAS DE PMMA .....	29
5.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) .....	31
5.3 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....	34
5.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER COM REFLETÂNCIA TOTAL ATENUADA (FTIT-ATR).....	36
5.5 TESTE COLORIMÉTRICO .....	37
5.6 RESPOSTA AO AMBIENTE SIMULADO.....	40
5.7 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	43
<b>6 CUSTOS .....</b>	<b>44</b>
<b>7 CONCLUSÕES.....</b>	<b>46</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>47</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A qualidade dos alimentos é uma preocupação constante da indústria alimentícia e, por este motivo, a tecnologia envolvida nas embalagens destinadas à conservação destes alimentos também está em constante evolução. As embalagens evoluíram ao longo dos anos, de simples objetos para armazenamento de alimentos e produtos, para se tornarem no sinônimo de qualidade dos alimentos armazenados, além de todas as informações sobre esse produto ali contido, como validade, ingredientes e informações nutricionais, entre outras. Entretanto, apesar de toda a modernização já observada no setor de embalagens para produtos alimentícios, alguns alimentos ainda podem causar problemas para a saúde humana se armazenados de forma inadequada, como é o caso de alimentos perecíveis, especialmente carnes.

As embalagens ativas ou inteligentes são cada vez mais abordadas como a evolução natural das embalagens que temos hoje, sendo capazes de responder a um estímulo que pode ser ele mecânico, químico ou biológico. No que tange alguns estímulos químicos, podemos destacar embalagens responsivas a variações e mudanças do pH do meio. A grande maioria das embalagens que temos hoje no mercado são feitas de polímeros e com as embalagens inteligentes pH-responsivos não é diferente, onde temos dois grupos distintos: aquele onde o próprio polímero responde ao estímulo de pH; e os polímeros que possuem uma substância colorimétrica ancorada ou inserida em sua estrutura capaz de mudar sua coloração conforme pH do meio.

Dentro desta última perspectiva, este trabalho tem por finalidade o desenvolvimento de um selo indicativo de alterações de pH do meio em que estará em contato direto. A fim de evitar perdas do indicador de pH, ou até mesmo levar a uma contaminação do produto com este indicador, esta substância será inserida a uma partícula polimérica através da polimerização radicalar em emulsão.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

O objetivo geral do presente trabalho consiste na preparação de selos sensíveis à mudança de pH. Este selo seria utilizado como um indicador da qualidade do produto, particularmente quando em contato com alimentos perecíveis.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

A fim de alcançar o objetivo principal deste trabalho, os seguintes objetivos específicos foram traçados:

- Preparação, via polimerização radicalar em emulsão, de partículas reticuladas de poli(metacrilato de metila) (PMMA) contendo um corante indicador de mudança de pH no meio;
- Preparação de filmes de poli(ácido lático) (PLA) e de amido contendo as partículas reticuladas com o indicador de pH;
- Avaliação das propriedades das partículas, bem como dos filmes, frente a variações de pH, assim verificando sua eficiência como indicador de alteração do meio.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 EMBALAGENS

As embalagens sempre estiveram em constante evolução conforme a necessidade das pessoas foi aumentando ao longo dos anos. Quando a civilização era em sua grande parte nômade, as pessoas se alimentavam do que a natureza disponibilizava, porém quando as pessoas se fixaram num local onde iriam se abrigar, logo surgiu a necessidade de procurar recipientes para colocarem seus alimentos (RISCH, 2009).

Durante um longo período as embalagens destinadas para armazenamento de alimentos foram usadas sem qualquer preocupação com a qualidade dos produtos. Porém, após a II Guerra Mundial e em decorrência do estilo de vida americano em ascensão, o consumo de alimentos e a preocupação com a sua qualidade cresceram muito. Foi assim que ocorreu uma grande ascensão dos plásticos, que antes em sua grande maioria eram usados em materiais para a guerra, e agora chegavam em diversas aplicações para embalagens de alimentos. O polietileno em 1957 foi o primeiro saco plástico para pães e em 1966 já era mais de 25% de todas as embalagens de pães vendidos (RISCH, 2009). Em 50-60 anos os plásticos praticamente tomaram conta de toda a indústria de alimentos e embalagens, sendo que em 2017 a produção chegou a cerca de 320 milhões de toneladas (PALETTA et al., 2019).

Com o aumento da população e do consumo, as embalagens antigas como vidro, madeira e papel foram sendo cada vez menos utilizadas, devido os polímeros serem mais fáceis de se processar em larga escala, possuírem baixo custo em relação aos demais materiais e tinham uma característica mais fácil de alcançar: segurança do alimento. Assim várias técnicas para moldar essas embalagens foram desenvolvidas como extrusão e sopro. Um exemplo disto temos a *DEAN'S MILK CHUG* que em 1998 começou a vender seu leite em uma embalagem de polietileno que era colocado em molde e soprado a quente para assumir o formato da garrafa, além do fato de a tampa de rosca também ser feita de polímero. A garrafa desenvolvida fornecia uma excelente barreira contra a luz e ajudava a prevenir a deterioração no sabor do leite (RISCH, 2009).

A tecnologia na produção de embalagens de alimento segue sendo aprimorada criando um novo conceito no mercado. As embalagens de alimentos inteligentes conseguem mostrar características sobre o produto, sem que ele seja retirado da embalagem.

### 3.2 EMBALAGENS INTELIGENTES

As embalagens inteligentes e as embalagens ativas são um subgrupo das embalagens *smart packaging*. As embalagens inteligentes são responsáveis por responder a estímulos; já as ativas são responsáveis por liberar ou suprimir compostos, como dióxido de carbono (CAROLINO, 2020).

As embalagens inteligentes podem ser compostas de metais, materiais cerâmicos ou polímeros. Dentre estes, os polímeros são os que apresentam maior versatilidade, onde pode se desenvolver estruturas químicas distintas, desde uma cadeia linear até uma altamente ramificada. Esses polímeros inteligentes, também chamados de polímeros responsivos, são capazes de sofrer mudança de fase ou morfologia quando aplicado um estímulo externo que pode ser químico, físico ou biológico. Por esse motivo esses polímeros vêm despertando enorme interesse nas últimas duas décadas (KOCAK; TUNCER; BÜTÜN, 2017).

As estruturas poliméricas inteligentes são obtidas principalmente por dois métodos principais. O primeiro método ocorre através da polimerização direta de monômeros específicos, onde a cadeia formada precisa ser naturalmente sensível aos estímulos externos. (GUILLERM *et al.*, 2012). Já o segundo método se dá através de reações de modificação estrutural em polímeros previamente formados, como por exemplo, na inserção de receptores biológicos ou marcadores celulares para sistemas do tipo *drug-delivery* (ARNOLD; HUDDLESTON; LOCKLIN, 2012).

Podemos destacar outras aplicações como encapsulamento de fármacos, dispositivos de controle de ambiente, produção de nanopartículas (OFRIDAM *et al.*, 2021). Outra aplicação dos polímeros inteligentes quanto ao estímulo químico, são os polímeros responsivos a pH, os quais podem ser utilizados em embalagens alimentícias para visualização da qualidade do produto. Como exemplo da aplicação dos polímeros responsivos a pH temos a carne fresca, que tem uma deterioração muito rápida e que muitas vezes preocupam os consumidores, pois sua degradação não pode ser visivelmente detectada.

Com base nisso, Cao e colaboradores desenvolveram um filme inteligente de fibra de celulose modificada com hidroxipropiletilamina contendo um corante que irá trocar de coloração conforme degradação do produto. O corante utilizado pelos autores foi o azul de bromotimol (ABL), o qual foi incorporado à matriz polimérica ancorado a estrutura da hidroxipropiletilamina. A base do filme inteligente foi preparada a partir de goma Cassia que foi solubilizada e misturada junto a matriz polimérica, formando o filme através da técnica de evaporação de solvente. Para verificar a alteração de cor pela mudança do pH do meio, um



ensaio de contato deste polímero com amostras de carnes suínas e de aves foi realizado. Os resultados obtidos mostraram que surgiram mudanças de cor esperadas, sendo assim o filme inteligente tem potencial para uso em indicação de deterioração de carne em tempo real. (CAO et al., 2019).

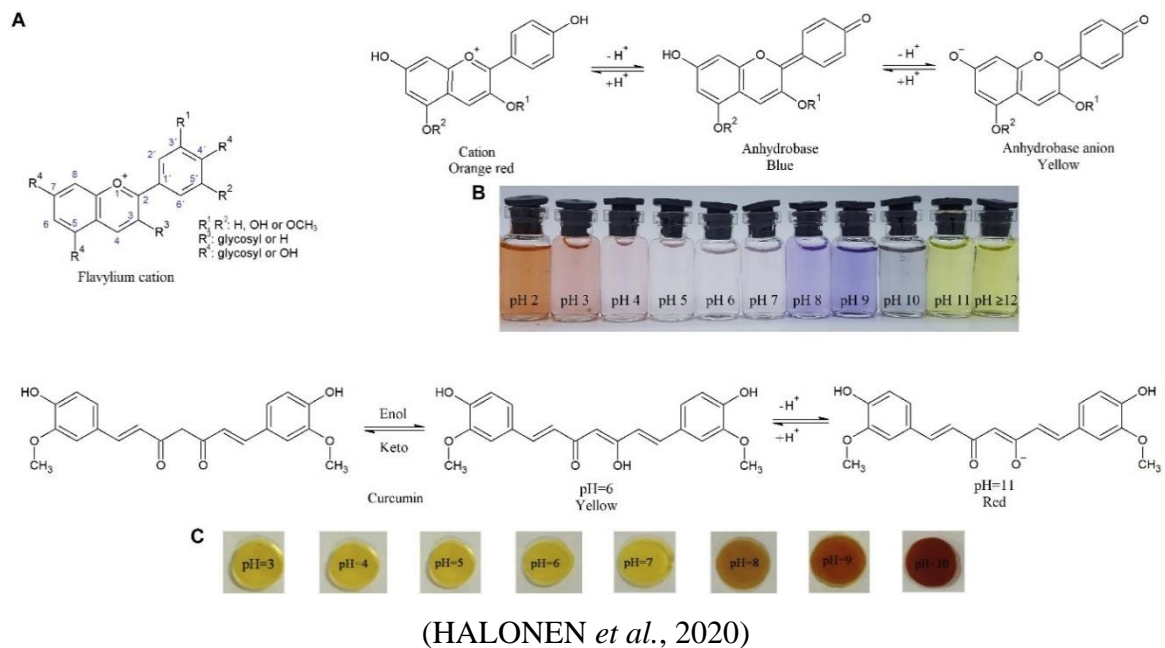
### 3.3 CORANTES SENSÍVEIS AO MEIO ÁCIDO-BASE

A cor dos alimentos é um fator que afeta a percepção sensorial e aceitação dos alimentos pelos consumidores. Diversos pigmentos e corantes tem uma grande mudança na sua coloração quando expostos ao pH característico básico ou ácido, alguns exemplos temos clorofila, carotenoides e até mesmo proteínas (ANDRÉS-BELLO *et al.*, 2013)

Existem diversos corantes e pigmentos sensíveis ao pH e que apesar de não serem ideais para análises seletivas, na grande maioria das vezes é o necessário para atuar de forma específica. Por exemplo, proteínas que se deterioram em bases nitrogenadas voláteis alcalinas (cadaverina, putrescina, histamina, amônia) podem ser identificadas através de um corante que suporte uma ampla faixa de pH (AL BULUSHI *et al.*, 2009). Através desse mecanismo de detecção podemos determinar compostos nitrogenados cíclicos por exemplo, através de vários corantes ancorados em substratos: mirtilo e bagaço de uva vermelha em matriz de quitosana e carboximetil celulose (KUREK *et al.*, 2019), filme de quitosana e amido de milho com extrato de repolho roxo (SILVA-PEREIRA *et al.*, 2015).

