



GLEYCA DE JESUS COSTA FERNANDES

**DESENVOLVIMENTO DE ETIQUETA
INTELIGENTE COM INDICADOR
COLORIMÉTRICO PARA IDENTIFICAÇÃO DE
SO₂ EM CRUSTÁCEOS**

LAVRAS – MG

2016

GLEYCA DE JESUS COSTA FERNANDES

**DESENVOLVIMENTO DE ETIQUETA INTELIGENTE COM
INDICADOR COLORIMÉTRICO PARA IDENTIFICAÇÃO DE SO₂ EM
CRUSTÁCEOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais, área de concentração em Produtos e Nanoprodutos Alimentícios, para a obtenção do título de Mestre.

Profa. Dra. Marali Vilela Dias

Orientadora

Profa. Dra. Soraia Borges Vilela

Profa. Dra. Lívia Elizabeth Siqueira Brandão

Coorientadoras

LAVRAS - MG

2016

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Fernandes, Gleyca de Jesus Costa.

Desenvolvimento de etiqueta inteligente com indicador colorimétrico para identificação de SO₂ em crustáceos / Gleyca de Jesus Costa Fernandes. – Lavras : UFLA, 2016.

110 p. : il.

Dissertação(mestrado acadêmico)–Universidade Federal de Lavras, 2016.

Orientadora: Marali Vilela Dias.

Bibliografia.

1. Etiqueta inteligente. 2. SO₂. 3. Indicador. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

GLEYCA DE JESUS COSTA FERNANDES

**DESENVOLVIMENTO DE ETIQUETA INTELIGENTE COM
INDICADOR COLORIMÉTRICO PARA IDENTIFICAÇÃO DE SO₂ EM
CRUSTÁCEOS**

***DEVELOPMENT OF INTELLIGENT LABEL WITH COLORIMETRIC
INDICATOR FOR IDENTIFYING SO₂ IN CRUSTACEANS***

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais, área de concentração em Produtos e Nanoprodutos Alimentícios, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 06 de setembro de 2016.

Prof. Dr. Evandro Galvão Tavares Menezes UFV

Prof. Dr. Mario Guimarães Junior CEFET-MG

Profa. Dra. Marali Vilela Dias
Orientadora

Profa. Dra. Soraia Borges Vilela
Profa. Dra. Livia Elizabeth Siqueira Brandão
Coorientadoras

LAVRAS - MG

2016

*À minha família amada: Minha mãe, meu pai e
minha irmã pelo carinho e amor incondicional.*

Minhas jóias mais valiosas!

À minha avó Maria Noêmia (in memoriam)

Amor eterno!

Esta minha conquista também é de vocês!

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Imensa gratidão à Deus por segurar firme a minha mão durante essa caminhada e me fazer forte nos momentos de desânimo, principalmente no primeiro período de curso quando as dificuldades pareciam me vencer. Obrigada Deus de amor!

Agradeço à minha mãe, Maria do Socorro, pelo amor incondicional, por ser responsável por tudo que eu sou hoje, pelo apoio, pelos ensinamentos valiosos, por cada palavra de incentivo, por acreditar em mim, por ser meu refúgio e minha motivação para continuar. Te amo mãe, você é a razão pra esse sonho se concretizar.

Ao meu pai Edilson, por tudo que me ensinou, pelas palavras de incentivo, pela confiança em mim depositada e por todo amor.

À minha amada irmã Geise, que sempre me incentivou a encarar os desafios e aproveitar cada oportunidade, pelas conversas, pelos conselhos e por todo o apoio. Obrigada por me encorajar mana!

À Universidade Federal de Lavras, ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Biomateriais e ao Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, pela oportunidade concedida para a realização deste mestrado.

À Capes pela concessão da bolsa de estudos.

À Embrapa Instrumentação e ao Prof. Dr. Marconcini pela oportunidade e colaboração na realização de algumas das análises.

À Prof^a. Dr^a. Marali pela orientação, incentivo, compreensão, por acreditar nesse projeto e pela confiança.

Às minhas co-orientadoras Prof^a. Dr^a. Livia e Prof^a. Dr^a. Soraia pelas colaborações, correções e sugestões.

Ao Prof. Márcio Franck e Prof^a Mariceli, da Universidade Estadual do Pará por cederem o espaço do laboratório durante os primeiros testes, e à Claudete pelo auxílio nesses testes.

À banca examinadora pelo tempo despendido, pela leitura atenta e cuidadosa, pela disponibilidade na conclusão deste trabalho.

Ao meu namorado, Marcelo, que faz parte dessa conquista, por todo amor que me dedica, por acreditar junto comigo, às vezes até mais do que eu, por me apoiar em todos os momentos, participar das minhas decisões, por estar sempre ao meu lado apesar da distância, por ser, minha força e meu porto seguro.

Às amigas mineiras que Minas me deu, mas que tem uma paraense no pacote (rsrs). Pela grande amizade que construímos, pelas festinhas, passeios, jantas de cada semana, pelas conversas e risos, pelas palavras amigas e encorajadoras nos momentos de dúvida e desapontamento, enfim por todos os momentos que dividimos nesse tempo de convivência. Obrigada por serem a minha família e tornarem a saudade de casa menos difícil. Letícia, Catarina, Nath e Mika, vocês sempre estarão no meu coração, sentirei muita saudade!

Agradeço em especial à minha amiga Catarina, por ter compartilhado comigo de vários momentos, por ter chegado na melhor hora, por ser muitas vezes a minha companhia nos finais de semana e na UFLA, pela ajuda no laboratório, pelas viagens com aventura, por todas as receitas (ainda vamos fazer nosso livro), por me ouvir sempre que precisei, por todos os momentos bons e ruins que passamos e superamos, enfim obrigada por essa amizade de tanto tempo, por estar sempre disposta a me ajudar em tudo. Nossa dupla é mesmo forte. Da graduação pra toda vida!

Ao Pedro pela importante ajuda na realização das análises térmicas e das análises estatísticas. Muito Obrigada!

Aos colegas de mestrado e laboratório, em especial Laura e Kelvi que sempre se mostraram dispostos a me ajudar.

Aos estagiários do laboratório de embalagens por todo auxílio durante a realização dos experimentos, de forma especial à Beatriz por sua disposição, competência e dedicação.

Ao amigo Estevam, por me auxiliar com seu conhecimento e experiência, pela disponibilidade, interesse e incentivo.

Às amigas de sempre May Lima, May Pinheiro, Helen, Shirleny, Gea, Paula, que mesmo distantes foram capazes de me fortalecer, sempre com suas palavras carinhosas e amigas.

Aos amigos que fiz no curso, Athalita e especialmente ao Hugo, que se tornou um grande amigo, pelas reuniões de estudo, pelos momentos de alegria e comemorações, pelo ombro amigo nos momentos de desabafo, pela ajuda e colaboração em todos os momentos.

À todos aqueles que de alguma forma foram essenciais para realização e término deste trabalho.

Nada disso seria possível se não pudesse contar com vocês! **MUITO OBRIGADA!**

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.” (Arthur Schopenhauer)

“Todas as vitórias ocultam uma abdicação”. (Simone de Beauvoir)

*“Entretanto, qualquer que seja o ponto a que chegamos, conservemos o rumo”!
(Fl 3,16)*

RESUMO

Agentes sulfítantes são amplamente aplicados a camarão como conservadores e o dióxido de enxofre (SO_2) é produzido a partir da degradação desses agentes. Devido a problemas toxicológicos associados à ingestão de alimentos conservados por sulfitos, a legislação brasileira prevê o limite de 100 ppm de SO_2 residual em crustáceos. O presente estudo teve como objetivo o desenvolvimento de uma etiqueta inteligente com indicador de SO_2 . A etiqueta indicadora foi desenvolvida a partir de filmes de amido incorporados com iodo pela técnica de *casting*. O trabalho foi dividido em três etapas, onde a primeira se referiu à produção das etiquetas e sua caracterização quanto à Espessura, Solubilidade em água, Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) e Análise de cor. As micrografias e análises de EDS mostraram uniformidade da matriz polimérica, enquanto as demais propriedades da etiqueta foram alteradas pela adição de iodo (I_2) à matriz. Na segunda etapa as etiquetas foram expostas por 15 min a soluções com diferentes concentrações de SO_2 em duas condições de temperatura (-18 e 4°C), sendo posteriormente analisadas por FTIR e quanto aos parâmetros de cor L^* (Luminosidade), h^* (Tonalidade), dE^* (Diferença total de cor). Os parâmetros L^* , h^* e dE^* foram maiores na temperatura de 4°C. Os valores de L^* e h^* , foram reduzidos com o aumento da concentração de iodo enquanto para dE^* este efeito não foi significativo. Ao colocar as etiquetas em contato com soluções de SO_2 , L^* , h^* e dE^* aumentaram com o aumento dos teores de SO_2 e a estrutura química das etiquetas sofreu alterações após exposição ao SO_2 . Na terceira etapa as etiquetas foram testadas em camarão em três concentrações de SO_2 (100, 110 e 120ppm) e seguidamente caracterizadas quanto aos parâmetros de cor L^* , C^* (Saturação), h^* , dE^* e transparência. A maior concentração de SO_2 promoveu maiores valores de L^* e dE^* e menores valores C^* , enquanto para h^* não houve influencia significativa. Concentrações maiores que 100 ppm produziram valores maiores de transparência. Os resultados obtidos foram promissores, uma vez que as etiquetas inteligentes se mostraram bons indicadores da concentração de SO_2 através da mudança na coloração de azul escuro/preto para incolor em um tempo de 15 minutos.

Palavras-chave: Etiqueta inteligente. SO_2 . Indicador. Filme de amido. Concentração.

ABSTRACT

Sulfating agents are widely applied to shrimp as conservatives and sulfur dioxide (SO₂) is produced from the degradation of these agents. Due to toxicological issues associated to the ingestion of food conserved with sulfites, the Brazilian legislation predicts the limit of 100 ppm of residual SO₂ in crustaceans. This study had the objective of developing an intelligent label with SO₂ indicator. The indicator label was developed from starch films incorporated with iodine by the casting technique. The work was divided into three stages, with the first regarding the production of labels and their concerning thickness, solubility in water, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), Differential Scan Calorimetry (DSC), Scanning Electron Microscopy (SEM), X-Ray Energy Dispersing Spectroscopy (EDS) and Color Analysis. The micrographs and EDS analyses showed uniformity of the polymeric matrix, while the remaining properties of the label were altered by the addition of iodine (I₂) to the matrix. In the second stage, the labels were exposed to 15 minutes to solutions with different concentrations of SO₂ under two temperature conditions (-18°C and 4°C), being posteriorly analyzed by FTIR and regarding parameters of color L* (Luminosity), h* (tone), dE* (total color difference). Parameters L*, h* and dE* were higher in the temperature of 4°C. The values for L* and h* were reduced with the increase of the concentration of iodine, while for dE*, this effect was not significant. When placing the labels in contact with the SO₂ solutions, L*, h* and dE* increased with the increase in the contents of SO₂, and the chemical structure of the labels changed with the exposure to SO₂. In the third stage, the labels were tested in shrimp, in three concentrations of SO₂ (100, 110 and 120 ppm) and characterized regarding the parameters of color L*, C* (Saturation), h*, dE* and transparency. The highest concentration of SO₂ promoted higher values for L* and dE*, and lower values for C*, while for h*, there was no significant influence. Concentrations higher than 100 ppm produced higher values for transparency. The obtained results were promising given that the intelligent labels showed good indicators for the concentration of SO₂ by means of change in the coloration from dark blue/black to colorless in the time of 15 minutes.