De forma parecida com as bases nitrogenadas voláteis em alimentos proteicos como carnes em degradação, temos alguns alimentos como frutas e vegetais com desenvolvimento de patógenos que liberam ácido carbônico no meio dando caráter ácido e sendo detectados no pH ácido. Essa detecção foi realizada usando antocianina/poliisina em uma matriz de celulose por Saliu e colaboradores (SALIU; DELLA PERGOLA, 2018). Neste trabalho, os autores puderam visualizar a faixa de coloração conforme o pH de dois pigmentos naturais como a do cátion flavílio, uma antocianidina que são pigmentos comuns em plantas e da curcumina que também é um pigmento natural Figura 1.

Figura 1 – Mudança de coloração com pH no pigmento cátion flavílio e curcumina.



Além de diversos compostos naturais que podem ser usados como bons indicadores do pH do meio, vários corantes sintéticos também são excelentes formas de realizar a detecção química em embalagens de alimentos como os corantes azo e polidiacetilenos. Alguns sensores de pH a base de azo compostos foram usados para condições tanto ácidas quanto básicas e foram demonstradas por Zhang e colaboradores (ZHANG *et al.*, 2019).

### 3.4 POLÍMEROS DE FONTES RENOVÁVEIS E BIODEGRADÁVEIS

Na indústria alimentícia, uma preocupação crescente é o uso de material de embalagem adequado com características térmicas, mecânicas e de barreira aprimoradas para evitar contaminação e perda de gênero alimentício. Recursos de polímeros de base biológica podem ser usados para o desenvolvimento de bioplásticos biodegradáveis (ASGHER *et al.*, 2020).

Os plásticos provenientes de fontes petroquímicas são os mais utilizados na produção de embalagens industriais atualmente, em razão de serem mais baratos, terem boas propriedades mecânicas, excelentes barreiras contra gás oxigênio, gás carbônico e vapor de água do que outros materiais. Porém, após o consumo do alimento estas embalagens são descartadas, em muitos casos de forma inadequada, e irão impactar negativamente o meio

ambiente. Além de levar em consideração de que a maioria destas embalagens levarão anos para se decomporem, quando isso ocorrer estes plásticos irão se fragmentar em tamanhos menores. Estes pequenos fragmentos, atualmente conhecidos como microplásticos, podem contaminar solo e água e pararem dentro de toda cadeia alimentar animal, pois levará ao efeito de bioacumulação. Mesmo os plásticos que podem ser reprocessados são um grande problema, pois além de serem provenientes de fontes não-renováveis sua reciclagem requer energia, e liberação de gases que provocam o efeito estufa, ou seja acúmulo de gás carbônico e metano no ambiente (ASGHER *et al.*, 2020).

Como alternativa às embalagens produzidas com polímeros de fontes fósseis, temos os polímeros provenientes de fontes renováveis. Eles são produzidos por organismos vivos ou biomassa e alguns ainda são biodegradáveis dentro de um período razoável sem causar problemas ao ambiente (NCUBE *et al.*, 2020).

Temos polímeros que são sintetizados a partir de ácidos graxos, maltose e glicose pela ação de microrganismos como os poli(hidroxicanoatos). Outro exemplo é através da biomassa onde podemos obter polímeros para formação de filmes a partir de celulose e amido (KAWAGUCHI *et al.*, 2016).

Um polímero que é obtido de fontes renováveis e está em ascensão é o poli(ácido láctico) (PLA). Ele é produzido através de biotecnologia, tendo seus monômeros obtidos através de uma fermentação (uso de microrganismos) de resíduos de cana de açúcar e milho em ácido láctico. Após essa etapa ocorre uma polimerização química para produção do polímero PLA (ASGHER *et al.*, 2020).

Neste trabalho foi escolhido a utilização do PLA como material para formar o filme polimérico junto ao polímero reticulado inteligente, justamente por suas características de ser tanto proveniente de fontes renováveis, quanto por ser biodegradável. Outro ponto importante é que o PLA possui estabilidade térmica e sua processabilidade são semelhantes às do polietileno, suas propriedades de barreira de sabor e resistência a graxa/óleo são semelhantes ao poli(tereftalato de etileno), além de apresentar uma baixa temperatura de vedação em relação ao polietileno e polipropileno (AURAS; HARTE; SELKE, 2004).

### **3.5 POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO**

Um dos objetivos específicos deste trabalho consiste na preparação de partículas reticuladas, obtidas através da polimerização do monômero metacrilato de metila. Para isso a técnica que será utilizada é a polimerização radicalar em emulsão.

Numa polimerização radicalar temos os radicais livres gerados a partir da dissociação de iniciadores no meio, os quais serão as espécies reativas responsáveis pelo processo de polimerização. Na polimerização radicalar em emulsão, os monômeros estão dispersos em uma fase contínua, como exemplo a água, que recebe a adição de um surfactante (substâncias capazes de reduzir a tensão superficial do meio), e a polimerização ocorre a partir da dissociação de um iniciador usualmente solúvel na fase contínua em radicais livres, que interagem com esses monômeros em uma estrutura micelar (MANO; MENDES, 2004 ; ODIAN, 2004).

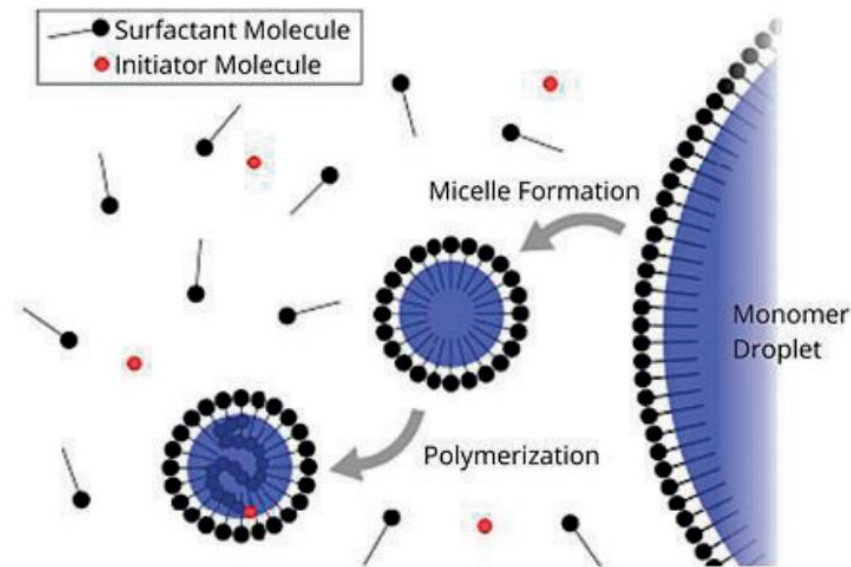
### **3.5.1 Sistemas e componentes de uma reação de emulsificação**

Existem dois tipos de polimerização em emulsão: temos a reação em emulsão convencional onde um monômero hidrofóbico é emulsionado em água usando um iniciador que será solúvel em água; e temos também a polimerização em emulsão inversa, onde são utilizados meios orgânicos de baixa polaridade como xileno para emulsificar os monômeros e a reação é iniciada utilizando um iniciador hidrofóbico. Os métodos são conhecidos como emulsões óleo em água (O/A , convencional) e água em óleo (A/O, inversa) (EL-HOSHOUDY, 2018). Neste trabalho será empregado o método convencional de emulsificação.

Dentre os componentes de uma reação em emulsão podemos citar: monômeros, meio de dispersão, emulsificante e o iniciador solúvel em água (ODIAN, 2004). O meio de dispersão utilizado é a água, onde os monômeros hidrofóbicos são emulsificados por agentes tensoativos (surfactante). Quando a concentração de surfactante excede a concentração micelar crítica ele agrega na forma de micelas esféricas, então a tensão superficial na superfície diminui, como resultado, monômeros hidrofóbicos entram na vizinhança da micela e a reação continua até que todas as gotículas de monômero sejam esgotadas (ODIAN, 2004). Os iniciadores solúveis em água entram na micela onde começa a propagação dos radicais livres. As gotículas de monômero não são capazes de competir com as micelas na captura dos radicais livres gerados pelo iniciador em fase aquosa devido à sua área de superfície relativamente pequena (CHERN, 2006), assim a micela atua como o sítio onde ocorre o encontro entre os iniciadores solúveis e os monômeros hidrofóbicos. À medida que a

polimerização continua dentro da micela, ela vai crescendo com a adição de cada vez mais gotículas de monômero no meio e o complexo denominado látex é formado. A Figura 2 ilustra a polimerização convencional.

Figura 2 – Representação da polimerização em emulsão convencional.



(EL-HOSHOUDY, 2018)

### 3.6 SITUAÇÃO ATUAL

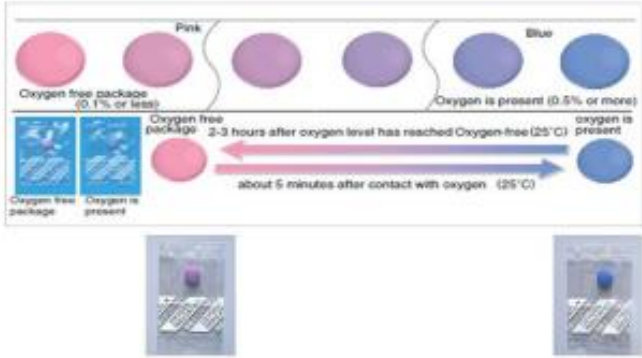
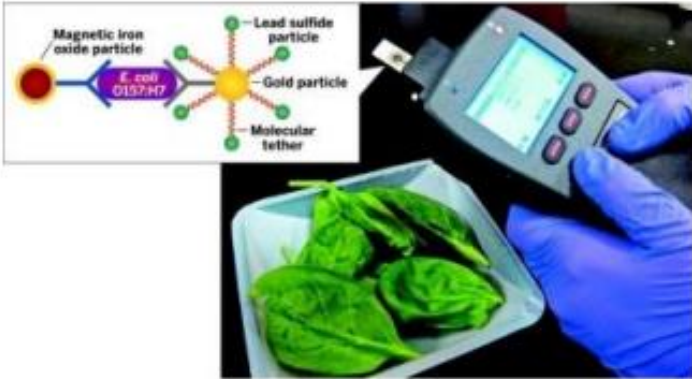


O mercado de polímeros biodegradáveis vem crescendo de forma promissor, principalmente com os poli(hidroxicarbonos) e o PLA, havendo para este segundo uma capacidade produtiva de mais de 360.000 toneladas em 2019 e 2020 (JEM; TAN, 2020).

Já o mercado mundial de *smart packaging* (embalagens ativas + embalagens inteligentes), em 2017, representou US\$ 17,5 bilhões. Até o final de 2025, espera-se que esse mercado alcance um valor de US\$ 32,7 bilhões, crescendo a uma taxa anual média de 8,2% durante o período de 2018 a 2025 (CAROLINO, 2020). Adicionalmente um estudo mostrou que embalagens de alimentos responsivas podem evitar o desperdício de alimentos, devido ser facilmente identificado por produtores e consumidores, economizando conforme estudo, nos Estados Unidos uma estimativa de US\$ 165 bilhões por ano (BROCKGREITENS; ABBAS, 2016).