Keywords: Intelligent label. SO₂. Indicator. Starch film. Concentration.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Reações químicas de sulfitos em solução.	29
Figura 2 -	Estrutura molecular do Dióxido de enxofre e Metabissulfito de sódio.	32
Figura 3 -	Estrutura do amido.	39
Figura 4 -	Estrutura da amilose.	39
Figura 5 -	Estrutura da amilopectina.	41
Figura 6 -	Estrutura da interação amido-iodo.	44
Figura 7 -	Etiquetas fixadas nas tampas dos frascos, expostas à 3 cm das soluções de SO ₂	57
Figura 8 -	Titulação iodométrica.	59
Figura 9 -	Procedimento para reduzir o teor de SO ₂ presente no produto adquirido (A); Pasta de camarão preparada para os testes com a etiqueta indicadora (B).	60
Figura 10 -	Etiquetas inteligentes: (A) Com 0,02% (p/v) de I ₂ e (B) Com 0,04% (p/v) de I ₂	63
Figura 11 -	Espectros FTIR: AP, FI2 e FI4.	67
Figura 12 -	Curvas de TG e DTG para FA.	68
Figura 13 -	Curvas de TG e DTG para FI2.	69
Figura 14 -	Curvas de TG e DTG para FI4.	70
Figura 15 -	Curvas DSC para FA, FI2 e FI4.	72
Figura 16 -	Fotomicrografias da secção transversal: A) FA; B) FI2 e C) FI4.	73
Figura 17 -	Imagens EDS das etiquetas inteligentes: (A) FI2 e (B) FI4.	75
Figura 18 -	Efeitos principais dos fatores temperatura, concentração de iodo e concentração de SO ₂ sobre L*	77

Figura 19 - Efeitos principais dos fatores temperatura, concentração de iodo e concentração de SO ₂ sobre h*	78
Figura 20 - Efeitos principais dos fatores temperatura, concentração de iodo e concentração de SO ₂ sobre dE*	79
Figura 21 - Etiquetas FI2 após contato com soluções de SO ₂ a 4°C.	80
Figura 22 - Etiquetas FI4 após contato com soluções de SO ₂ a 4°C.	82
Figura 23 - Espectros FTIR das etiquetas inteligentes em contato com diferentes concentrações de SO ₂	86
Figura 24 - Etiquetas inteligentes após contato com camarão contendo: (A) 100 ppm; (B) 110 ppm e (C) 120 ppm de SO ₂	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais agentes sulfitantes utilizados em alimentos.	27
Tabela 2 - Etiquetas inteligentes desenvolvidas.	48
Tabela 3 - Formulações das etiquetas inteligentes testadas com diferentes concentrações de SO ₂	55
Tabela 4 - Etiqueta indicadora testada com três concentrações de SO ₂ em camarão a 4°C.	58
Tabela 5 - Valores médios de espessura e solubilidade das etiquetas inteligentes contendo diferentes concentrações de iodo.	64
Tabela 6 - Temperatura de transição vítrea.	71
Tabela 7 - Parâmetros de cor das etiquetas inteligentes.	76
Tabela 8 - Valores médios e desvio padrão dos parâmetros de cor das etiquetas inteligentes após contato com soluções de SO ₂ a 4 °C.	83
Tabela 9 - Valores médios e desvio-padrão dos parâmetros de cor das etiquetas inteligentes após contato com soluções de SO ₂ a -18 °C.	84
Tabela 10 - Parâmetros de cor e transparência das etiquetas inteligentes aplicadas a camarão.	89

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	REFERENCIAL TEÓRICO	21
2.1	Embalagens de alimentos	21
2.2	Embalagens inteligentes	22
2.2.1	Indicadores	23
2.3	Agentes sulfitantes	26
2.3.1	Química dos sulfitos	29
2.3.2	Metabissulfito de sódio e Dióxido de Enxofre	31
2.3.3	Toxicidade	33
2.3.4	Legislação	34
2.4	O Iodo	36
2.5	Amido	38
2.5.1	Composição	38
2.6	Complexo amido-iodo	41
2.7	Interação (amido - iodo - sulfito)	44
3	MATERIAL E MÉTODOS	47
3.1	Materiais	48
3.2	Etapa 1	48
3.2.1	Delineamento experimental	48
3.2.2	Elaboração das etiquetas	48
3.2.3	Espessura	49
3.2.4	Solubilidade em água	49
3.2.5	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	50
3.2.6	Análise Termogravimétrica (TGA)	51
3.2.7	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	51
3.2.8	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	52
3.2.9	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X	53
3.2.10	Análise de cor	53
3.2.11	Análises dos resultados	54
3.3	Etapa 2	54
3.3.1	Determinação do tempo de exposição das etiquetas ao SO₂	54
3.3.2	Delineamento experimental	54
3.3.3	Preparo das soluções de SO₂	55
3.3.4	Exposição das etiquetas indicadoras às soluções de SO₂	55
3.3.5	Análise de cor	55
3.3.6	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	56
3.3.7	Exposição das etiquetas ao gás SO₂	56

3.3.8	Análises dos resultados	57
3.4	Etapa 3	57
3.4.1	Delineamento experimental	57
3.4.2	Determinação de SO ₂ em alimentos	58
3.4.3	Adição de Na ₂ S ₂ O ₅ em camarão	59
3.4.4	Aplicação das etiquetas indicadoras de SO ₂ em alimentos	60
3.4.5	Análise de cor	61
3.4.6	Transparência	61
3.4.7	Análises dos resultados	62
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
4.1	Elaboração e Caracterização das etiquetas inteligentes	63
4.1.1	Espessura	63
4.1.2	Solubilidade	64
4.1.3	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	65
4.1.4	Análise Termogravimétrica (TGA)	67
4.1.5	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	71
4.1.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	72
4.1.7	Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X (EDS)	74
4.1.8	Análise de cor	75
4.2	Exposição das etiquetas inteligentes ao gás SO ₂	76
4.2.1	Análise de cor das etiquetas inteligentes após exposição às soluções de SO ₂	76
4.2.2	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) das etiquetas inteligentes após exposição às soluções de SO ₂	85
4.3	Aplicação das etiquetas indicadoras de SO ₂ em camarão	87
4.3.1	Análise de cor	87
4.3.2	Transparência	89
5	CONCLUSÃO	91
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	93
	REFERÊNCIAS	95

1 INTRODUÇÃO

As embalagens desempenham papel fundamental na indústria de alimentos devido às suas várias e importantes funções. A proteção dos alimentos embalados é a função primária de toda embalagem, e a função secundária é a de facilitar a distribuição do produto até o consumidor é a sua função secundária (ARENAS, 2012).

As embalagens adquiriram novas funções devido a maior preocupação do mercado consumidor com a qualidade e segurança dos produtos alimentícios. Nesse contexto, surgiram as embalagens inteligentes (SOUZA; DITCHFIELD; TADINI, 2010) que oferecem benefícios em relação às embalagens tradicionais, pois além de proteger, informam para o consumidor ou produtor uma característica específica do alimento embalado (ARENAS, 2012; DAINELLI et al., 2008; VEIGA-SANTOS; DITCHFIELD; TADINI, 2011), indicando para o consumidor a qualidade do produto (PAVELKOVÁ, 2013).

Em geral, a maioria das embalagens inteligentes conhecidas foram desenvolvidas a partir do emprego de material polimérico derivado de petróleo (ARVANITOYANNIS; BILIADERIS, 1998). Entretanto, devido a preocupações ambientais, a tendência atual está voltada para o uso de polímeros naturais e biodegradáveis, em que o amido é um dos candidatos mais promissores por conta de sua abundância, disponibilidade, baixo custo e biodegradabilidade (GHASEMLOU et al., 2013; LÓPEZ et al., 2013; ZHONG; SONG; LI, 2011).

Considerando que o uso de aditivos em alimentos é uma prática comum, visando principalmente a maior conservação do produto, uma interessante aplicação dos indicadores colorimétricos seria a identificação de compostos adicionados aos alimentos que quando ingeridos em concentrações elevadas, podem acarretar em problemas de saúde para a população. Nesta perspectiva, os sulfitos, que são substâncias com características conservantes, tem sido bastante

utilizados como aditivos em produtos alimentares, mas vem sendo apontados como principais agentes causadores de reações alérgicas e intolerância alimentar (TAYLOR; HIGLE; BUSH, 1986).

O consumo de alimentos que contêm quantidades elevadas de sulfitos pode causar sintomas de reações do tipo asmáticas alérgicas, como dificuldade respiratória, urticária, assim como problemas gastrointestinais (TAYLOR; HIGLE; BUSH, 1986). Em vista disso, essas substâncias apresentam potencial tóxico em níveis altos e podem ser considerados um risco para a saúde humana. Por esta razão, os alimentos que contêm sulfitos devem apresentar em sua embalagem a indicação da presença desse agente (MACHADO; TOLEDO; VICENTE, 2006).

No Brasil, desde 1965 pelo Decreto nº 55.871, a utilização de aditivos em alimentos está regulamentada (BRASIL, 1988a). O Ministério da Saúde (MS), por meio da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), é o órgão responsável por essa regulamentação (BRASIL, 2005), permitindo o emprego direto de dióxido de enxofre (SO₂) ou indiretamente de sais de sulfito que o produzam, como o sulfito de sódio, bissulfito de sódio, bissulfito de potássio, metabissulfito de sódio e metabissulfito de potássio, como conservador de alimentos (BRASIL, 1988), porém a legislação estabelece limites residuais máximos para sua utilização.

A fim de avaliar se o uso de sulfitos em crustáceos está adequada e de acordo com a quantidade permitida, torna-se necessário e indispensável um rigoroso controle de seu conteúdo nesses produtos. A determinação do teor de sulfito é importante para preservar a segurança alimentar do consumidor, conforme determina a legislação que o regulamenta (CLAUDIA; FRANCISCO, 2009).

Existem várias técnicas para se determinar a concentração de sulfitos em alimentos (métodos espectrofotométricos, cromatográficos, titulação

iodométrica, análise com fita reativa, etc), contudo apresentam desvantagens no que se refere ao elevado custo e longos tempos de análise.

Na indústria de pescados, por exemplo, a fita reativa é o método mais utilizado para realizar o controle de sulfito em crustáceos, mas tal controle não garante a segurança de todos os produtos, uma vez que o ensaio é realizado em amostras aleatórias por lotes da produção. Com as determinações dos órgãos governamentais reguladores do uso de sulfito e a maior consciência por parte do consumidor em relação aos danos do excesso desse composto, e considerando também o crescimento de pesquisas sobre embalagens inteligentes que buscam revelar informações sobre a segurança do produto ao consumidor, pensou-se em um sistema capaz de identificar sulfito em crustáceos, levando-se em conta os limites aceitáveis pela legislação.

Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de uma etiqueta inteligente com indicador colorimétrico de detecção de concentração de sulfitos em crustáceos para aplicação em embalagens, como forma de fornecer uma informação a respeito do consumo seguro desses alimentos submetidos à adição de agentes sulfitantes.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Embalagens de alimentos

As embalagens de alimentos ocupam um papel fundamental na indústria moderna de produtos alimentícios e tem acarretado em importantes avanços tecnológicos. Na atualidade, a embalagem é considerada essencial e imprescindível na sociedade, mas essa necessidade é quase tão antiga quanto a própria história do homem que, em tempos muito remotos, utilizavam pedaços de árvore, chifres, peles e bexigas de animais para acondicionar alimentos (MOURA; BANZATO, 2003; ROBERTSON, 1993).

Dentre as várias funções exercidas pelas embalagens, além de serem utilizadas como um elemento de marketing, as principais são: contenção, preservação, identificação e informações dos produtos ao público consumidor. No que diz respeito à embalagens de alimentos, a manutenção da segurança e da qualidade dos alimentos tem sido uma grande preocupação, uma vez que os mesmos precisam ser preservados, por um lado, da contaminação e deterioração por microrganismos e, por outro, do desperdício e da deterioração quando o alimento é exposto a gases do ambiente, umidade e luz por períodos muito longos (REIG et al., 2014).

Uma vez que a sociedade tem se tornado cada vez mais exigente, os usuários continuamente tem buscado por embalagens de alimentos mais inovadoras e criativas para garantir a segurança alimentar, qualidade e rastreabilidade, mas essa busca requer, cada vez mais, tecnologias que devem ser integradas às embalagens de alimentos. Para serem comercialmente viáveis e aceitas com sucesso pelo consumidor, as inovações devem "atentar" para as crescentes exigências regulatórias e apresentar benefícios finais que superem os gastos extras quando optarem por essa "nova tecnologia". As inovações em embalagens de alimentos devem ser consideradas com base em suas

contribuições científicas ou tecnológicas para além das funções básicas tradicionais e, também, na sua colaboração para um mundo mais sustentável, em que o impacto negativo dos resíduos de embalagens e perda de alimentos sobre o meio ambiente seja reduzida (VANDERROOST et al., 2014).

A evolução atual da indústria de alimentos está focada em garantir que a alta qualidade dos produtos alimentares chegue aos consumidores de forma segura. A indústria de alimentos está constantemente melhorando a segurança de seus produtos através da aquisição de novas tecnologias. Dependendo das condições de armazenamento e da distribuição de alimentos, há uma possibilidade de que os mesmos desenvolvam condições inapropriadas que venham a comprometer a saúde e a segurança do consumidor. As condições de qualidade dos alimentos degradados por fatores físicos, químicos e microbiológicos, também podem ser severamente comprometidas. Desta forma, para enfrentar esses desafios, tecnologias de embalagens inteligentes estão se tornando conhecidas para monitorar as mudanças em tempo real da qualidade e segurança alimentar. Uma variedade de dispositivos de embalagens inteligentes, tais como indicadores de tempo e temperatura, indicadores de frescor e biossensores, foram desenvolvidos para aplicações em alimentos (YAM; TAKHISTOV; MILTZ, 2005).

Estas tecnologias são importantes para satisfazer a crescente demanda pela segurança alimentar, maior vida útil e para contribuir para uma melhor gestão de estoque. Assim, o desenvolvimento de embalagens inteligentes pode contribuir para uma maior eficiência na redução do desperdício e reclamações dos varejistas e consumidores (REALINI; MARCOS, 2014).

2.2 Embalagens inteligentes

Embalagem inteligente é um sistema que fornece ao consumidor informações confiáveis sobre as condições do alimento, ambiente ou a

integridade da embalagem. Esse tipo de embalagem representa uma extensão da função de comunicação das embalagens de alimentos tradicionais, e transmite uma informação ao consumidor com base em sua capacidade de perceber, detectar, ou sentir as mudanças no produto ou no seu ambiente (VANDERROOST et al., 2014). A embalagem inteligente indica dados para o consumidor e produtor sobre o histórico, estado de consumo do alimento ou da sua interação com o ambiente (ABREU; CRUZ; LOSADA, 2012).

Variáveis importantes relacionadas a qualidade e segurança dos alimentos, como temperatura, gases, toxinas, dentre outras, são monitoradas quando se utiliza embalagens inteligentes (JANG; WON, 2014).

As embalagens inteligentes fazem uso de sensores ou indicadores para muitas medidas como a detecção de oxigênio gasoso por meio de fluorescência, o acompanhamento da temperatura do alimento através de indicadores de tempo-temperatura, de substâncias tóxicas, indicadores de amadurecimentos de frutos e vegetais, da integridade da embalagem, do frescor a partir do monitoramento de compostos específicos e identificação do produto por rádiofrequência e biossensores (STEINER, 2015; ZHOU; XU; LIU, 2010).

2.2.1 Indicadores

Um indicador pode ser definido como um composto capaz de detectar a presença ou ausência de uma substância ou o grau de reação entre dois ou mais componentes através, especialmente, de uma mudança colorimétrica. Os indicadores, diferentemente dos sensores não possuem componentes do receptor e do transdutor e transmitem informações diretamente através da alteração visual de cor (BRAGA; PERES, 2010; KERRY; O'GRADY; HOGAN, 2006). Estes dispositivos inteligentes podem ser inseridos juntos aos materiais na fase de produção das embalagens ou fixados no interior ou exterior mesmo após sua produção (YOSHIDA et al., 2014).

Indicadores visuais podem mudar de cor dependendo das características físico-químicas do meio no qual estão contidos, em função de diversos fatores, tais como pH, potencial elétrico, complexação com íons metálicos e adsorção em sólidos. Podem ser classificados de acordo com o mecanismo de mudança de cor ou os tipos de situação nos quais são aplicados (ROSS, 1989).

Indicadores são chamados de inteligentes ou interativos, porque eles interagem com os compostos presentes no alimento (PAVELKOVÁ, 2013). O desenvolvimento de indicadores inteligentes possui grande importância, na medida em que a redução do risco de intoxicação das pessoas por ingestão de alimentos impróprios para o consumo é de interesse de pesquisadores de todo o mundo, ao mesmo tempo que contribui para prevenção do desperdício (PACQUIT et al., 2006).

Nesse sentido, existem muitos estudos na literatura especializada incluindo o uso de indicadores, como por exemplo os indicadores de gás, indicadores de frescor e indicadores de tempo-temperatura.

Indicadores de gases oferecem uma abordagem alternativa para determinar a integridade de embalagens. Eles costumam fornecer informações qualitativas ou semi-quantitativas sobre as concentrações de gases alterados como CO₂, O₂, vapor de água, etanol, entre outros, através de mudanças visuais colorimétricas (VANDERROOST et al., 2014). No caso do oxigênio, ele tem uma influência significativa sobre o processo de deterioração de alguns alimentos e, assim, é removido em embalagens desses alimentos modificando a atmosfera com gases ou utilizando eliminadores / absorvedores de oxigênio. No entanto, o nível de oxigênio no espaço superior da embalagem pode aumentar com o tempo, devido à má vedação, permeação de ar através dos materiais de embalagem e a embalagem adulterada ou danificada durante a armazenagem e / ou transporte. Como resultado, o processo de deterioração de alimentos é

acelerado; portanto, a ausência de oxigênio deve ser assegurada através da detecção de oxigênio na embalagem (JANG; WON, 2014).

Outro exemplo são os indicadores de frescor que fornecem informações imediatas da qualidade do produto identificando alterações químicas ou mudanças microbianas dentro de um produto alimentar. A qualidade microbiológica pode ser determinada visualmente através de reações entre metabólitos, crescimento microbiano e indicadores integrados dentro da embalagem. Os indicadores de frescor também podem ser usados para fornecer uma estimativa sobre a vida útil remanescente de produtos perecíveis (VANDERROOST et al., 2014).

A vantagem dos indicadores de frescor é que eles monitoram a qualidade dos alimentos embalados por reagir de uma forma ou de outra para as mudanças que ocorrem nos produtos alimentícios frescos. Portanto, eles dão informação direta sobre a qualidade do produto (REALINI; MARCOS, 2014).

As alterações na concentração de metabólitos, tais como glicose, ácidos orgânicos, etanol, dióxido de carbono, aminas biogénicas, compostos sulfúricos voláteis durante o armazenamento de produtos cárneos, indicam o crescimento microbiano e, portanto, estas substâncias podem ser identificadas por indicadores de frescor (REALINI; MARCOS, 2014).

Outro tipo de indicador colorimétrico são os indicadores de tempo e temperatura (ITT). Estes são definidos como simples dispositivos capazes de monitorar, registrar e cumulativamente indicar a influência do histórico da temperatura sobre a qualidade do produto alimentar do ponto de fabricação até o consumidor (WANIHSUKSOMBAT; HONGTRAKUL; SUPPAKUL, 2010).

A operação dos indicadores de tempo e temperatura se baseia na mudança microbiológica, química, eletroquímica ou enzimática, geralmente expressa como uma resposta visível por meio do desenvolvimento de cor ou mudança colorimétrica (TAOUKIS; LABUZA, 2003). A resposta visível dá

assim uma indicação cumulativa da temperatura de armazenagem para o qual o ITT foi exposto.

O requisito básico de um ITT é eficácia para indicar reação clara, contínua e irreversível às mudanças de temperatura. Ademais um indicador de tempo e temperatura também deve ser de baixo custo, de confiança, facilmente integrado em embalagens de alimentos, ter uma longa vida de prateleira de pré e pós-ativação e não ser afetado por outros fatores além da temperatura em condições ambientais.

Embora exista uma pesquisa ativa nesta área, as aplicações comerciais de sistemas inteligentes têm sido principalmente limitadas ao uso de indicadores visuais de tempo-temperatura e indicadores de oxigênio. O custo alto de um rótulo indicador, restrições legislativas e até mesmo a aceitação de varejistas e proprietários de marcas podem ser motivos para essa limitação. A preocupação dos empresários pode ser a de que os indicadores apontem possíveis falhas ocorridas em alguma etapa da cadeia de produção do alimento (ARENAS, 2012).

Por conta da constante prática da utilização de aditivos em alimentos visando sua conservação, outra possível aplicação dos indicadores seria na identificação de substâncias adicionadas aos alimentos capazes de comprometer a saúde do consumidor quando ingeridos em altas concentrações.

2.3 Agentes sulfitantes

Os sulfitos ou agentes sulfitantes são compostos à base de enxofre que têm sido amplamente empregados como aditivos em diversos alimentos, os quais incluem o dióxido de enxofre, sulfito de sódio, bissulfito de sódio e de potássio, metabissulfito de potássio e de sódio, entre outros. A principal função desses agentes é como conservante ou antioxidante para prevenir ou reduzir a deterioração nos alimentos, visto que apresentam efeito inibitório sobre bactérias

e leveduras (FAZIO; WARNER, 1990; RUITER; BERGWERFF, 2005; TAYLOR; HIGLE; BUSH, 1986).

A forma química desses compostos é responsável por sua atividade antimicrobiana, sendo intensificada em valores de pH baixos, em função do aumento na liberação de dióxido de enxofre (SO₂) (MACHADO; TOLEDO; VICENTE, 2006). A tabela 1 apresenta os principais agentes sulfítantes admitidos pela legislação brasileira.

Tabela 1 - Principais agentes sulfítantes utilizados em alimentos.