O trabalho de CAROLINO (2020) cataloga diversas patentes existentes atualmente no âmbito global para embalagens inteligentes em alimentos e demonstra na Tabela 1 quanto ao sistema de indicador utilizado e sua funcionalidade.

Tabela 1 – Formas de embalagens inteligentes utilizadas em alimentos.

Sistemas	Aplicação em Alimentos*	Funcionalidade
Indicadores de frescor		<p>O indicador Freshcode® está impregnado com tinta inteligente, que captura a emissão de gases voláteis liberados durante a deterioração dos peitos de frango em embalagens de atmosfera modificada<sup>51</sup> (MAP) (KAO CHIMIGRAF, 2020).</p>
Indicadores de Tempo/Temperatura		<p>Quando ativado, o Timestrip® Food monitora a temperatura por dias, semanas ou meses, dependendo de suas necessidades. Durante esse período, registrará quanto tempo duram as violações de temperatura indicada para o produto (TIMESTRIP, 2020).</p>
		<p>Os rótulos OnVu™, amplamente utilizados em lojas alemãs. São fixados a produtos refrigerados, e a verificação das condições inadequadas é feita pela cor da maçã no rótulo. Uma maçã branqueada indica que o produto está inadequado para consumo devido ao tempo que permaneceu embalado (BIZERBA, 2019).</p>
		<p>O RipeSense® é um rótulo que muda de cor para indicar a maturação da fruta. Ele reage aos aromas liberados pela fruta à medida que ela amadurece. Sua cor é inicialmente vermelho e gradua para laranja e finalmente amarelo (RIPESENSE, 2020).</p>

Continuação...		
Sistemas	Aplicação em Alimentos*	Funcionalidade
Indicador de Oxigênio		<p>A Mitsubishi Gas Company patenteou e comercializou os indicadores de oxigênio cromogênico para uso em embalagens de alimentos (chamados de "Ageless Eye®").</p> <p>A cor do indicador muda de rosa para azul na presença de oxigênio (MITSUBISHI GAS CHEMICAL, 2020).</p>
Sensores eletrônicos		<p>Sensores eletrônicos portáteis para testar contaminantes em alimentos, como espinafre. O chip de análise detectaria bactérias, como E. coli, em uma amostra após o patógeno aderir a nanopartículas revestidas em dois tipos de anticorpos (inserção, azul e cinza) (WOLF, 2013).</p>
		<p>Embalagem incorpora um sensor de abertura e um circuito eletrônico impresso com tintas condutoras. Desta forma, quando o recipiente for aberto, um sensor alertará sobre sua abertura, ativando um dispositivo eletroluminescente (ARPLAST, 2012).</p>
Portadores de dados		<p>Utilização de tags RFID para verificar a contaminação dos alimentos instantaneamente e à distância. O sistema RFID usa uma pequena antena incorporada em um adesivo ou etiqueta que é fornecido por ondas de rádio em uma frequência específica (SILICONREVIEW, 2018).</p>

Fonte: (CAROLINO, 2020)

Entre esses podemos destacar os rótulos OnVu™, utilizados em embalagens de diversos alimentos como carnes e vegetais na Alemanha, sendo uma etiqueta que é colada na embalagem com um corante azul, que vai perdendo coloração (azul, azul fraco, transparente) de acordo com a exposição a luz ultravioleta e o tempo (BIZERBA, 2022). Outro que se destaca é o rótulo RipeSense® capaz de mudar de cor reagindo ao aroma liberado pela fruta conforme ela amadurece. O sensor é inicialmente vermelho, passa para laranja e finalmente para amarelo (RIPESENSE, 2022).



## 4 METODOLOGIA

### 4.1 MATERIAIS

- a) Metacrilato de metila, TCI (Tokyo Chemical Industry Co. Ltda.);
- b) Persulfato de potássio, P.A., Neon Comercial Ltda.;
- c) Mono-oleato de sorbitol (SPAN 80), TCI (Tokyo Chemical Industry Co. Ltda.);
- d) N,N'- metileno(bisacrilamida) 99%, Sigma-Aldrich Brasil Ltda.;
- e) Azul de bromotimol 99%, Vetec Química Fina Ltda.;
- f) Álcool etílico 95% P.A., ECIBRA Cetus Industria e Comércio de produtos químicos Ltda.;
- g) Clorofórmio P.A., Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda.;
- h) Poli(ácido láctico), ( $M_w = 14.000 \text{ g mol}^{-1}$ , fornecido pela NatureWorks LLC);
- i) Sulfato de alumínio 98%, Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda.;
- j) Óxido de alumínio 98%, Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda.;
- k) Hidróxido de sódio P.A., Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda.;
- l) Ácido clorídrico P.A., Anidrol Produtos para Laboratório;
- m) Amido de milho para fins alimentícios, Maisena Brasil Comércio e Representações Ltda.;
- n) Glicerol P.A., Vetec Química Fina Ltda.

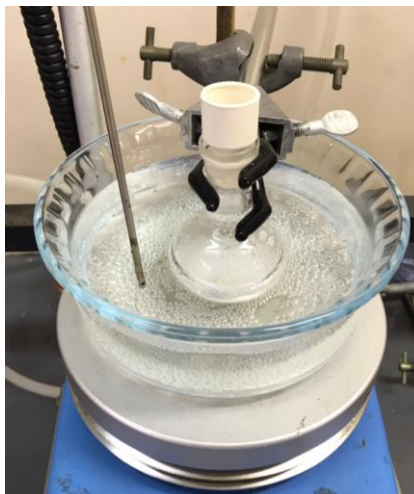
### 4.2 SÍNTESE DAS PARTÍCULAS DE POLI(METACRILATO DE METILA) (PMMA)

Inicialmente, o monômero metacrilato de metila foi purificado através de filtração em coluna de alumina para remoção do agente estabilizante *6-terc*-butil-2,4-xilenol. Após a purificação, foram adicionados a um balão de fundo redondo 0,25 g de SPAM 80, 25 mL de água deionizada previamente fervida e desaerada com nitrogênio gasoso, 5 g do monômero purificado e 0,77 g do agente reticulante BIS. O sistema foi purgado com nitrogênio gasoso por 5 minutos e, então, foram adicionados 0,05 g de iniciador KPS. O sistema permaneceu sob aquecimento a 70 °C sob agitação constante durante 2 h (Figura 3).

Após o período, o balão foi retirado do aquecimento e resfriado em um banho de gelo por 5 min. A essa solução, foram adicionados 15 mL de uma solução coagulante de sulfato de alumínio 0,05% (m/v), e o precipitado formado foi filtrado e lavado com 100 mL de água deionizada à quente e 100 mL de etanol. Após a filtração, o polímero foi seco em estufa a 40

°C até massa constante e posteriormente caracterizado. Para fins comparativos, PMMA sem o agente reticulante BIS foi sintetizado pelo mesmo método reacional.

Figura 3 – Fotografia do sistema reacional de síntese das partículas de PMMA.



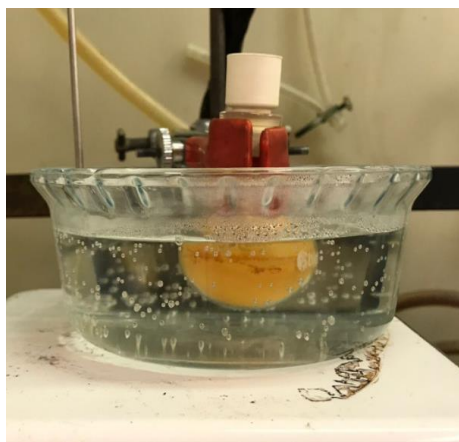
### 4.3 SÍNTESE DAS PARTÍCULAS DE PMMA/ABL

As sínteses das partículas de PMMA contendo o ABL foram realizadas empregando os mesmos procedimentos experimentais descritos anteriormente, onde para cada formulação foram adicionados 0,5%, 1% e 2,5% de ABL (m/m) em relação à quantidade de monômero empregada.

Em um balão de fundo redondo, foram adicionados 0,25 g de SPAM 80, 25 mL de água deionizada previamente fervida e desaerada com nitrogênio gasoso, 5 g do monômero purificado, 0,77 g do agente reticulante BIS e a quantidade respectiva de ABL. O sistema foi purgado com nitrogênio gasoso por 5 minutos e, então, foram adicionados 0,05 g de iniciador KPS. O sistema permaneceu sob aquecimento a 70 °C sob agitação constante durante 2 h (Figura 4).

Após o período, o balão foi retirado do aquecimento e resfriado em um banho de gelo por 5 min. A essa solução, foram adicionados 15 mL de uma solução coagulante de sulfato de alumínio 0,05% (m/v), e o precipitado formado foi filtrado e lavado com 100 mL de água deionizada à quente e 100 mL de etanol. Após a filtração, o polímero foi seco em estufa a 40 °C até massa constante e posteriormente caracterizado.

Figura 4 – Fotografia do sistema reacional de síntese das partículas de PMMA contendo ABL.



#### 4.4 CARACTERIZAÇÕES DAS PARTÍCULAS DE PMMA

##### 4.4.1 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise de TGA foi utilizada para determinar o padrão de degradação térmica das partículas de PMMA puras e com os diferentes teores de corante. As análises foram realizadas em um equipamento *TA Instruments* TGA Q50, com uma taxa de aquecimento de  $20\text{ °C min}^{-1}$  até  $700\text{ °C}$ , sob atmosfera de nitrogênio. O resíduo a  $700\text{ °C}$ , juntamente com as temperaturas características de degradação  $T_{10\%}$  e  $T_p$ , que são as temperaturas iniciais e máximas de degradação, respectivamente, foram determinadas a partir das curvas de perda de massa e da derivada da curva (DTG). A determinação dos teores de ABL incorporados em cada partícula foi realizada a partir das diferenças de massa entre cada amostra em relação a esfera de PMMA pura.

##### 4.4.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A análise de DSC foi utilizada para caracterizar as partículas de PMMA puras e com os diferentes teores de corante em relação as suas transições térmicas. As análises foram realizadas em um equipamento *TA Instruments* DSC Q20, calibrado com índio e sob atmosfera de nitrogênio. As amostras foram aquecidas entre  $40\text{ °C}$  e  $200\text{ °C}$  a uma taxa de  $20\text{ °C min}^{-1}$  para zerar a sua história térmica, sendo posteriormente resfriadas até  $40\text{ °C}$  e aquecidas novamente até  $200\text{ °C}$  a uma taxa de  $10\text{ °C min}^{-1}$ .

#### **4.4.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com refletância total atenuada (FTIR-ATR)**

A análise de FTIR-ATR das partículas de PMMA puras e com os diferentes teores de corante foi realizada utilizando um equipamento *Nicolet 6700* no modo ATR e equipado com cristal de germânio, utilizando 32 varreduras com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , os espectros foram tomados entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $600\text{ cm}^{-1}$ .

#### **4.5 OBTENÇÃO DE FILMES DE PLA E AMIDO COM AS PARTÍCULAS DE PMMA**

De modo a testar a potencial aplicação das partículas de PMMA contendo o corante pH responsivo em embalagens biodegradáveis, as mesmas foram utilizadas como aditivos em filmes de PLA e de amido. Deste modo, se torna possível investigar se a prova de conceito aqui proposta possui potencialidade.