Substância	Fórmula química	INS
Dióxido de enxofre	SO ₂	220
Metabissulfito de sódio	Na ₂ S ₂ O ₅	223
Metabissulfito de potássio	K ₂ S ₂ O ₅	224
Sulfito de cálcio	CaSO ₃ · 2 H ₂ O	226
Sulfito de sódio	Na ₂ SO ₃ (anidro)	221
Sulfito de potássio	K ₂ SO ₃	225
Bissulfito de cálcio	Ca(HSO ₃) ₂	227
Bissulfito de sódio	NaHSO ₃	222
Bissulfito de potássio	KHSO ₃	228

Fonte: Adaptado de (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DA ALIMENTAÇÃO, 2001; BRASIL, 1988a; LUCK; JAGER, 1997)

INS: *International Numbering System* (Sistema Internacional de Numeração)

Além de exercerem atividade antimicrobiana e antioxidante, os agentes sulfítantes auxiliam no controle de reações de escurecimento enzimático e não enzimático, por conta disso são adicionados a muitos produtos alimentares e bebidas, tais como o vinho, frutos secos, biscoitos, vegetais desidratados, batatas, peixe, mostarda, entre outros (IAMMARINO et al., 2012; WALKER, 1985). O mecanismo de ação destes aditivos consiste na adição de íons de sulfito

de ligações duplas carbono-carbono, grupos carbonila, compostos de azoto heterocíclicos e quinonas (IAMMARINO et al., 2012; WEDZICHA, 1992).

A ação antioxidante do sulfito é parcialmente responsável pela inibição do escurecimento e se baseia, principalmente, em sua capacidade de sequestrar agentes oxidantes que são formados quando o oxigênio entra em contato com o alimento (BUSH; TAYLOR; BUSSE, 1986).

Considerando que os sulfitos auxiliam na estabilidade da cor do alimento, inibindo a descoloração, esses compostos exercem efeitos vantajosos na tecnologia de alimentos, sendo também empregados para melhorar a aparência e sabor de muitos produtos durante a preparação, armazenamento e distribuição (RUIZ-CAPILLAS; JIMÉNEZ-COLMENERO, 2009).

Os sulfitos também podem atuar como inibidores de enzimas, como a polifenoloxidase (PFO), ascorbato oxidase, lipoxigenase, peroxidase e enzimas dependentes de tiamina. A enzima PFO é encontrada em frutas e vegetais, acelerando a degradação, sendo assim, a inibição de sua atividade é amplamente utilizada no controle da deterioração enzimática. Sulfitos podem inibir diretamente essa enzima ou também interagir com os intermediários da reação de escurecimento, evitando sua influência nas reações originárias de pigmentos escuros (IYENGAR; McEVILY, 1992; WARNER; DIACHENKO; BAILY, 2000).

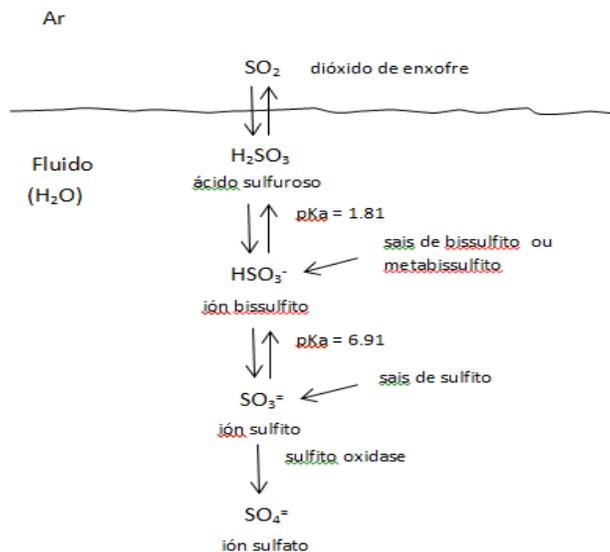
Uma prática muito comum na prevenção da formação de melanose (manchas pretas) em camarões e lagostas é a imersão desses crustáceos em uma solução contendo sulfitos. A reação de formação de melanose é catalisada pela enzima tirosinase, um tipo de PFO (CINTRA et al., 1999; TAYLOR; HIGLE; BUSH, 1986).

2.3.1 Química dos sulfitos

Uma variedade de sulfitos pode existir em solução (FIGURA 1). O dióxido de enxofre (SO_2) dissolve-se em água originando ácido sulfuroso (H_2SO_3). Bissulfitos ou sais de metabissulfito reagem com água produzindo íons bissulfito (HSO_3^-). As reações em que os sulfitos participam sofrem importante influência do pH. Em pH baixo, o equilíbrio favorece a ocorrência de H_2SO_3 , em pH intermediário (4.0), íons HSO_3^- prevalecem; e em pH elevado ocorre predominância de íons sulfito (SO_3^{2-}). O SO_2 pode ser gerado a partir de H_2SO_3 , em pH ácido. Em pH 2,5, cerca de 16% do SO_2 pode ser liberado a partir de H_2SO_3 , em pH 2,0, 37%; e a um pH de 1,0, 86% (BUSH; TAYLOR; BUSSE, 1986).

A atividade antimicrobiana dos sulfitos é dependente de sua forma química, sendo mais efetiva em valores de pH inferiores a 3, devido à maior liberação de dióxido de enxofre molecular (USSEGLIO-TOMASSET, 1992).

Figura 1 - Reações químicas de sulfitos em solução.



Fonte: Adaptado de Bush, Taylor e Busse (1986)

Os agentes sulfitantes são quimicamente equivalentes depois de adicionados no alimento, visto que são convertidos às mesmas espécies iônicas ou não-iônicas em um determinado pH, força iônica, concentração não-eletrolítica e temperatura (OUGH, 1986; WEDZICHA, 1992).

Diversas formas combinadas de sulfitos podem ser originadas a partir de ligações reversíveis ou irreversíveis, entre parte dos sulfitos adicionados nos alimentos e outras moléculas presentes na matriz, como aldeídos, cetonas, açúcares, taninos e proteínas. A parte de sulfitos que não se une a outros compostos do alimento é definida como sulfito livre, constituindo uma mistura de SO_2 , íons bissulfito e íons sulfito em um equilíbrio químico dinâmico. Quando o produto sulfitado é acidificado, essa fração é rapidamente transformada em dióxido de enxofre (FAZIO; WARNER, 1990; LÜCK; JAGER, 1997; WEDZICHA, 1992).

Sulfito ligado é normalmente representado pela proporção do aditivo que está na forma de adutos hidroxissulfonados, formados pela reação de grupos carbonilas com o íon HSO_3^- . A reatividade dos sulfitos em alimentos deve-se à elevada nucleofilicidade do íon bissulfito (WEDZICHA, 1992).

O mais provável responsável por reações adversas aos agentes sulfitantes é o SO_2 livre. Quando ingerido, o sulfito livre é oxidado a sulfato (o qual é excretado na urina) pela enzima sulfito-oxidase. Esta enzima está amplamente distribuída no corpo, com a mais elevada atividade encontrada no fígado e órgãos renais. Falhas na atividade da sulfito-oxidase pode ter importância nas reações adversas a sulfitos (JACOBSEN; SIMON; SINGH, 1984).

2.3.2 Metabissulfito de sódio e Dióxido de Enxofre

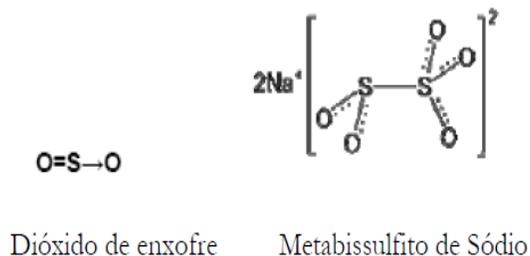
Diversos compostos sulfurados têm sido definidos como precursores de dióxido de enxofre (SO_2) e, desse modo, as concentrações ingeridas destas espécies, expressos como equivalentes de SO_2 (SILVA JUNIOR et al., 2010).

Dentre estes agentes, o metabissulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) é um dos que mais se destacam devido sua larga aplicação. O $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ é uma substância química utilizada na indústria como alvejante, desinfetante, antioxidante e como intermediário na produção de ácido sulfúrico e de diversos compostos sulfurosos. Este produto exerce um efeito inibidor contra a proliferação de microrganismos, um atributo que, juntamente com a sua propriedade antioxidante, valida a sua ampla utilização na indústria alimentar. Atua impedindo a oxidação por bactérias no alimento, por meio da redução de oxigênio molecular (O_2) (JAMIESON et al., 1985).

O principal resíduo do metabissulfito de sódio é o dióxido de enxofre (SO_2), que não se constitui como fator prejudicial à saúde dos consumidores, quando sua concentração encontra-se numa faixa de 40 a 100 ppm, conforme a Organização Mundial de Saúde (OMS) (ROCHA; MAIA, 1998). A figura 2 mostra a estrutura molecular do dióxido de enxofre e do metabissulfito de sódio.

Considerando o fator físico-químico, o SO_2 é um gás incolor, de sabor ácido, não inflamável, tóxico por inalação, solúvel em água, com um odor sufocante, com ponto de ebulição de -10°C (TAYLOR; HIGLE; BUSH, 1986). O metabissulfito reage com o oxigênio dissolvido na água, liberando o dióxido de enxofre (SO_2), este por sua vez, se combina facilmente com a água, resultando em substâncias ácidas tais como ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido sulfuroso (H_2SO_3) (ATKINSON; SIM; GRANT, 1993; FAZIO; WARNER, 1990) e sulfato ácido de sódio (NaHSO_4) (OGAWA et al., 1985).

Figura 2 - Estrutura molecular do Dióxido de enxofre e Metabissulfito de sódio.



Fonte: Coelho (2008)

Dentre os aditivos sulfitantes mais utilizados em alimentos, o metabissulfito de sódio se destaca, por ser o composto de maior estabilidade e que dispõe de maior quantidade de SO_2 quando diluído em água, sendo desta forma o produto mais indicado para o tratamento do camarão (SILVA, 1988).

Desse modo, esta substância é largamente utilizada na piscicultura por inibir a proliferação de microrganismos e evitar a melanose em crustáceos, também chamada de mancha preta, que ocorre espontaneamente devido à formação de melanina (JAMIESON et al., 1985).

O controle de melanose em crustáceos pode ser feito por diferentes técnicas, mas o uso de sulfitos é que vêm oferecendo melhores resultados, porque intervém diretamente no processo de oxidação reduzindo atividade enzimática responsável pelo escurecimento (BONERBA et al., 2013). Além disso, o uso de sulfitos constitui um dos métodos mais simples e de baixo custo para retardar o aparecimento de melanose, tendo como agente ativo o SO_2 (OGAWA et al., 2003; SMITH, 1980).

Segundo Moraes (2009), as reações alérgicas causadas pelo uso de sulfitos em alimentos são comprovadas e vêm sendo citadas por vários autores, razão pela qual se determinam teores máximos, para possibilitar segurança alimentar ao consumidor.

As elevadas concentrações de sulfito requeridas para a prevenção efetiva da melanose proporcionam altos níveis residuais de sulfito, chegando a exceder os limites estabelecidos pelas autoridades reguladoras da sua utilização (MONTERO; LOPEZ-CABALLERO; PEREZ-MATEO, 2001).

2.3.3 Toxicidade

A adição de sulfito em alimentos é objeto de debate devido a certas observações que sugerem riscos potenciais à saúde. Certos indivíduos apresentam sensibilidade quando expostos a esta substância, especialmente os asmáticos, que podem apresentar graves espasmos bronquiais. Outra preocupação se refere aos efeitos carcinogênicos e mutagênicos desta substância (FENNEMA, 1993; WONG, 1989).

Os sintomas mais comuns associados a ingestão de sulfitos são reações asmáticas alérgicas tal como dificuldade respiratória, urticária e intolerância alimentar por problemas gastrointestinais (TAYLOR; HIGLE; BUSH, 1986).

Apesar do consumo de alimentos com adição de sulfitos ser considerado como uma das principais causas de broncoespasmos em pessoas asmáticas (ANIBARRO et al., 1992; VALLY; THOMPSON, 2003), a ingestão de alimentos sulfitados também pode desencadear reações em humanos sem histórico asmático sensíveis a sulfitos (YANG; PURCHASE, 1985).