Os filmes de PLA foram preparados através da dissolução de 5 g PLA em 50 mL de clorofórmio, onde após completa dissolução do PLA, 1 g da partícula PMMA/BIS10%/ABL1% foi adicionada à solução.

Após a adição das partículas, as mesmas foram dispersas na solução empregando um ultrassom *Soni-tech Ultrasonic Cleaning Sonifier*<sup>®</sup> W-450 D, operando com uma amplitude de 70 % durante 2 min com pulsos *on/off* de 5 s. Após a dispersão, o conteúdo foi precipitado em um béquer contendo 200 mL de etanol sob agitação constante, sendo o polímero posteriormente lavado e filtrado sob vácuo, e seco em estufa a  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  até peso constante. Para a formação dos filmes, cerca de 1 g de amostra de PLA contendo as partículas de PMMA com corante foram prensadas na forma de filme plano em uma prensa hidráulica *Carver Monarch 3710* a  $170\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 5 min utilizando pressão de 5 MPa durante 2 min.

De modo semelhante, o filme de amido foi preparado com a mesma proporção de PMMA/BIS10%/ABL1% em relação ao polímero puro. Primeiramente, 1,25 g amido de milho, 0,0625 g de glicerol e 0,25 g de das partículas PMMA/BIS10%/ABL1% foram dispersos em 25 mL de água deionizada com o emprego de ultrassom operando com uma amplitude de 70% durante 2 min com pulsos *on/off* de 5 s. Após a dispersão, a mistura foi aquecida por 30 min a  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  para a gelatinização do amido, de modo a formar reticulações físicas entre as cadeias. Após esse período, a mistura foi despejada em uma placa de Petri e

deixada evaporar em estufa até formação do filme de amido contendo as partículas pH-responsivas.

## **4.6 TESTES FÍSICO-QUÍMICOS**

### **4.6.1 Teste colorimétrico**

As partículas de PMMA e os filmes poliméricos contendo as partículas com corante foram avaliados em relação à sua resposta a mudança de pH do meio. Deste modo, as amostras foram submetidas a diferentes soluções com pH variando entre 5-11, obtidas a partir de soluções padronizadas de hidróxido de sódio  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  e ácido clorídrico  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ .

### **4.6.2 Resposta ao ambiente simulado**

De modo a avaliar a eficiência das partículas e filmes em um ambiente real, uma metodologia simulada foi empregada a partir do método adaptado de Cao e colaboradores (CAO et al., 2019). O método consiste em submeter a amostra a um ambiente contendo trietilamina e uma solução saturada de cloreto de sódio ( $\text{NaCl}(\text{sat})_{\text{aq}}$ ), de modo a simular um ambiente rico em proteínas em decomposição, que tendem a liberar grande quantidade de compostos alcalinos, como as aminas. Assim, as mudanças físicas que as amostras venham a apresentar, simulam uma alteração real da embalagem empregada para esse tipo de alimento.

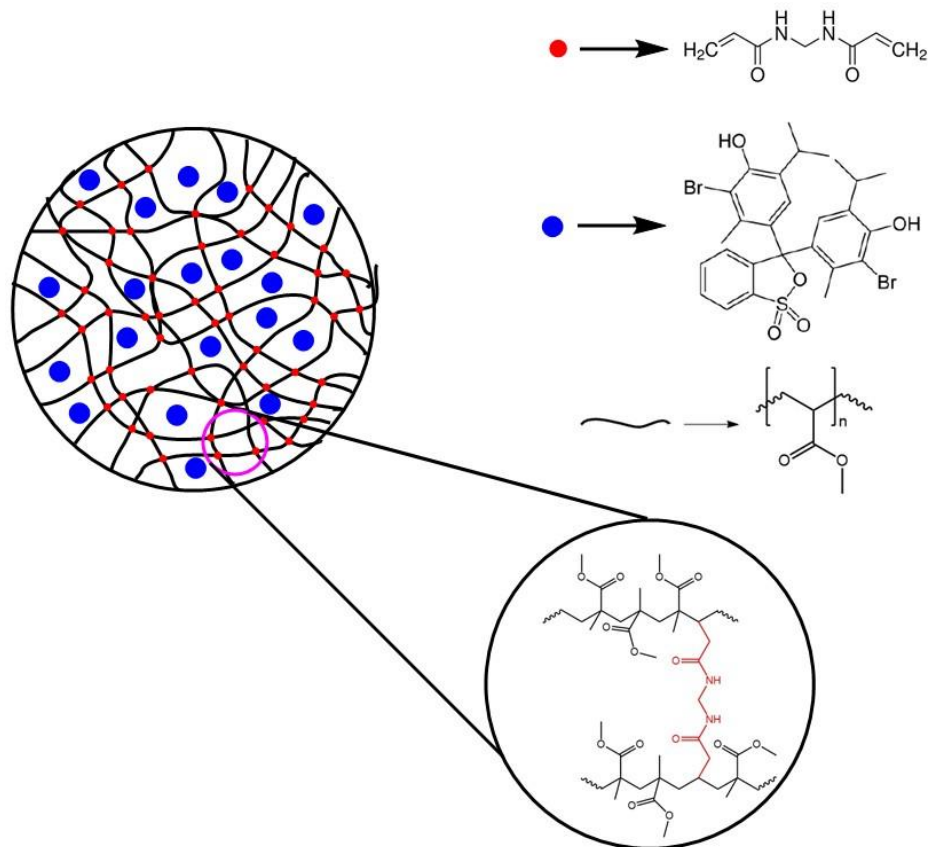
Para o ensaio, foram utilizadas as partículas de PMMA contendo ABL e os respectivos filmes de PLA e amido contendo essas partículas. As amostras foram submetidas ao ambiente contendo as soluções de trietilamina e cloreto de sódio saturado por 10 h, sendo avaliadas em relação a sua mudança de coloração.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 SÍNTESE DAS PARTÍCULAS DE PMMA

Como o monômero desta reação trata-se de um líquido orgânico com pouca solubilidade em água, a reação escolhida para a síntese das partículas de PMMA foi através de um processo de polimerização em emulsão convencional, onde o meio reacional continha o surfactante SPAM 80, o iniciador KPS, monômero metacrilato de metila, reticulante BIS e 0,5, 1,0 e 2,5 % (m/m) de ABL. Deste modo, foram geradas as diferentes partículas de PMMA contendo variadas concentrações de ABL (Figura 5).

Figura 5 – Possível estrutura reticulada formada pelo PMMA, BIS e ABL



Na Tabela 2 estão contidos os dados das formulações usadas na síntese das partículas, bem como os resultados de rendimentos obtidos para todas as sínteses. O rendimento foi calculado conforme a equação (1), onde,  $m_{\text{mono}}$  é a massa da monômeros utilizada na reação, e  $m_{\text{pol}}$  é a massa de polímero formado após os processos de lavagem e secagem e  $R(\%)$  é o rendimento da reação em porcentagem.

$$R(\%) = \frac{m_{mono}}{m_{pol}} \times 100 \% \quad (1)$$

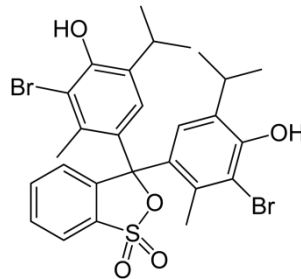
Tabela 2 – Dados das formulações utilizadas nas sínteses das partículas de PMMA e rendimento dos produtos formados.

Entrada	Amostra	Monômero (g)	BIS (g)	m <sub>mono</sub> (g)	m <sub>pol</sub> (g)	R (%)
1	PMMA linear	5,0	-	5,00	4,70	94,0
2	PMMA/BIS10%	5,0	0,77	5,77	4,85	84,0
3	PMMA/BIS10%/ABL0,5%	5,0	0,77	5,77	4,10	71,0
4	PMMA/BIS10%/ABL1,0%	5,0	0,77	5,77	3,90	67,6
5	PMMA/BIS10%/ABL2,5%	5,0	0,77	5,77	1,56	27,0

Podemos verificar que o rendimento diminuiu em razão da a adição do reticulante BIS (Entrada 1). Esta diminuição tem, possivelmente, relação com um aumento de viscosidade do meio reacional. Ao longo das reações contendo o reticulante BIS se observou que as mesmas adquiriam um aspecto leitoso, muito diferente do comportamento fluido de uma emulsão convencional. Algumas alterações das condições reacionais foram realizadas, como aumento do volume da fase contínua (água), tempo da reação e até mesmo o iniciador. Contudo, nenhuma destas modificações causaram impacto no aspecto do meio reacional (dados não apresentados). Portanto, acredita-se que em razão do aumento desta viscosidade do meio reacional as moléculas do monômero metacrilato de metila percam mobilidade e deixam, em parte, de entrar nas micelas da emulsão, resultando na diminuição do rendimento das partículas.

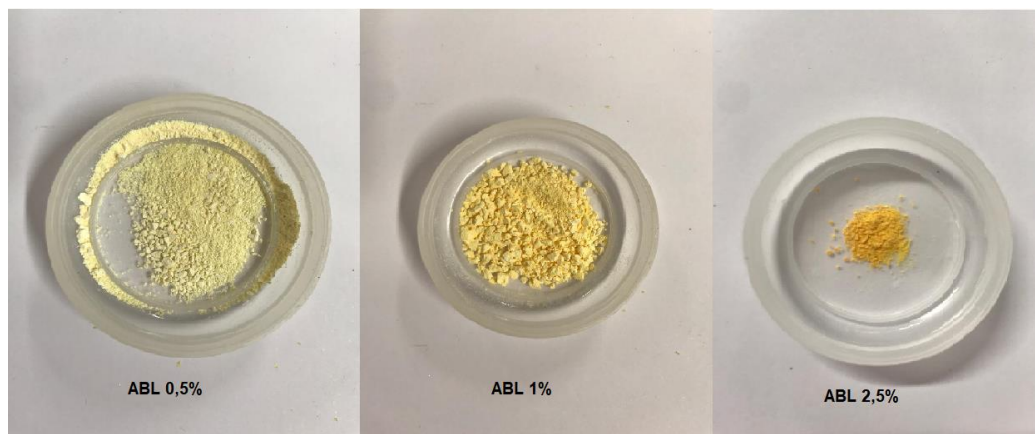
Outro motivo para a diminuição dos rendimentos dos polímeros reticulados é justamente por causa da adição do corante à reação. Em sua estrutura, o ABL possui dois grupos fenóis e, uma vez que os hidrogênios destes grupos possuem um caráter ácido, podem ser abstraídos pelos radicais do meio reacional (Figura 6). Assim, esses átomos de hidrogênio podem atuar como inibidores na reação de polimerização, desativando tanto os radicais do iniciador, quanto reagindo com a cadeia em crescimento e interrompendo imediatamente a reação de propagação.

Figura 6 – Estrutura química do indicador de pH ABL.



Deste modo, a variação de ABL comprometeu principalmente o rendimento da síntese do PMMA/BIS10%/ABL2,5%. O aumento na quantidade de corante utilizado provavelmente inibiu a reação em emulsão, diminuindo a interação dos radicais e monômeros, que já tinham sua mobilidade menor devido a presença do reticulante. Visualmente, as diferentes quantidades adicionadas de ABL podem ser facilmente observadas no volume final dos polímeros formados, conforme Figura 7.

Figura 7 – Fotografias das partículas de PMMA/ABL sintetizadas.



## 5.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

As amostras das partículas de polímero sintetizadas foram submetidas a análise termogravimétrica com a finalidade de verificar o seu perfil de degradação térmico, bem como o teor de corante ABL presente nas partículas. A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos na análise.



Tabela 3 – Valores de perda de massa para as partículas sintetizadas e suas temperaturas características de degradação.

Amostra	Resíduo* (%)	T <sub>10%</sub> (°C)	T <sub>p</sub> (°C)
PMMA linear	100	287	434
PMMA/BIS10%	98,7	360	448
ABL	63,8	250	248
PMMA/BIS10%/ABL0,5%	96,5	374	454
PMMA/BIS10%/ABL1,0%	95,9	377	447
PMMA/BIS10%/ABL2,5%	85,3	346	436

\* Resíduo determinado a partir das curvas de perda de massa a 700°C.

Quando comparamos o PMMA puro e o PMMA com reticulante BIS, podemos perceber um aumento no perfil de temperatura e decomposição no polímero reticulado, confirmando a reação de reticulação. Quando analisamos a T<sub>10%</sub> entre os polímeros reticulado e não reticulado, observa-se que a estrutura reticulada apresenta um aumento de 73 °C em relação a não reticulada, indicando uma considerável maior estabilidade térmica. Isso ocorre uma vez que a estrutura tridimensional do polímero reticulado necessita de maiores energias térmicas para serem desfeitas em relação ao polímero não reticulado, que apresenta apenas interações intermoleculares entre as diferentes cadeias.

O mesmo comportamento pode ser observado também para as amostras contendo o corante ABL, onde incrementos na temperatura inicial de degradação ainda maiores podem ser observados. Para estes casos, é possível que as próprias partículas de corante estejam promovendo um aumento no teor de reticulações das esferas de PMMA, porém maiores investigações precisam ser realizadas. De um modo geral, o pico de degradação da massa de ABL ocorre até 300°C, já os polímeros reticulados têm sua degradação próxima a 430 °C, acima da maior perda de massa do PMMA puro que é por volta de 360 °C, indicando que o polímero reticulado obtido apresentou melhor estabilidade térmica (ISHAQ *et al.*, 2012).

Já em relação aos valores de T<sub>p</sub>, os mesmos comportamentos são observados em relação as estruturas reticuladas e não reticuladas (Figura 8), porém a magnitude desse aumento de resistência térmica é menor. Possivelmente, essa diminuição de magnitude ocorre devido as elevadas temperaturas em que a amostra está submetida, onde o rompimento das reticulações e das próprias ligações primárias da cadeia principal das amostras reticuladas e não reticulada ocorrem na mesma faixa de temperatura.

Figura 8 – Termograma de TGA para as amostras de PMMA e PMMA reticulado.

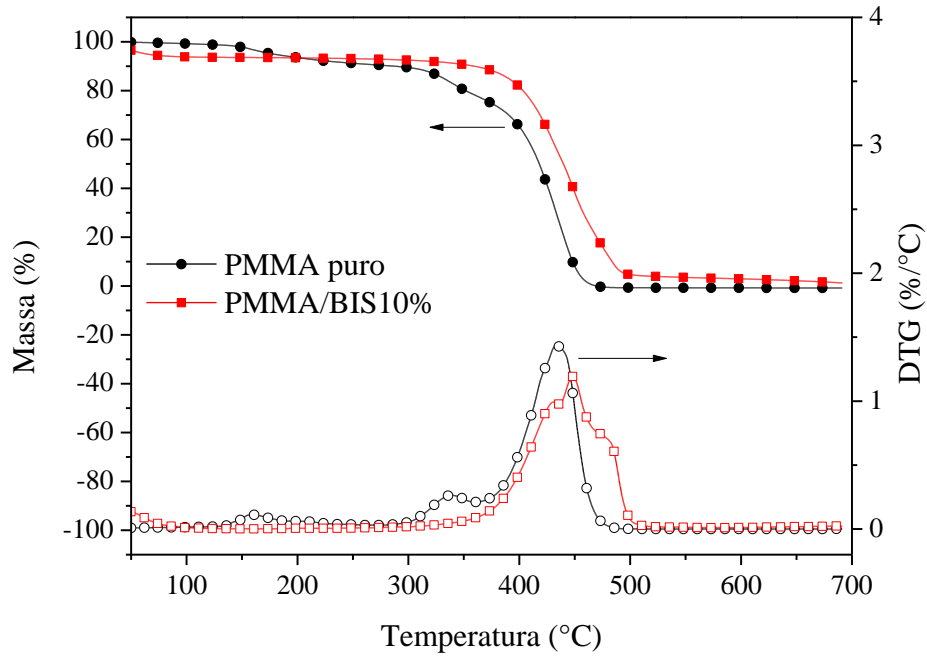
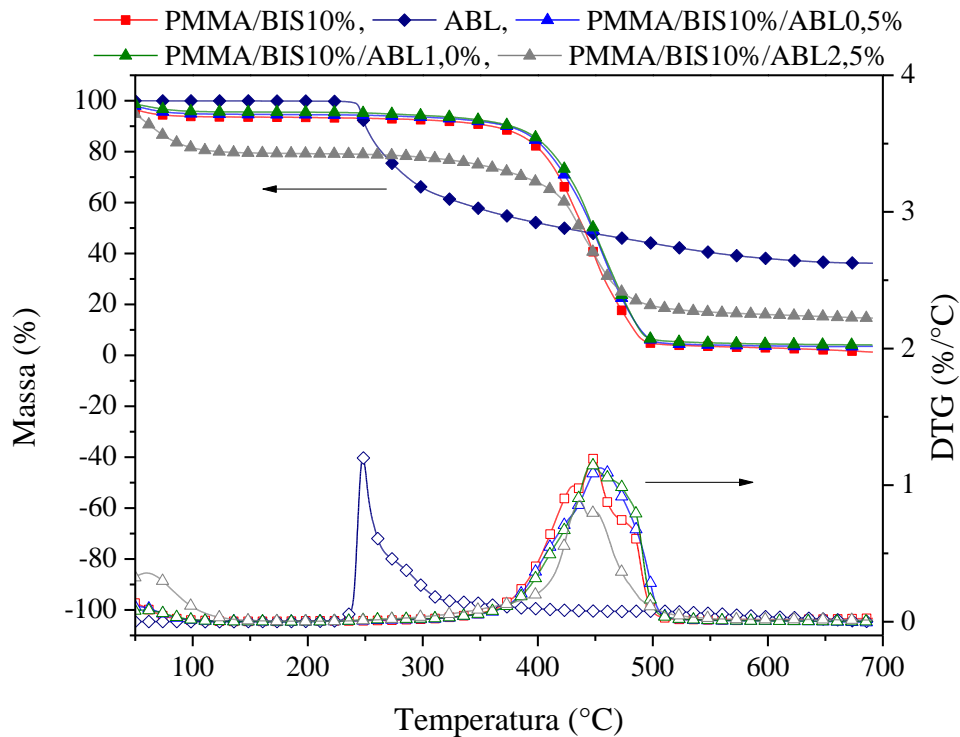


Figura 9 – Termograma de TGA para as amostras de PMMA reticulado, ABL e respectivas partículas sintetizadas.



Além dos padrões de perda de massa e sua relação com as estruturas das partículas de PMMA, a análise dos valores de resíduo obtidos indicam que quanto maior é a quantidade de reticulante adicionado na reação, maiores são os teores incorporados. Este aumento no resíduo

está de acordo com o aumento da concentração de ABL, onde o mesmo não se decompõe totalmente até 700°C possivelmente pela presença de anéis aromáticos e a formação de íons sulfato termicamente estáveis em sua estrutura, conforme pode ser analisado no termograma da Figura 9.

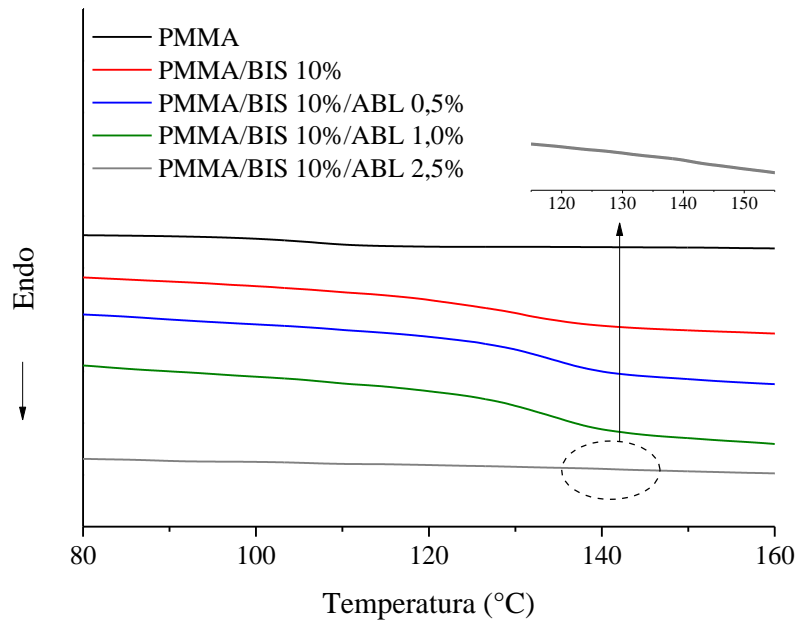
Conforme pode ser analisado para as amostras contendo 0,5% e 1,0% de ABL, o aumento no resíduo é proporcional a quantidade de corante adicionada no início da reação, indicando que a proporção de incorporação na partícula se mantém quando teores mais baixos de ABL são utilizados. Porém, o mesmo padrão não se manteve para a amostra contendo 2,5% de ABL, onde um grande desvio foi observado. Neste caso, possivelmente a incorporação de corante foi muito superior devido a inibição da reação pelo próprio corante, conforme discutido anteriormente. Assim, como uma menor quantidade de polímero foi formada, mais corante acabou sendo encapsulado pelo PMMA.

Apesar de que qualitativamente essa incorporação pode ser observada, sua quantificação não foi possível nas condições de análise empregadas. A determinação do teor exato de ABL incorporado em cada amostra é relativamente complexa através das análises de TGA devido aos diversos padrões de decomposição que ocorrem simultaneamente para todos os componentes da amostra. Assim, se faz necessária uma variação de metodologia para encontrar os teores exatos de incorporação, como realizar a análise sob uma taxa de aquecimento mais lenta e em triplicata, por exemplo.

### **5.3 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)**

O comportamento térmico dos polímeros sintetizados também foi analisado por DSC, conforme a Figura 10 e a Tabela 4. Esta determinação é de extrema importância, pois auxilia no entendimento do funcionamento do material durante a sua aplicação. O PMMA é um polímero totalmente amorfo, não apresentando transições térmicas características de domínios cristalinos, como a temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e temperatura de fusão ( $T_m$ ), possuindo apenas temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), que varia entre 100 °C e 130 °C (ALI; KARIM; BUANG, 2015).

Figura 10 – Termograma de DSC para as amostras de PMMA puro, PMMA reticulado e respectivos polímeros reticulados sintetizados com ABL.



Analisando os resultados, podemos observar um aumento na  $T_g$  quando o agente de reticulação é utilizado, sendo que o uso de BIS aumentou a  $T_g$  em torno de 25°C em relação ao PMMA puro (Tabela 4). Além disso, o aumento é ainda significativo com a elevação do percentual de ABL nas amostras. Possivelmente, as partículas de corante auxiliam na restrição dos movimentos das cadeias, deixando as estruturas das partículas ainda mais rígidas.