O mecanismo pelo qual os sulfitos causam reações adversas ainda não é bem conhecido e as hipóteses ainda são controversas. Existem três possíveis mecanismos que podem ser a causa: a reação imunológica por anticorpos de tipo IgE – Imunoglobulina E, resposta colinérgica induzida por sulfitos e deficiência da enzima sulfito oxidase (BONERBA et al., 2013; BUSH; TAYLOR; BUSSE, 1986; HAAHTELA; HANNUKSELA, 1989; LESTER, 1995).

Algumas ocorrências de reação anafilática após consumo de sulfito, ainda que sejam poucas, foram relacionadas a testes cutâneos positivos e

demonstração de transferência passiva da reação, sugerindo o potencial destes compostos em provocar reações IgE-mediadas e/ou desgranular mastócitos (MACHADO; TOLEDO; VICENTE, 2006).

Na literatura, a suposição mais admitida é a de que o dióxido de enxofre gasoso gerado pelo contato dos agentes sulfitantes com o pH ácido do estômago pode ser inalado e produzir broncoconstrição, a partir da indução de reflexo colinérgico no contato direto com as membranas traqueobrônquicas. Esta situação é principalmente importante nos indivíduos asmáticos com maior hiperreatividade brônquica (MACHADO; TOLEDO; SIMON, 1995; VICENTE, 2006; YANG; PURCHASE, 1985). Alguns estudos contribuem para esta hipótese mostrando a diminuição da broncoconstrição induzida por sulfitos através da administração de anticolinérgicos (AUN et al., 2011).

Outra hipótese sugerida é que o dióxido de enxofre possa provocar o reflexo colinérgico atuando de modo indireto nas fibras nervosas, o que explicaria reações adversas não relacionadas às vias aéreas, tais como diarreia, dor abdominal e cefaléia (WILSON; BAHNA, 2005).

2.3.4 Legislação

Os aditivos alimentares são amplamente usados em muitos países, exercendo diferentes funções no produto final. Entretanto, seu emprego é limitado por legislações específicas, apoiadas em critérios restritivos que levam em consideração recomendações da Organização Mundial de Saúde (CUNHA et al., 2003).

De acordo com a Organização Mundial da Saúde, o dióxido de enxofre (SO₂) não oferece risco à saúde humana, quando sua concentração encontra-se em um intervalo de 40 a 100ppm (GÓES, 2005).

Em 1958, a *Food and Drug Administration* (FDA), órgão encarregado pela normatização dos preservativos e aditivos alimentares nos EUA,

reconheceu a adição de sulfitos em alimentos como seguros quando usados em concentrações adequadas, recebendo o status GRAS (*Generally Reconized As Safe* – “usualmente recomendado como seguro”) (VALENÇA; MENDES, 2004).

Por conta do conhecimento de numerosos casos de hipersensibilidade a sulfitos, em 1982, o FDA iniciou uma reavaliação da condição GRAS desses agentes, com o objetivo de aprimorar as atividades de controle sanitário no setor de alimentos e preservar a saúde da população (PAPAZIAN, 1996; VALENÇA; MENDES, 2004).

Em 1986, a legislação FDA exigiu a indicação da presença de níveis detectáveis de sulfitos nos rótulos dos alimentos, mesmo que esses aditivos sejam usados como um auxiliar no processamento ou como um componente de outro ingrediente no alimento. Essa instituição estabelece que seja declarado no rótulo, o uso de sulfito quando o níveis ultrapassarem quantidade de 10 mg / kg (CLAUDIA; FRANCISCO, 2009).

Devido a problemas de saúde pública causados pela ingestão de sulfito, a utilização desse aditivo deve ser controlado pelas autoridades reguladoras. Muitos países apresentam "listas positivas" de aditivos onde são definidas as concentrações máximas permitidas em alimentos. Na União Européia, as concentrações de sulfito permitidas para os diferentes produtos alimentícios são reguladas pela Diretiva 95/2/CE (VARO; GUILLEM, 2001; WILLIAMS; SLATERRY; NOTTINGHAM, 1990). Com exceção dos corantes e dos edulcorantes, é definido um limite máximo de sulfito a ser adicionado (mg / kg) expresso em SO₂ para os diferentes alimentos e dependendo do produto, estes níveis são variáveis (THE EUROPEAN PARLIAMENT AND THE COUNCIL OF THE EUROPEAN UNION, 1995, 2006).

Para crustáceos, os limites de SO₂ podem variar de acordo com as condições dos países importadores. Na Austrália, por exemplo, o limite aceitável

no produto é de no máximo 60 ppm, enquanto a Espanha determina valores de 50 ppm em camarões pré-cozidos e 80 a 150 ppm em camarões frescos (BARBIERI JÚNIOR; OSTRENSKY NETO, 2002). Nos Estados Unidos o nível máximo permitido é de 100 ppm para o camarão fresco, já no Japão, o país mais exigente quanto ao nível de sulfito residual, a concentração máxima permitida é de 30 ppm (VALENÇA; MENDES, 2004).

A adição de bissulfito e metabisulfito de sódio em pescado é liberada, estando autorizada no Brasil pelo Decreto-lei n° 986, de 21/10/1969, que institui as Normas Básicas sobre Alimentos e no Decreto n° 55.871, de 23/03/1965, que regula o uso de aditivos em alimentos (BRASIL, 1978). O Ministério da Agricultura, através do Serviço de Inspeção Federal, estabelece na Circular 2031/76 de 22/09/76 o emprego desta substância como conservante de camarão e lagosta, desde que o teor residual de SO₂ não exceda a concentração de 100 ppm (BRASIL, 1976).

A Resolução CNS/MS n.º 04, de 24 de novembro de 1988 estabelece os limites máximos para utilização de aditivos intencionais, considerando também a concentração de 100 ppm como teor máximo aceitável (BRASIL, 1988a).

A regulamentação e o controle da adição de sulfitos em alimentos são de grande importância para assegurar a saúde dos consumidores (CLAUDIA; FRANCISCO, 2009).

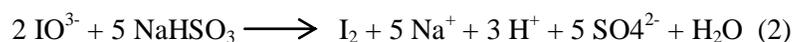
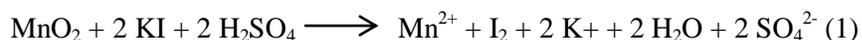
2.4 O Iodo

A descoberta do iodo ocorreu em 1811 pelo químico francês Bernard Courtois. O seu nome procede do grego "*iodes*" que significa violeta ou roxo, que se refere à sua cor em fase gasosa (ALTERNATIVE MEDECINE REVIEW, 2010).

O iodo (I) à temperatura ambiente, é um sólido não- metálico que forma cristais brilhantes, de coloração violeta-escuro. Na tabela periódica, o iodo faz

parte do grupo dos halogéneos (17 ou VII). Todos os halogéneos são muito reativos, o que significa que apresentam bastante facilidade em formar compostos com outros elementos. A reatividade dos halógeneos é definida pelo arranjo dos elétrons na camada eletrônica externa (GRAY, 2005).

O iodo é um elemento raro na crosta terrestre (0,14 mg kg⁻¹) e na água do mar (0,05 mg L⁻¹), sendo muito menos abundante que os demais halogênios, com exceção ao astato (THE UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY, 2011). A sua obtenção ocorre por meio de cinzas de algas marinhas (cas quais contêm iodeto, I⁻) e das águas-mães do processamento do Salitre do Chile (que possuem iodato, IO₃⁻) e outras salmouras. O íon I⁻ é oxidado a iodo eletroliticamente ou sob aquecimento em meio de ácido sulfúrico com dióxido de manganês (Equação 1). Mediante tratamento com bissulfito de sódio (NaHSO₃), os iodatos são reduzidos a iodo (Equação 2) (GREENWOOD; EARNSHAW, 1997; ROBINSON et al., 1999).



A utilização de iodo é voltada para a área farmacêutica e aplicações médicas, saneamento ou desinfecção (PUNYANI et al., 2006), alimentação animal (FLACHOWSKY, 2007), tintas, corantes, equipamento fotográfico, agente de dopagem para polímeros e estabilizantes (GOTTARDI, 1991). Apresenta também grande importância devido a sua atividade germicida contra uma vasta gama de bactérias e vírus (KENNEDY; BEK; GRIFFIN, 2005).

No que diz respeito a solubilidade, o iodo é pouco solúvel em água (0,3 g/l a 25°C), porém essa característica pode ser aumentada na presença de íons de iodeto, em virtude da formação poliiodetos (n = 3, 5, 7, 9,...) (GOTTARDI,

1991). A adição de iodeto de potássio aumenta a solubilidade do iodo devido à formação do íon tri-iodeto (I_3^-) (SANTOS; AFONSO, 2013).

O iodo dissolve-se com facilidade em solventes tais como o ciclohexano (C_6H_{12}), o clorofórmio ($CHCl_3$), o tetracloreto de carbono, (CCl_4), ou o disulfureto de carbono (CS_2), produzindo soluções de coloração violeta, enquanto em água não se dissolve facilmente e a sua solução apresenta uma coloração castanha (GRAY, 2005).

As suas soluções apresentam coloração marrom em solventes polares (água, álcoois, cetonas, ácidos carboxílicos) e em solventes apolares, tais como benzeno e hidrocarbonetos alifáticos possuem coloração violeta (GOTTARDI, 1991). Em soluções contendo amido, ocorre a formação de um complexo azul-escuro do iodo com o amido (GRAY, 2005).

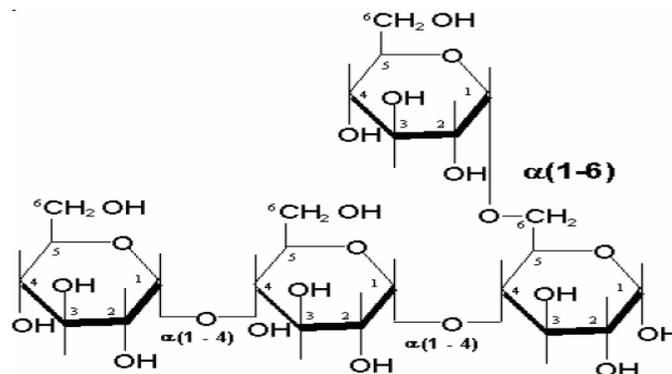
2.5 Amido

O amido é um carboidrato encontrado em grande quantidade na natureza, só concorrendo em quantidade com a celulose. Apresenta-se na forma de grânulos com formato e tamanho dependentes da sua fonte botânica. Este carboidrato possui grande importância nos mais diferentes áreas industriais, por conta de suas propriedades físico-químicas e funcionais exclusivas (FRANCO et al., 2001).

2.5.1 Composição

O amido é composto principalmente de duas frações, amilose e amilopectina (98-99% peso seco). Estes dois constituintes diferem entre si quanto ao peso molecular, ao grau de polimerização e a disposição no interior do grânulo (TESTER; KARKALAS; QI, 2004). A proporção entre essas moléculas e sua organização dentro do grânulo estão diretamente relacionadas com a funcionalidade do amido (CEREDA, 2002; PERONI, 2003). A estrutura química do amido está representada na figura 3.