Tabela 4 – Valores de  $T_g$  para os polímeros sintetizados.

Amostra	$T_g$ (°C)
PMMA linear	106,7
PMMA/BIS10%	130,9
PMMA/BIS10%/ABL0,5%	133,6
PMMA/BIS10%/ABL1,0%	135,2
PMMA/BIS10%/ABL2,5%	141,2

Esses resultados são bastante interessantes do ponto de vista da aplicação dessas partículas, uma vez que a estrutura reticulada funciona como uma barreira para o corante. Os valores de  $T_g$  acima da temperatura ambiente limitam a difusão dos corantes do interior da partícula de PMMA para o ambiente externo, indicando assim que a migração do corante para um possível alimento é minimizada.

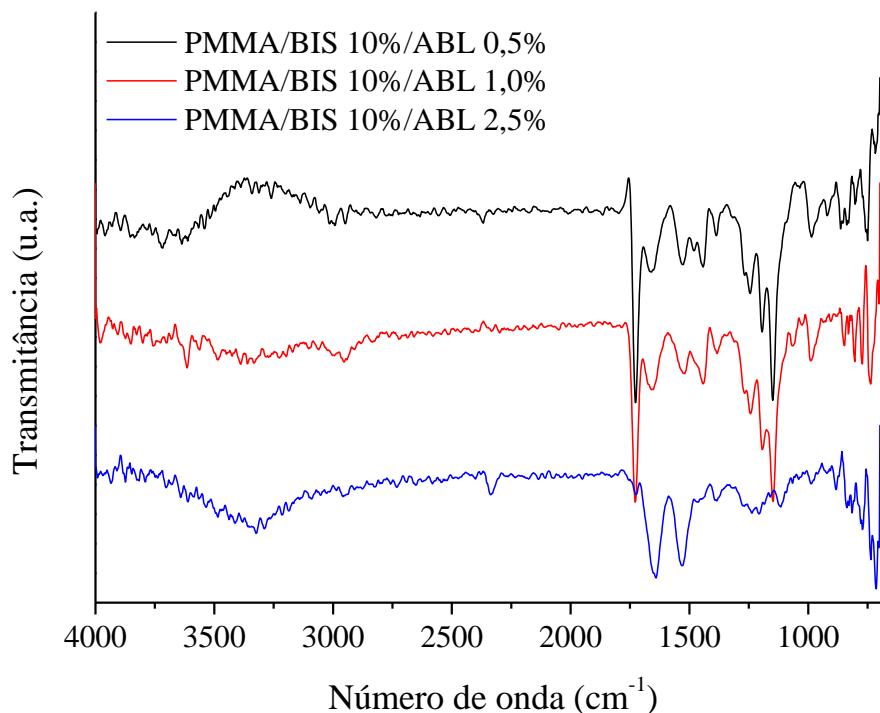
#### 5.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER COM REFLETÂNCIA TOTAL ATENUADA (FTIT-ATR)

A análise de infravermelho (Figura 11) foi utilizada a fim de verificar a presença do monômero no polímero e confirmar que o corante está presente nessa estrutura. Para as amostras PMMA/BIS10%/ABL0,5% e PMMA/BIS10%/ABL1%, bandas características da estrutura do PMMA podem ser observadas em  $1.732\text{ cm}^{-1}$ , referente a estiramento do grupo carbonila, e nas regiões de  $1.150\text{ cm}^{-1}$  a  $1.250\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser atribuída à vibração de estiramento C–O–C (DUAN et al., 2008).

Além das bandas referentes ao PMMA, sinais característicos do corante ABL podem ser observados em  $796\text{ cm}^{-1}$  e  $880\text{ cm}^{-1}$  referentes a banda de alongamento da ligação S–O–C tanto simétrica quanto assimétrica. Uma banda ligada ao grupo funcional  $-\text{SO}_3$  pode ser detectada próximo a  $1346\text{ cm}^{-1}$  (BAZBOUZ; TRONCI, 2019).

Na região abaixo de  $1700$  e acima de  $1500\text{ cm}^{-1}$  é possível identificar o estiramento do grupo carbonila do reticulante BIS (NIST - NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY, 2022).

Figura 11 – Espectros de FTIR-ATR das partículas de PMMA pura e contendo as diferentes proporções do corante ABL.



Já para o polímero PMMA/BIS10%/ABL2,5%, as bandas características do PMMA discutidas anteriormente não apresentam a mesma intensidade, provavelmente devido a banda entre 1500 e 1700  $\text{cm}^{-1}$  onde temos a carbonila do BIS ter sobreposto a banda da carbonila do PMMA em 1700  $\text{cm}^{-1}$ . A banda do reticulante BIS indica a formação das partículas (NIST - NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY, 2022). Possivelmente, devido ao baixo rendimento dessa polimerização (27%), a presença em excesso do reticulante e o excesso de corante comprometem a observação dos sinais característicos do PMMA puro.

Assim como nos polímeros PMMA/BIS10%/ABL0,5% e PMMA/BIS10%/ABL1% discutidos anteriormente, os sinais referentes ao corante ABL podem ser observados em 796  $\text{cm}^{-1}$  e 880  $\text{cm}^{-1}$  referentes a banda de alongamento da ligação S-O-C tanto simétrica quanto assimétrica. A banda ligada ao grupo funcional  $-\text{SO}_3$  aparece menos intensa próximo a 1346  $\text{cm}^{-1}$  comparando com PMMA/BIS10%/ABL0,5% e 1%. Deste modo, através dos espectros de FTIR-ATR é possível comprovar a formação das partículas de PMMA contendo o corante ABL, uma vez que são observados nos espectros sinais característicos das duas espécies individualmente.

## 5.5 TESTE COLORIMÉTRICO

De modo a comprovar a eficiência dos polímeros frente a diferentes condições de pH, as partículas foram colocadas em contato com diferentes soluções ácidas e básicas. As Figuras 12-14 apresentam as imagens das partículas após 3h de contato com cada solução.

Figura 12 – Fotografias das partículas PMMA/BIS10%/ABL0,5% em diferentes pH.

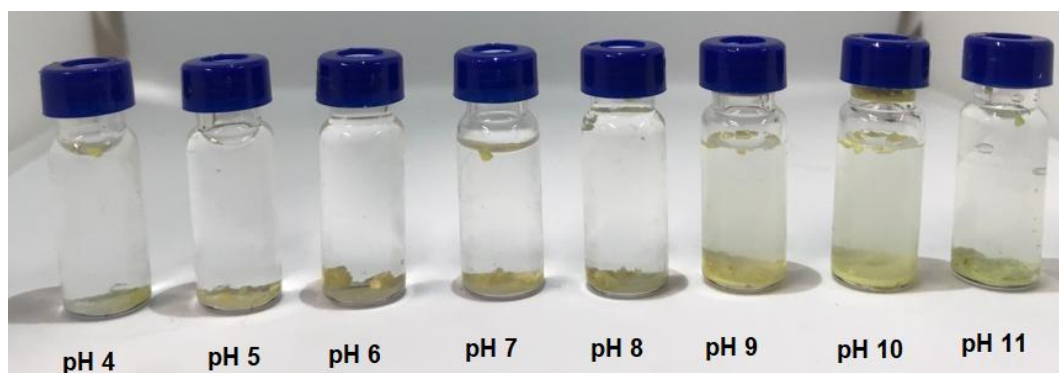


Figura 13 – Fotografias das partículas PMMA/BIS10%/ABL1,0% em diferentes pH.

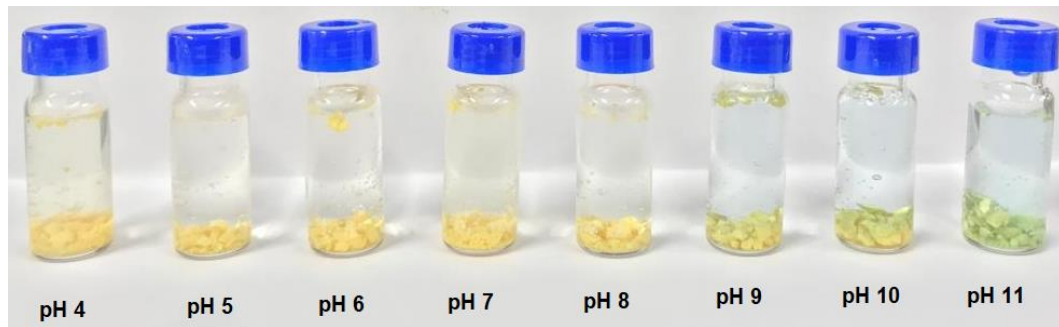
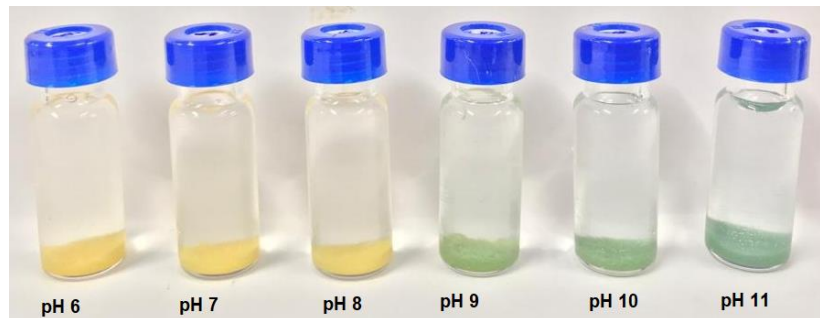


Figura 14 – Fotografias das partículas PMMA/BIS10%/ABL2,5% em diferentes pH.



Como a ideia do trabalho é principalmente focar na preparação de um filme de polímero sensível ao pH que possa ser usado em embalagens, visando principalmente embalagens de carnes (gado, frango, suíno), o corante sintético azul de bromotimol (ABL) foi considerado uma boa opção, devido seu bom intervalo de mudança de coloração, ser acessível para uso em laboratório e ter referência de bons resultados com proteínas animais, como mostrado no trabalho de Cao e colaboradores (CAO *et al.*, 2019.).

Como a grande maioria dos indicadores, o ABL é um ácido orgânico fraco que possui hidrogênios ácidos em sua estrutura, onde em meio ácido consegue manter sua estrutura através do efeito do íon-comum, e quando está básico, tem sua estrutura ionizada na forma de ânion, apresentando uma coloração diferente da original, conforme mostra a Figura 15. As mudanças de coloração são bem visíveis, o que é um ponto muito importante para a estrutura final do filme.

Figura 15 – Espectro colorimétrico do ABL.



Fonte: [qnint.s bq.org.br/novo/index.php?hash=molecula.315](http://qnint.s bq.org.br/novo/index.php?hash=molecula.315)

Conforme pôde ser observado nas imagens das partículas (Figura 12-14), os polímeros formados já se apresentavam com a coloração amarela, o que provavelmente está relacionado ao pH da água utilizado na reação em emulsão, que se apresenta próximo a 5,6. Com isso, após o término da reação a coloração das partículas permanece amarelada.

A primeira observação geral em todas as amostras é que uma mudança de coloração se torna evidente apenas em meio básico, onde o polímero assume a cor verde azulada mesmo em pHs mais altos. Além disso, é observado que a solução fica um pouco azulada, o que é indicativo de uma migração do corante para a solução. Resumidamente, o corante dentro do polímero reticulado alterna sua cor entre amarelo e verde, sendo visível principalmente em pH acima de 8, ao invés de iniciar na faixa de 6 a 7,6 como é observado para a partícula de ABL livre (Figura 6).

Visualizando separadamente cada polímero, podemos ver que a estrutura com 0,5% de corante (Figura 11) não apresentou uma mudança de coloração que seja fácil de visualizar, sua mudança é quase imperceptível através da imagem no pH. No polímero com 1% (Figura 13), podemos ver que acima do pH 9 já existe mudança da partícula para a cor verde e a solução levemente azulada. Já para o polímero com 2,5% de ABL (Figura 14), a mudança na coloração é bastante nítida, assumindo a cor verde azulada com pH 9 e com maior intensidade para maiores pH.

Uma vez que as partículas isoladamente se mostraram sensíveis às variações de pH, filmes biodegradáveis à base de PLA e amido foram preparados para simularem potenciais selos em embalagens biodegradáveis e confirmarem a prova de conceito aqui proposta. Os filmes de PLA e de amido preparados foram imersos em soluções com pH 10 já que as partículas não responderam com eficiência a pH menores que 8. A Figura 16 apresenta as imagens dos filmes após 5 min de contato com a solução.



Figura 16 – Fotografia dos filmes de PLA (PLA20) e de amido de milho (AMI20).



Como pode ser observado, o filme de PLA não apresentou mudança de coloração frente ao pH básico simulado. Possivelmente, isso ocorreu devido a característica mais hidrofóbica do PLA, fazendo com que o meio aquoso não permeie facilmente por entre suas cadeias e não interaja com a partícula de PMMA contendo corante que está presa dentro do filme de PLA. Possivelmente, uma mudança de coloração apenas será possível após início da degradação hidrolítica do PLA, porém isso tornaria sua estrutura muito frágil e limitaria o seu uso como uma embalagem.

Já no filme formado com amido, uma mudança rápida de coloração é facilmente visualizada. Devido a estrutura mais hidrofílica em relação ao PLA, o meio aquoso é capaz de permear por entre as cadeias de amido gelatinizado e entrar em contato com as partículas pH-responsivas. Deste modo, podemos evidenciar a capacidade do polímero formado para reagir a alteração do pH no meio básico. Apesar do filme formado com PLA não ter respondido a mudança de pH, o filme composto por amido teve essa capacidade quase instantânea. O estudo se mostrou promissor em desenvolver um polímero inteligente e um filme capaz de realizar o monitoramento da degradação de alimentos ricos em proteínas como carnes através da sua inserção em embalagens.

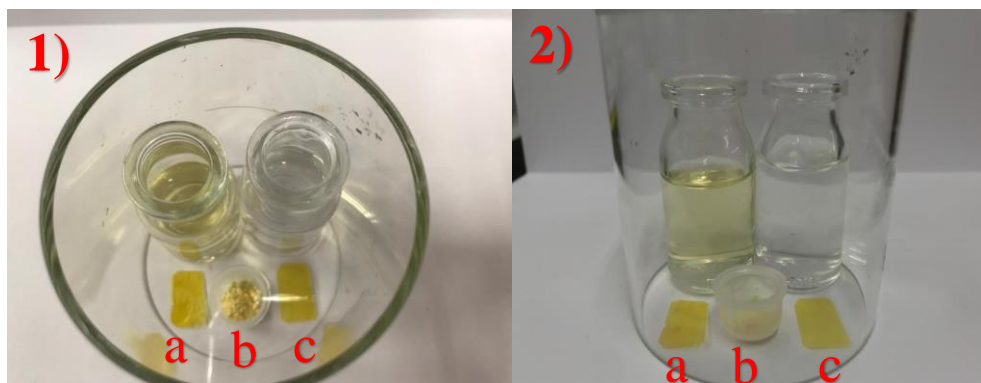
## 5.6 RESPOSTA AO AMBIENTE SIMULADO

Nesse experimento os polímeros e filmes foram submetidos a um ambiente fechado com duas soluções promovendo a saturação do meio, uma de  $\text{NaCl}(\text{sat})_{\text{aq}}$  e outra de trietilamina.

O ambiente com  $\text{NaCl}(\text{sat})_{\text{aq}}$  ajuda na promoção de moléculas de água que podem penetrar nos filmes e nas partículas. Deste modo é possível que as aminas que volatilizem interajam com a água que penetrou nas estruturas poliméricas. Essa interação forma um meio com características básicas que se inicia na superfície da estrutura. Com a interação acontecendo é esperado a mudança de coloração do corante.

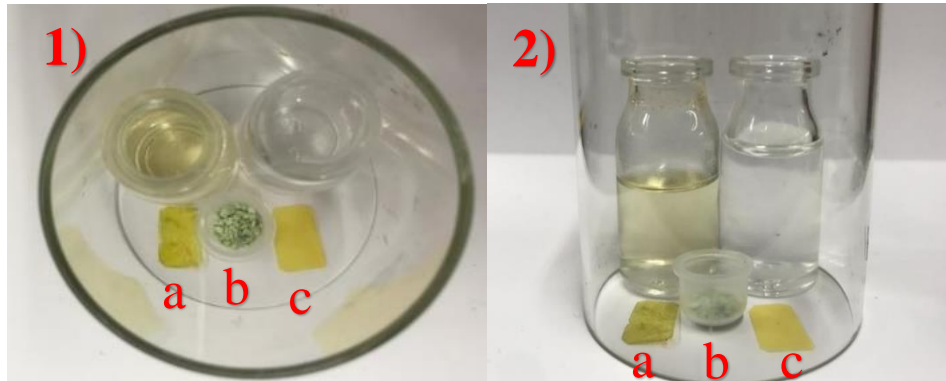
Na análise das partículas de PMMA, foi possível verificar que no mesmo instante em que o polímero entra em contato com o meio rico em amina volatilizada, ocorre uma mudança de coloração, indicando que as partículas são também ativas em um ambiente em que não estejam submersas (Figura 17). Mesmo após 10 h de ensaio, as partículas não modificaram sua aparência, mostrando que as mesmas não são desativadas mesmo após exposição prolongada ao meio ativo (Figura 18).

Figura 17 – Resposta ao ambiente simulado com trietilamina no tempo zero. 1) Perspectiva superior com: a) filme amido, b) polímero com ABL, c) filme PLA. 2) Perspectiva lateral com: a) filme amido, b) polímero com ABL, c) filme PLA.



Já em relação aos filmes de PLA e amido, a resposta instantânea não ocorreu em nenhum caso, diferentemente do que foi observado anteriormente (Figura 16). Apenas após as 10 h de exposição foi possível observar uma real mudança na aparência do filme de amido gelificado, onde o mesmo ficou com uma tonalidade esverdeada (Figura 17). Conforme explicado anteriormente, o meio mais úmido favorece a permeação da amina pela amostra, onde as hidroxilas em excesso são capazes de interagir com o corante ABL dentro do polímero, gerando assim a mudança de coloração.

Figura 18 – Resposta ao ambiente simulado com trietilamina após 10 h de ensaio. 1) Perspectiva superior com: a) filme amido, b) polímero com ABL, c) filme PLA. 2) Perspectiva lateral com: a) filme amido, b) polímero com ABL, c) filme PLA.



Entretanto, para a amostra de PLA nenhum efeito visual foi observado. Possivelmente, devido a natureza mais hidrofóbica do PLA em comparação ao amido, o tempo de exposição foi baixo para que uma mudança ocorresse. Deste modo, entende-se que o uso de PLA como um filme responsivo baseado neste tipo de partícula não é o ideal, uma vez que o tempo de resposta desejado para uma embalagem ativa deve ser o mais curto possível para evitar potenciais intoxicações alimentares, por exemplo.

## 5.7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Após o teste no ambiente simulado, foi possível comprovar que o polímero e filmes formados que possuem um meio permeável são ótimos indicadores de controle para utilização em embalagens de alimentos ricos em proteínas. O projeto é muito promissor e algumas adições ao trabalho podem levar ao resultado excelente.

Entre essas adições podemos citar a realização de testes para verificar quanto do ABL pode ser liberado da estrutura polimérica. Esses ensaios podem ser realizados em ambientes com diferentes concentrações da mistura água/álcool, verificando qual o grau de arraste do ABL, ajudando a garantir a segurança do alimento que entre em contato com a partícula. Após esses testes seria interessante testar outras concentrações de reticulante para encontrar uma composição onde essa remoção de ABL seja mínima. Além disso, já pensando na formação dos filmes seria interessante utilizar uma concentração entre 1% e 2,5% de ABL, já que nos resultados 1% de sua concentração se mostrou uma boa detecção da mudança de cor. Usando 2,5% de corante prejudica-se muito a reação, onde já temos um meio com menos mobilidade, a adição de corante em excesso acaba por atuar como inibidor. Outro ponto na reação é a utilização de alguma solução tampão, a reação já tende a acidificar o meio, e a presença do corante amplifica esse comportamento. O controle do pH pode ajudar a obter rendimentos melhores de polímero.

Para os filmes temos duas vertentes. Se for considerado seguir com o PLA devido sua maior resistência mecânica e química, talvez a introdução de plastificantes e agentes hidrofílicos na estrutura do filme seja capaz de tornar o filme mais permeável. No filme com amido que já apresentou resultados positivos como indicador, poderia ser avaliado suas propriedades mecânicas e térmicas, para avaliar sua capacidade em compor embalagens para alimentos. Além disso o filme já pode passar por testes primários em contato com carnes (frango, porco e gado) em degradação.

## 6 CUSTOS

A fim de realizar a estimativa de custos de produção dos polímeros e filmes, foram buscados os valores dos reagentes, solventes e equipamentos utilizados para sua elaboração. Os custos para a produção dos polímeros estão dispostos na Tabela 5. Os valores dos reagentes foram obtidos no catálogo da empresa *Sigma-Aldrich Brasil Ltda.* (disponível em < [www.sigmaaldrich.com/BR/pt](http://www.sigmaaldrich.com/BR/pt)>).

Tabela 5 – Custos dos materiais para as sínteses dos PMMA/BIS/ABL.

PMMA	Reagente	Custo (R\$/Kg)	Quantidade (g)	Custo do reagente (R\$)
PMMA R1*	KPS	858,00	0,05	0,04
	MMA	465,00	5,00	2,33
	BIS	1370,00	0,77	1,05
	ABL	37760,00	0,025	0,95
	SPAM80	1236,00	0,25	0,31
PMMA R2*	KPS	858,00	0,05	0,04
	MMA	465,00	5,00	2,33
	BIS	1370,00	0,77	1,05
	ABL	37760,00	0,05	1,90
	SPAM80	1236,00	0,25	0,31
PMMA R3*	KPS	858,00	0,05	0,04
	MMA	465,00	5,00	2,33
	BIS	1370,00	0,77	1,05
	ABL	37760,00	0,125	4,72
	SPAM80	1236,00	0,25	0,31

\* R1 = PMMA/BIS10%/ABL0,5% ; R2 = PMMA/BIS10%/ABL1% ; R3 = PMMA/BIS10%/ABL2,5%

Com base nas informações da Tabela temos que os custos totais dos polímeros obtidos para produção de 1kg são PMMA R1 = R\$ 936,00, PMMA R2 = R\$1126,00 e PMMA R3 = R\$1690,00.