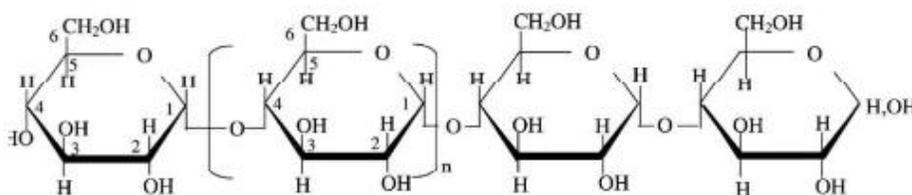
Figura 3 - Estrutura do amido.



Fonte: Feniman (2004)

A amilose (FIGURA 4) é essencialmente formada por uma estrutura linear de unidades de D-glicose ligadas por ligações glicosídicas tipo $\alpha(1-4)$, fazendo com que o seu comportamento seja mais semelhante ao de polímeros sintéticos convencionais (ZOBEL, 1988). É composta por aproximadamente 20 g de amilose /100 g de amido, com grau de polimerização de 200 a 3000, dependendo da fonte do amido (SHIMAZU; MALI; GROSSMANN, 2007). O teor de amilose varia entre 20 – 30% na maioria dos amidos (CEREDA, 1996).

Figura 4 - Estrutura da amilose.



Fonte: Tester, Karkalas e Qi (2004)

Apesar das moléculas de amilose serem representadas por cadeias lineares, elas assumem uma estrutura em hélices duplas, encerrando cerca de 6 resíduos de glicose a cada passo (LEHNINGER; NELSON; COX, 2011).

A amilose apresenta uma hidroxila primária e duas secundárias em uma extremidade da cadeia, assim como um grupamento aldeído redutor na forma de um hemiacetal interno e na outra extremidade não redutora, apresenta uma unidade de glicose contendo uma hidroxila primária e três secundárias (WURZBURG, 1986).

A amilose tem a capacidade de formar complexos, em virtude de sua conformação helicoidal, acomodando átomos de iodo no interior da hélice, conferindo cor azul intensa à solução, com absorção máxima em comprimentos de onda de 620 e 680 nm. Esta reação pode ser usada na determinação quantitativa do conteúdo de amilose e como indicador da presença de amido ou de iodo (HOOVER, 2001).

A complexação com iodo é uma importante ferramenta de diagnósticos para caracterização dos amidos. A complexação com lipídios, particularmente mono e diglicerídios, é uma característica bem conhecida da hélice de amilose. A formação e a integridade estrutural dos complexos amilose-lipídeos variam em função de fatores como a temperatura, pH, o contato e/ou tempo de mistura entre o polímero de amilose (anfitrião) e a molécula visitante, a estrutura do ácido graxo ou glicerídeo (VIEIRA, 2004).

Outra característica bem conhecida da amilose é sua habilidade de formar um gel depois do grânulo de amido ter sido cozido, ou seja, gelatinizado. Este desempenho é evidente em certos amidos que apresentam maiores quantidades de amilose. A formação do gel decorre, principalmente, da reassociação (chamado de retrogradação) dos polímeros de amido solubilizados depois de cozidos, e pode acontecer bem rapidamente com polímeros de cadeia linear (MUNHOZ; WEBER; CHANG, 2004).

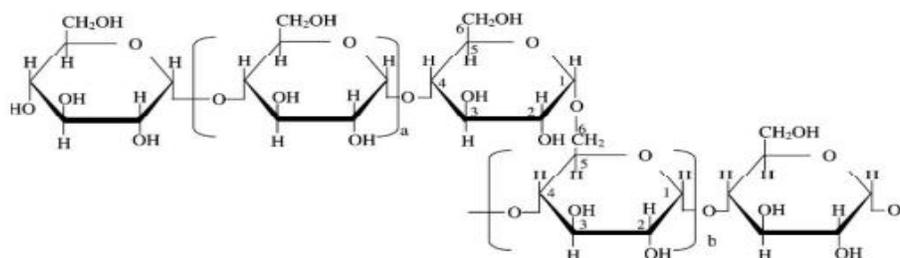
A amilopectina (FIGURA 5) é um polímero altamente ramificado, menos hidrossolúvel do que a amilose, com unidades de D-glicose ligadas através de ligações α (1-4) e as ramificações em α (1-6), constitui

aproximadamente 80% dos polissacarídeos existentes nos grãos de amido (SHIMAZU; MALI; GROSSMANN, 2007). As ramificações são cadeias curtas de α - D-glicopiranoses e ocorrem entre cada 24 e 30 moléculas de glicose (BILLIADERIS, 1991; LEHNINGER; NELSON; COX, 2011).

Esse componente do amido possui ramificações da ordem de 5 a 6% do peso molecular e apresenta massa molar entre 104-106 kg.mol⁻¹ (CORRADINI et al., 2005), sendo considerada uma molécula biológica volumosa (GUILBOT; MERCIER, 1985).

As cadeias externas da amilopectina se organizam na forma de dupla hélice e algumas formam estruturas cristalinas (SRICHUWONG et al., 2005). A dupla hélice não apresenta uma cavidade central, assim como acontece na estrutura da amilose, devido à presença das ramificações no interior. Com isso, a capacidade de formar complexos com outras moléculas é muito menor na amilopectina (BULÉON et al., 1998).

Figura 5 - Estrutura da amilopectina.



Fonte: Tester, Karkalas e Qi (2004)

2.6 Complexo amido-iodo

O primeiro complexo de iodo-polímero orgânico foi o iodo-amido, descoberto em 1814 por Jean-Jacques Colin e Henri-François Gaultier de Claubry, dois químicos franceses (KYLE, 2001) e confirmado um ano depois

por Friedrich Stromeyer, um químico alemão. A característica deste complexo foi a sua coloração azul-escura, sendo observada pelo químico suíço, Hans Heinrich Landolt em 1886 (LANDOLT, 1886) em reação chamada "reação de relógio de iodo" ou "reação Landolt" (DELLY, 2006).

As reações de amido com iodo para formação de complexos amido-iodo têm sido amplamente investigadas por muitos pesquisadores e são utilizados para a determinação do teor de amilose de amidos por métodos potenciométricos e espectrofotométricos (RENDLEMAN JÚNIOR, 2003). Hanes (1937) sugeriu que o complexo amido-iodo consiste de uma matriz linear de átomos de iodo que ocupam a cavidade de uma molécula de polissacárido helicoidal e mais tarde o mesmo foi constatado por análise de difração de raios X (RUNDLE; BALDWIN, 1943; RUNDLE; EDWARDS, 1943; RUNDLE; FRENCH, 1943).

Estruturalmente, o amido é constituído de amilose com uma estrutura linear e helicoidal e de amilopectina com estrutura ramificada. (HANDA; YAJIMA, 1981; RUNDLE; BALDWIN, 1943). As cadeias helicoidais de amilose, com interior hidrofóbico, possuem a capacidade de complexar com porções hidrofóbicas lineares de moléculas que se ajustam ao tubo. O iodo (forma I_3^-) é capaz de formar complexos com as moléculas de amilose e de amilopectina. Além do mais, nesse caso, a complexação se dá no interior hidrofóbico dos segmentos helicoidais. Com a amilose, os longos segmentos helicoidais favorecem a constituição de extensas cadeias de poli (I_3^-), originando uma coloração azul profunda, enquanto com a amilopectina o iodo forma uma cor vermelho-púrpura, devido a amilopectina possuir cadeias ramificadas muito curtas para a formação de uma longa cadeia de poli (I_3^-) (DAMODARON; PARKI; FENNEMA, 2010).

A afinidade do iodo com amilose é de aproximadamente 20% e com amilopectina <1% e a cor azul escuro de iodo-amido é principalmente devido ao complexo iodo-amilose absorver em torno de 650 nm. A coloração vermelho-

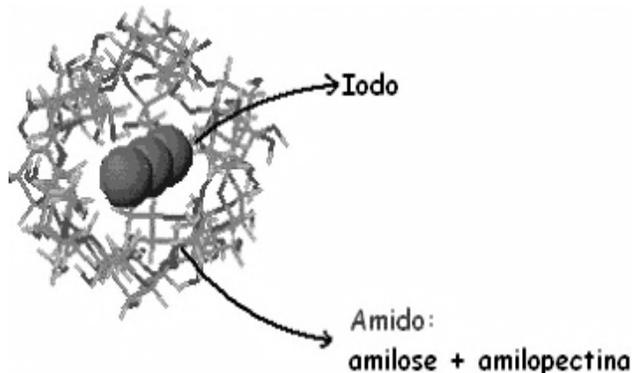
púrpura apresentada pelo iodo-amilopectina se refere a absorção em 540 nm (HANDA; YAJIMA, 1981).

Amilose e amilopectina formam complexos de adsorção (complexos de transferência de carga) com o iodo. No caso da amilose, que possui conformação helicoidal, acredita-se que a cor azul intensa seja resultante da adsorção do iodo, na forma I_3^- , nestas cadeias (TEILTELBAUM; RUBY; MARKS, 1980).

A figura 6 demonstra a interação do iodo com a estrutura do amido. O aprisionamento do iodo ocorre no interior da hélice formada pela amilose. Como a amilopectina não apresenta estrutura helicoidal, devido à presença das ramificações, a interação com o iodo é menor e a coloração menos intensa (LEHNINGER; NELSON; COX, 2000).

Uma maior quantidade de amilose liga-se ao iodo em relação as moléculas de amilopectina ramificadas. Essa capacidade de ligação de amilose-iodo também tem sido utilizada para observar os efeitos do aquecimento em dispersões de amido e géis (SVEGMARK; HERMANSSON, 1991). Após coloração de iodo em gel de amido, Langton e Hermansson (1989) relataram diferenças microestruturais no inchaço e na extensão da amilose a partir dos grânulos aquecidos a 75, 95 ou 120°C, observando em um microscópio de luz a distribuição das regiões azuis, que indicaram acúmulos de amilose, e as regiões castanho-violeta, que correspondem à presença de amilopectina.

Figura 6 - Estrutura da interação amido-iodo.



Fonte: <http://www.fcfar.unesp.br/alimentos/bioquimica/praticas_ch/teste_amido.htm>

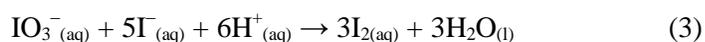
As pesquisas de Knutson (1999) demonstraram a possibilidade de diferenciar entre várias fontes botânicas de amido por meio de análise UV-VIS do complexo iodo-amilose; por exemplo, as absorções dos complexos a partir de milho, batata, tapioca foram medidos a 616, 622, e 612 nm, respectivamente.

2.7 Interação (amido - iodo - sulfito)

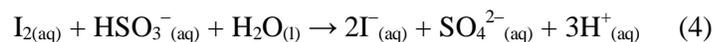
O amido é um indicador de iodo (I_2), assim ao se adicionar amido em uma solução contendo iodo, ela adquire cor azul escuro (TEÓFILO; BRAATHEN; RUBINGER, 2002).

Na reação de Landolt, uma solução de iodato de potássio é adicionada a uma solução acidificada de bissulfito de sódio contendo amido. Logo de imediato não acontece nenhuma mudança macroscópica, mas após certo tempo, a mistura inicialmente incolor torna-se subitamente azul intensa. Essa reação relógio ocorre devido a oxidação lenta do íon iodeto a iodo (Equação 3), seguida da redução rápida do iodo novamente a iodeto (Equação 4).