A Tabela 6 apresenta os custos de produção para os filmes produzidos com PLA e amido de milho, os valores dos reagentes também foram retirados do catálogo da empresa *Sigma-Aldrich* (disponível em < [www.sigmaaldrich.com/BR/pt](http://www.sigmaaldrich.com/BR/pt)>). O valor do amido de milho foi retirado através do catálogo de varejos de alimentos, sendo o valor utilizado o maior entre os encontrados da marca Maisena®. O valor do PLA foi obtido através de breve busca em sites de exportação e importação, sendo tomado o maior valor encontrado para o PLA comercial já convertido em reais.

Tabela 6 – Custos para a produção dos filmes responsivos.

Filme	Material	Custo (R\$/Kg)	Quantidade (g)	Custo do material (R\$)
PLA20	PLA	25,00	5,00	0,13
	Clorofórmio	494,00	74,5	36,8
	PMMA R2*	1126,00	1,00	1,12
AMI20	Amido de milho	23,80	1,25	0,03
	Glicerol	705,00	0,0625	0,05
	PMMA R2*	1126,00	0,25	0,28

\*R2 = PMMA/BIS10%/ABL1%

O valor total de produção do filme PLA20 é de R\$38,05 e com as quantidades utilizadas é possível produzir um filme de 270 cm<sup>2</sup>. O valor total da produção do filme AMI20 é de R\$0,36 e com as quantidades utilizadas é possível produzir um filme de 65 cm<sup>2</sup>.

Os equipamentos importados utilizados tiveram seus valores convertidos em reais utilizando o site Simulador do Tratamento Tributário e Administrativo das Importações da Receita Federal (disponível em <[www4.receita.fazenda.gov.br/simulador/](http://www4.receita.fazenda.gov.br/simulador/)>), e as taxas de câmbio do dia 17/04/2022. O custo do ultrassonicador Branson W450-D foi encontrado em catálogo da distribuidora *Marshal Scientific*, US\$ 3.450,00 e o custo da centrífuga *Hettich Universal 320* foi encontrado em catálogo do fabricante, sendo de 2.880,00 €. O preço da prensa *Carver Monarch* não foi encontrado.

Outros equipamentos utilizados foram: balança analítica, agitador magnético com aquecimento e estufa de secagem. Para esses os valores foram retirados do catálogo da distribuidora 7lab (disponível em <<https://www.7lab.com.br/>>). Os custos totais de todos os equipamentos estão na Tabela 7.

Tabela 7 – Custos dos equipamentos utilizados na obtenção dos filmes responsivos.

Equipamento	Custo (R\$)
Agitador magnético	1247,00
Balança analítica	6937,00
Centrífuga	22366,00
Estufa	1307,00
Sonicador	18707,00
<b>Total</b>	<b>50564,00</b>

## 7 CONCLUSÕES

Com base nas caracterizações realizadas por DSC, TGA, FTIR e nos testes visuais realizados, conclui-se que foi possível sintetizar o polímero responsivo de PMMA com o corante ABL reticulado a sua estrutura. Foi possível formar um filme com PLA, porém ele não foi capaz de interagir com os meios ácido-base trocando de coloração como esperado. Em contrapartida o filme teste feito com amido e o polímero sintetizado foi capaz de interagir, trocando de cor na presença de pH básico.

O polímero PMMA/BIS10%/ABL2,5% apresentou um espectro de FTIR divergente dos outros polímeros, tendo algumas bandas do PMMA sobrepostas pela de BIS, o que explica seu baixo rendimento. Porém nos testes visuais onde foi levado em contato com meio básico foi o mais fácil de visualizar a alteração em sua coloração. A amostra de PMMA/BIS10%/ABL1,0% apresentou um rendimento intermediário, e análises que mostram a presença da estrutura de PMMA, sendo possível visualizar sua transição de cor. Quando utilizado para formar um filme com amido foi capaz de mudar de cor tanto em contato com solução básica, quanto em contato no ambiente saturado com trietilamina. Já o polímero PMMA/BIS10%/ABL0,5% ficou com uma coloração fraca e não conseguiu mostrar com clareza a mudança de cor. Em contrapartida foi o que apresentou melhor rendimento de reação.

É possível concluir que para um primeiro estudo buscando sintetizar um polímero e filme inteligentes a pesquisa teve resultados satisfatórios. Apesar de o filme com PLA não ter reagido na presença de pH básico, o polímero reticulado de PMMA com corante foi testado e respondeu de forma positiva aos testes. O caráter hidrofóbico do PLA pode ter sido o responsável para que a interação não ocorresse, já que o filme com amido correspondeu positivamente.

Com alterações no preparo dos filmes com PLA ou mais testes no filme com amido, além de ajustes na concentração de ABL no polímero já devem ser capazes de oferecer resultados ainda melhores. Essas embalagens inteligentes merecem cada vez mais atenção pois apresentam potencial transformador na indústria, gerando muito valor ao produto final, além da confiabilidade para o consumidor que consegue visualizar a real condição do produto através do indicador.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AL BULUSHI, I. et al. Biogenic amines in fish: Roles in intoxication, spoilage, and nitrosamine formation-A review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 49, n.4, p.369–377, Londres, 2009.
- ALI, U.; KARIM, K. J. B. A.; BUANG, N. A. **A Review of the Properties and Applications of Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA)**. Bellwether Publishing, Ltd., v.55, n.4, p.678-705, London, 2015.
- ANDRÉS-BELLO, A. et al. **Effect of pH on Color and Texture of Food Products**. v.5, n.3, p.158-170, Nova Iorque, 2013.
- ARNOLD, R. M.; HUDDLESTON, N. E.; LOCKLIN, J. **Utilizing click chemistry to design functional interfaces through post-polymerization modification**. v.22, n.37, p.19357-19365, Georgia, 2012.
- ASGHER, M. et al. **Bio-based active food packaging materials: Sustainable alternative to conventional petrochemical-based packaging materials**. Food Research International, v. 137, n.July, 2020.
- AURAS, R.; HARTE, B.; SELKE, S. **An overview of polylactides as packaging materials**. Macromolecular Bioscience, v. 4, n.9, p.835-864, Michigan, 2004.
- BAZBOUZ, M. B.; TRONCI, G. **Two-layer electrospun system enabling wound exudate management and visual infection response**. Sensors, v.19, n.5, Suíça, 2019.
- BIZERBA. **Qué es un indicador TTI?** Disponível em: <https://slideplayer.es/slide/1110524/>. Acesso em: 02 abril. 2022.
- BROCKGREITENS, J.; ABBAS, A. Responsive Food Packaging: Recent Progress and Technological Prospects. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v.15, n.1, p. 3-15, Minnesota, 2016.
- CAO, L. et al. **An Intelligent Film Based on Cassia Gum Containing Bromothymol Blue-Anchored Cellulose Fibers for Real-Time Detection of Meat Freshness**. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v.67, n.7, p.2066-2074, China, 2019.
- CAROLINO, J. **Tendências tecnológicas em embalagens ativas e inteligentes para alimentos: uma análise através dos depósitos de patentes nos segmentos de café, carne bovina e frutas**. Instituto nacional da propriedade industrial academia de propriedade intelectual, inovação e desenvolvimento. Rio de Janeiro, 2020.
- CHERN, C. S. **Emulsion polymerization mechanisms and kinetics**. Progress in Polymer Science, v.31, n.5, p.443-486, Reino Unido, 2006.



DUAN, G. et al. **Preparation and characterization of mesoporous zirconia made by using a poly (methyl methacrylate) template.** *Nanoscale Research Letters*, v.3, n.3, p.118-122, China, 2008.

EL-HOSHOUDY, A. N. M. B. **Emulsion Polymerization Mechanism.** Recent research in polymerization. InTech, 2018.

ELISEEVA VI et al. **Springer Science & Business Media.** Polytechnic Institute of New York, Nova Iorque, 2012.

GUILLERM, Brieuc et al. **How to modulate the chemical structure of polyoxazolines by appropriate functionalization.** *Macromolecular Journals*, v.33, n.19, p.1600-1612, Bélgica 2012.

HALONEN, N. et al. **Bio-Based Smart Materials for Food Packaging and Sensors – A Review.** *Frontiers Media S.A.*, Oulu, 2020.

ISHAQ, M. et al. **effect of coal ash on the morphological, thermal and mechanical properties of poly(methyl methacrylate).** *Journal Chil. Chem. Soc.*, v.57, n.1, p.992-994, Paquistão, 2012.

KAWAGUCHI, H. et al. **Bioprocessing of bio-based chemicals produced from lignocellulosic feedstocks.** Elsevier Ltd, v.42, p.30-39, Kobe, 2016.

KOCAK, G.; TUNCER, C.; BÜTÜN, V. **pH-Responsive polymers.** *Royal Society of Chemistry*, v.8, n.1, p.144-176, Eskisehir, 2017.

KUREK, M. et al. **Comparison of Two pH Responsive Color Changing Bio-Based Films Containing Wasted Fruit Pomace as a Source of Colorants.** *Journal of Food Science*, v.84, n.9, p.2490-2498, Zagreb, 2019.

JEM, K. J.; TAN, B. The development and challenges of poly (lactic acid) and poly (glycolic acid). **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**, v.3, n.2, p.60-70, Ningbo, 2020.

LIAO, C. J. et al. **Fabrication of porous biodegradable polymer scaffolds using a solvent merging/particulate leaching method.** *Journal of Biomedical Materials Research*, v.59, n.4, p.676-681, Hsinchu, 2002

MANO, E.; MENDES, L. **Introdução a Polímeros.** Editora Edgar Blücher Ltda, 2ª edição, São Paulo 2004.

NCUBE, L. K. et al. **Environmental impact of food packaging materials: A review of contemporary development from conventional plastics to polylactic acid based materials.** *MDPI AG*, v.13, n.21, p.1-24, 2020.

NIST - National Institute of Standards and Technology, U.S. department of commerce. **2-propenamide, N,N'-methylenebis**. Disponível em: <https://webbook.nist.gov/cgi/inchi?id=c110269&mask=80>. Acesso em: 10 abril. 2022.

Odian, G. In Principles of polymerization. John Wiley & Sons: Hoboken, 4<sup>a</sup> edição, EUA, 2004.

OFRIDAM, F. et al. **pH-sensitive polymers: Classification and some fine potential applications**. John Wiley and Sons Ltd, v.32, n.4, p.1455-1484, EUA, 2021.

PALETTA, A. et al. **Barriers and challenges to plastics valorisation in the context of a circular economy: Case studies from Italy**. Journal of Cleaner Production, v.241, 118149, Alemanha, 2019.

RIPESENSE. **Why ripeSense®?** 2020. Disponível em: [http://www.ripesense.co.nz/ripesense\\_why.html](http://www.ripesense.co.nz/ripesense_why.html). Acesso em: 02 abril. 2022.

RISCH, S. J. **Food Packaging History and Innovations**. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v.57, n.18, p.8089-8092, EUA, 2009.

SALIU, F.; DELLA PERGOLA, R. **Carbon dioxide colorimetric indicators for food packaging application: Applicability of anthocyanin and poly-lysine mixtures**. Sensors and Actuators, B: Chemical, v.258, p.1117-1124, Milão, 2018.

SILVA-PEREIRA, M. C. et al. **Chitosan/corn starch blend films with extract from Brassica oleraceae (red cabbage) as a visual indicator of fish deterioration**. LWT, v.61, n.1, p.258-262, Florianópolis, 2015.

ZHANG, H. et al. **Smart color-changing paper packaging sensors with pH sensitive chromophores based on azo-anthraquinone reactive dyes**. Sensors and Actuators, B: Chemical, v.286, p.362-369, Xangai, 2019.