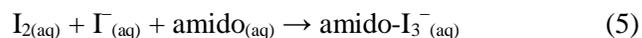
O íon iodeto (I^-) é oxidado a iodo (I_2):



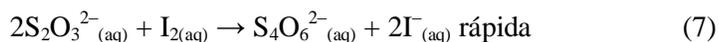
O iodo converte-se novamente em iodeto:



Na reação de Landolt, ocorre uma sequência de reações, porém, elas não são observadas a olho nu, pois o íon iodeto fica em meio aquoso e a solução permanece incolor. No entanto, em determinado momento, todo o bissulfito é consumido e não há mais no meio os íons $\text{HSO}_3^-_{(\text{aq})}$ para reagir com o iodo. Este, por sua vez, vai se acumulando e reage com o amido, o que leva a uma distribuição de complexos com as espécies I_3^- e I_5^- . É essa mistura do amido com o iodo que adquire a coloração azul escura. Uma representação simplificada da formação desses complexos é dada pela equação 5 (TEÓFILO; BRAATHEN; RUBINGER, 2002).



Uma variante da reação de Landolt descrita por Shakashiri e Direen (1982) é bastante adequada para estudos de cinética. Nesse caso, o agente redutor (o íon tiosulfato) atua em apenas uma etapa. As Equações 6 e 7 representam as reações que ocorrem.



Quando o tiosulfato é completamente consumido, da mesma maneira que na reação clássica de Landolt, o iodo acumula no sistema e ocorre a mudança de cor devido à formação do complexo com o amido.

De acordo com a literatura o metabissulfito ($S_2O_5^{2-}$) é prontamente convertido a bissulfito (HSO_3^-) em contato com a água (ELMAS et al., 2005; HESHMATI; MAIBACH, 1999; MADAN; WALKER; BECK, 2007). Sob a ação do oxigênio, soluções de metabissulfito são facilmente transformados em outras espécies, tais como, sulfitos, sulfatos, sulfetos e tiosulfatos. Assim, distintas espécies sulfetadas podem estar presentes em matrizes comerciais como subproduto ou produto de decomposição (NOVAKOVA et al., 2007).

Existem diferentes métodos para determinação de SO_2 em alimentos, dentre eles: cromatográfico, potenciométrico, titulações iodométricas e técnicas semi-quantitativas (GÓES, 2005). Na iodometria existe uma relação entre os compostos de sulfito, iodo e amido.

Dois métodos iodométricos são habitualmente utilizados, método direto e o indireto. O método direto faz uso de uma solução padrão de iodo (I_2), preparada mediante dissolução do iodo em solução aquosa de iodeto de potássio (KI). Nesta análise, o iodo é usado diretamente na titulação como oxidante. O método indireto consiste na dosagem de espécies oxidante pela adição de um excesso de iodeto (I^-). O iodeto é oxidado a iodo e posteriormente este é titulado com uma solução padrão de tiosulfato de sódio ($Na_2S_2O_3$). O indicador usado na iodometria é uma suspensão de amido que em presença de iodo adquire uma coloração azul intensa. Na realidade esta cor é devida à adsorção de íons triiodeto (I_3^-) pelas macromoléculas do amido (VOGEL et al., 1992).

3 MATERIAL E MÉTODOS

Inicialmente, foram realizados testes preliminares com a elaboração dos filmes à base de amido, adicionando iodo (I_2) em sua formulação. Foram feitas formulações utilizando concentrações de iodo de 0,005; 0,01; 0,02; 0,03 e 0,04 g em 100 g de solução filmogênica (SF) de amido. Na produção de filmes com adição de iodo em concentrações mais baixas, os filmes ficaram muito claros, de forma que a alteração de cor não seria identificada visualmente. Dessa forma definiu-se as concentrações de iodo em 0,02 g e 0,04 g em 100 g de SF.

A pesquisa foi realizada em três etapas. A primeira etapa consistiu na elaboração de filmes de amido incorporados com duas concentrações de iodo (0,02 e 0,04 g em 100 g de SF) e caracterização desses filmes quanto à Espessura, Solubilidade em água, Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Análise termogravimétrica (TGA), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) e Análise de cor.

Na segunda etapa, os filmes produzidos foram submetidos ao contato com soluções de diferentes concentrações de SO_2 , testados com soluções nas temperaturas de 4 e $-18^\circ C$, sendo posteriormente caracterizados quanto às suas propriedades ópticas e por espectroscopia de infravermelho. Nesta etapa foram selecionadas a formulação e a condição de temperatura que apresentaram melhores resultados nas análises de cor.

Na terceira etapa foi realizada a avaliação da eficiência indicadora dos filmes em camarão armazenados a $4^\circ C$. A importância de utilizar camarão para a realização das análises se dá em virtude da intensa e constante prática da adição de metabissulfito de sódio a esse produto alimentício, tornando-se um alimento interessante a ser estudado, visando a detecção da substância a partir de alteração de cor da etiqueta.

3.1 Materiais

Para execução do experimento foram utilizados Fécula de mandioca Cassava 406 (Indústria Agro Comercial Cassava S.A, Brasil); Iodo Ressublimado P.A ACS (I₂ P.M. 253,81 - Exôdo Científica, Brasil); Iodeto de Potássio P.A (Proquimios, Brasil) e Metabissulfito de Sódio P.A ACS (NaS₂O₅ P.M. 190,11 - Êxodo Científica, Brasil). Para os testes em alimento utilizou-se camarões do tipo camarão-rosa (*Farfantepenaeus subtilis*) descascado no estado congelado.

3.2 Etapa 1

Nesta etapa o experimento consistiu na elaboração das etiquetas inteligentes e posterior caracterização das mesmas.

3.2.1 Delineamento experimental

Foram testados 2 tratamentos de etiquetas inteligentes (filmes de amido incorporados com iodo) (TABELA 2). O experimento foi conduzido usando um delineamento inteiramente casualizado com 3 repetições.

Tabela 2 - Etiquetas inteligentes desenvolvidas.

Tratamentos	Iodo (%)
FI2	0,02
FI4	0,04

3.2.2 Elaboração das etiquetas

Os filmes foram produzidos pelo método de *casting*, que consiste em despejar a solução líquida sobre uma placa de superfície lisa e posterior secagem por evaporação do solvente para formação do filme sólido. Foram preparadas soluções filmogênicas dissolvendo 3,0 g de amido em 100 mL de água destilada. As soluções foram aquecidas até 70° C sob agitação magnética constante,

durante 15 minutos, em agitador magnético com aquecimento. Aguardou-se a redução da temperatura das soluções para $T < 30^{\circ}\text{C}$ e adicionou-se o iodo (I_2) e iodeto de potássio (KI). As concentrações de I_2 incorporadas às soluções foram 0,02 e 0,04% (p/v) e 0,04 e 0,08% (p/v) de KI, respectivamente. As soluções foram submetidas à agitação até completa solubilização do I_2 , a qual é auxiliada pela adição do KI. Em seguida 20 g das soluções gelatinizadas foram vertidas em placas de Petri plásticas de 8,5 cm de diâmetro. Posteriormente, as placas foram deixadas em bancada em condições de temperatura ambiente até a evaporação do solvente. Após a secagem, os filmes foram retirados das placas e condicionadas a $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa de $50 \pm 5\%$ UR (AMERICAN SOCIETY STANDARD TESTING AND MATERIALS, 2000), até a realização das análises.

3.2.3 Espessura

O controle da espessura dos filmes se torna importante para avaliar a uniformidade desses materiais, a repetibilidade da medida de suas propriedades e a validade das comparações entre os filmes (OLIVEIRA et al., 1996).

A espessura foi determinada em cinco posições aleatórias de cada amostra, utilizando um micrômetro digital marca Digimess com escala de 0 a 25mm e resolução de 0,001 mm.

3.2.4 Solubilidade em água

A solubilidade do filme em água indica seu comportamento quando imerso em água ou em contato com ambientes muito úmidos ou aquosos (MATA JUNIOR et al., 2011) e é fortemente influenciada pelo tipo e conteúdo de amido, aditivos e plastificantes adicionados (MÜLLER; YAMASHITA; LAURINDO, 2008). Uma alta solubilidade indica uma baixa resistência à água (VICENTINI, 2003).

No que se refere às suas aplicações, a solubilidade em água é uma importante propriedade dos filmes. Em certos casos, é preferível um filme que seja solúvel em água, como para encapsulação de alimentos, aditivos ou medicamentos, já em outras aplicações pode ser conveniente um filme parcialmente solúvel em água, como na fabricação de fertilizantes de liberação lenta. Em contrapartida, muitas aplicações demandam embalagens insolúveis à água, como no caso de alimentos com alta atividade de água, para preservar a integridade do produto embalado (BERTUZZI; ARMADA; GOTTIFREDI, 2007; MONTERREY-QUINTERO, 1998; ZAVAREZE et al., 2012) e para garantir a integridade do próprio filme.

A solubilidade das etiquetas foi avaliada com o objetivo de conhecer sua resistência à água, visto que sua aplicação é direcionada para embalagem de produto refrigerado ou congelado.

As etiquetas foram pesadas e imersas em 100 mL de água destilada por 24h. Após este período, a água foi drenada e os filmes foram secos em estufa a 105°C durante 24 horas e posteriormente pesados (PRADO, 2013). A porção dos filmes solubilizada em água foi calculada segundo a Equação 8.

$$\%MS = [(m_i - m_f) \cdot 100] / m_i \quad (8)$$

Onde, %MS é a porcentagem de material solubilizado; m_i é a massa inicial da amostra e m_f é a massa final da amostra.

3.2.5 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho é aplicada para identificação de grupos funcionais através da resposta por bandas de absorção na região do infravermelho. A técnica FTIR auxilia na determinação de possíveis interações e

alterações a nível estrutural dos compostos usados na produção dos filmes (ZHONG; SONG; LI, 2011).

A análise de espectroscopia de infravermelho foi realizada com o objetivo de se conhecer as características da matriz polimérica e descobrir possíveis alterações químicas após a incorporação de iodo na matriz.

As análises FTIR foram feitas utilizando o acessório ATR (leitura por Reflectância Total Atenuada). O espectro foi obtido com 32 varreduras por amostra, resolução de 2cm^{-1} na faixa de 400 a 4000cm^{-1} , com auxílio de um espectrofotômetro de infravermelho marca Bruker, modelo Vertex 70.

3.2.6 Análise Termogravimétrica (TGA)

A TGA é uma análise térmica utilizada para se conhecer os estágios de perda de massa de uma amostra quando a mesma é submetida a um aumento de temperatura controlada. A DTG é a derivada da curva termogravimétrica, a qual representa a velocidade de variação de perda de massa em função da temperatura ou tempo (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001).

As análises termogravimétricas foram realizadas a fim de avaliar se a incorporação de iodo produz qualquer alteração no comportamento térmico de decomposição das etiquetas indicadoras.

As curvas termogravimétricas foram obtidas por um analisador TGA-50 Shimadzu. Amostras contendo cerca de 7mg de filme foram submetidas a taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio ($50\text{ mL}.\text{min}^{-1}$) na faixa de 25°C até 800°C .

3.2.7 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A Calorimetria Diferencial de Varredura é a técnica que mede temperatura e taxa de calor associados a transições em materiais como uma função do tempo e da temperatura em uma atmosfera controlada. É amplamente utilizada para se determinar transições térmicas de primeira e segunda ordem. A

transição vítrea (T_g) trata-se de uma transição de segunda ordem que é caracterizada por uma variação na capacidade calorífica da amostra sem a ocorrência de variações de entalpia, e por isso, não gera picos na curva DSC, manifestando-se como um deslocamento da linha base da curva (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2009).

As análises de DSC foram realizadas com o intuito de conhecer as temperaturas de transição vítrea do material, visto que a proposta de aplicação da etiqueta indicadora é direcionada para produtos armazenados à baixa temperatura. Conhecendo a T_g do filme pode-se prever o comportamento do mesmo com a alteração de temperatura, para aplicações específicas, tanto na faixa de material vítreo ou elastomérico (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2009).

As análises térmicas por calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas em equipamento marca Shimadzu, modelo DSC TA 60. As rampas de aquecimento e resfriamento foram a uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ em atmosfera de nitrogênio e variação entre -50 e 200°C , a partir da sequência: aquecimento de 25 a 180°C para eliminar a história térmica; resfriamento até -50°C ; e um segundo aquecimento até 200°C .

3.2.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica geralmente utilizada para análise morfológica e/ou topográfica. As imagens apresentam alta profundidade de foco, o que representa a obtenção simultânea em foco de diferentes relevos da superfície da amostra (ANDRADE, 2010).

A microestrutura das etiquetas inteligentes foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para avaliação do revestimento quanto à homogeneidade e verificação da compatibilidade entre os componentes.

Para a obtenção das micrografias, as amostras foram fixadas em suportes tipo “stubs” e com fita de carbono, recobertas com ouro (metalização), fixados

no microscópio e fotomicrografados. Foram obtidas imagens da seção transversal dos filmes em um microscópio eletrônico de varredura JEOL (modelo JSM 6510) com uma tensão de aceleração de elétrons 10 KV.

3.2.9 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X

Para determinação da composição qualitativa e se obter um mapeamento da distribuição de iodo na matriz da etiqueta inteligente utilizou-se a técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) acoplada ao MEV.

Os mapas decorrentes da técnica de EDS consistem de pontos das cores rosa e verde, demonstrando a localização de um componente específico, e a intensidade dos pontos dá uma indicação de sua concentração. Os parâmetros adotados para análise foram 15 kV de tensão e um tempo para mapeamento de 45 minutos.

3.2.10 Análise de cor

A cor das etiquetas foi determinada instrumentalmente por colorímetro CM-5 Konica Minolta (Japão), utilizando o sistema CIELAB, iluminante D65, ângulo observador padrão 10° e modo reflectância. Foram analisados os parâmetros L*, a*, b*, C* e h*.

O parâmetro (a*) se refere a variação no espaço de cor do verde (valores negativos) para o vermelho (valores positivos), o parâmetro (b*) indica a variação no espaço de cor do azul (valores negativos) para o amarelo (valores positivos) e o parâmetro luminosidade (L*) percebe tons claros ou escuros. O parâmetro (C*) representa croma ou saturação e o seu valor é a distância a partir do eixo de luminosidade (L*) e é iniciado em 0, no centro. O parâmetro (h*) se refere ao ângulo de tonalidade, sendo que, valores próximos a 0° representam o vermelho, a 90° representam o amarelo, a 180° representam o verde e a 270° representam o azul (KONICA MINOLTA, 1998).

3.2.11 Análises dos resultados

Os dados de espessura, solubilidade em água e valores de cor (L^* , a^* , b^* , C^* e h^*) foram submetidos à análise de variância (ANOVA), e as médias dos tratamentos foram comparadas usando o teste Tukey com 5% de probabilidade. As análises estatísticas foram realizadas no Software STATISTICA 8.0.

Os resultados de FTIR, TGA, DSC, MEV e EDS foram submetidos à análise descritiva.

3.3 Etapa 2

As etiquetas elaboradas foram expostas ao contato com soluções de diferentes concentrações de SO_2 nas temperaturas de 4 e $-18^\circ C$, e posteriormente caracterizadas quanto à análise de cor e FTIR.

3.3.1 Determinação do tempo de exposição das etiquetas ao SO_2

Ensaio preliminares foram realizados para se definir o tempo de contato para alteração colorimétrica das etiquetas, utilizando o teor de 100 ppm de SO_2 como referência por ser o limite aceitável estabelecido pela legislação brasileira (BRASIL, 1976). A partir disso, foi estabelecido o tempo de 15 minutos para os testes de contato das etiquetas com as soluções e com alimento.

3.3.2 Delineamento experimental

O experimento foi conduzido usando um delineamento inteiramente casualizado com 3 repetições. Foram testadas duas formulações (mesmas da Etapa 1) de etiquetas inteligentes em contato com diferentes concentrações de SO_2 (TABELA 3) a -18 (temperatura de congelamento) e $4^\circ C$ (temperatura de refrigeração).

Tabela 3 - Formulações das etiquetas inteligentes testadas com diferentes concentrações de SO₂.

Tratamento	SO ₂ (ppm)									
FI2	0	40	60	80	100	120	140	160	180	200
FI4	0	40	60	80	100	120	140	160	180	200

FI2 = etiqueta inteligente com 0,02% (p/v) de I₂; FI4 = etiqueta inteligente 0,04% (p/v) de I₂.

3.3.3 Preparo das soluções de SO₂

Uma solução de 1000 ppm de SO₂ foi preparada a partir de metabissulfito de sódio. A partir desta solução, foram obtidas as soluções de 40 a 200 ppm (intervalo de 20 ppm) de SO₂, realizando diluições adequadas às concentrações que foram utilizadas na experiência.

3.3.4 Exposição das etiquetas indicadoras às soluções de SO₂

As etiquetas inteligentes foram submetidos ao contato superficial por um tempo de 15 minutos com as soluções de concentrações de 40 a 200 ppm de SO₂, estudadas em duas temperaturas (4 e -18 °C).

Após a secagem das etiquetas submetidas ao contato com SO₂, as mesmos foram caracterizados por FTIR e quanto suas propriedades ópticas.

3.3.5 Análise de cor

Quando as etiquetas inteligentes foram submetidas ao contato com as soluções de diferentes concentrações de SO₂ foi detectada uma mudança de cor visual das etiquetas de um azul escuro, tendendo a preto para incolor. Foram estudados os efeitos da temperatura, da concentração de iodo, e da concentração de SO₂ nas alterações de cor das etiquetas após 15 minutos de exposição às soluções de SO₂.

Os parâmetros de cor L*e h* foram determinados conforme descrito no item 3.2.10.

Ao se obter os valores L^* , a^* e b^* de um padrão e L^* , a^* e b^* de uma amostra, é possível calcular uma diferença total (dE^*), dada pela equação 9.

Os valores de L^* , a^* e b^* dos tratamentos obtidos na primeira etapa da pesquisa, antes do contato com o SO_2 foram utilizados como padrão branco para cálculo do parâmetro dE^* .

$$dE^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (9)$$

3.3.6 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análises de FTIR foi realizada somente para o tratamento FI2 testado a $4^\circ C$, conforme descrito no item 3.2.5, devido os melhores resultados obtidos nas análises de cor.

3.3.7 Exposição das etiquetas ao gás SO_2

Foram realizados testes para avaliar a mudança colorimétrica das etiquetas expostas ao SO_2 para verificar a eficiência da etiqueta sem necessidade de contato com solução ou produto contendo SO_2 . As etiquetas indicadoras foram expostas em temperatura ambiente ao gás SO_2 em fracos de vidro fechados, sendo as etiquetas fixadas na tampa dos mesmos, deixadas a uma distância de 3cm acima da solução (FIGURA 7). As concentrações de SO_2 testadas foram de 40 a 200 ppm (intervalo de 20ppm), e tais soluções foram preparadas conforme descrito no item anterior 3.3.3. Verificou-se o tempo de mudança de cor das etiquetas.

Figura 7 - Etiquetas fixadas nas tampas dos frascos, expostas à 3 cm das soluções de SO₂



3.3.8 Análises dos resultados

Os dados de cor (L^* , h^* e dE^*) foram submetidos à análise de variância (ANOVA). As análises estatísticas foram realizadas no Software STATISTICA 8.0.

Os dados FTIR foram submetidos à análise descritiva.

3.4 Etapa 3

O experimento prosseguiu utilizando a formulação da etiqueta e condição de temperatura que obteve melhores resultados na segunda etapa.

3.4.1 Delineamento experimental

Etiqueta indicadora foi colocada em contato com três diferentes concentrações de SO₂ incorporadas previamente em camarão. Os teores de SO₂ utilizados na execução do experimento foram de 100 ppm que é o limite aceitável da substância pela legislação brasileira (BRASIL, 1976), sendo por isso tido como referência, e as concentrações 110 e 120 ppm, por serem

concentrações próximas e superiores ao valor máximo permitido de SO_2 em crustáceos (TABELA 4). O experimento foi conduzido usando um delineamento inteiramente casualizado com 3 repetições.

Tabela 4 - Etiqueta indicadora testada com três concentrações de SO_2 em camarão a 4°C .

Tratamento	SO_2 (ppm)
FI2	100
	110
	120

FI2 = etiqueta inteligente com 0,02% (p/v) de I_2
Fonte: Dados do autor (2016)

3.4.2 Determinação de SO_2 em alimentos

Para determinação do teor de SO_2 existente nos produtos, procedeu-se a realização de titulação iodométrica, adotando-se a metodologia descrita pela Empresa de Armazenamento Frigorífico – EMPAF (EMPAF, 2003). Aproximadamente 50g das amostras foram trituradas com tesoura em uma placa de Petri, sendo posteriormente transferidos para um erlenmeyer de 250 mL. Foram adicionados 100 mL de água destiladas às amostras e após 10min de descanso com homogeneizações alternadas, foram transferidos 10 mL da solução para um erlenmeyer, onde foram adicionados 1,4 mL de ácido clorídrico 1 N e 1 mL de solução de amido a 1%. A titulação foi realizada com iodo e bicarbonato N/63 até a viragem da solução para a coloração azul (FIGURA 8).

Figura 8 - Titulação iodométrica.



A concentração de SO_2 em ppm, foi obtida através da equação 10:

$$C_{\text{SO}_2} = 5000V / P \quad (10)$$

Onde: C_{SO_2} - concentração de SO_2 residual em ppm; V - volume em mililitro gasto na titulação com solução de bicarbonato e iodo N/63; P - peso em gramas da amostra.

3.4.3 Adição de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ em camarão

Encontrou-se o teor de 110 ppm de SO_2 nas amostras de camarão, e a partir desses resultados, adotou-se procedimento com o intuito de reduzir a concentração de SO_2 presente nesse produto e assim possibilitar a aplicação de

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ de modo a se obter as concentrações de SO_2 desejadas. Dessa forma, os camarões foram imersos em água durante 20 minutos (FIGURA 9A) e posteriormente submetidos a duas lavagens. Após tal procedimento, encontrou-se a concentração de 80 ppm de SO_2 no produto através da titulação. Assim, este valor foi descontado nos cálculos para adição de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ às amostras de camarão.

O $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ foi aplicado diretamente às porções de aproximadamente 50 g de camarão nas quantidades calculadas para cada concentração (100, 110 e 120 ppm de SO_2) para assim obter concentração de SO_2 a partir de metabissulfito de sódio. Para a obtenção de camarão em pasta (FIGURA 9B), os camarões foram trituradas com auxílio de uma faca e as amostras acondicionadas a 4 ± 2 °C por 30 minutos.

Figura 9 - Procedimento para reduzir o teor de SO_2 presente no produto adquirido (A); Pasta de camarão preparada para os testes com a etiqueta indicadora (B).



3.4.4 Aplicação das etiquetas indicadoras de SO_2 em alimentos

As etiquetas indicadoras de SO_2 foram aplicadas na superfície dos camarões e mantidas em contato com os mesmos por um tempo de 15 minutos

(tempo de resposta determinado em pré-testes utilizado na segunda etapa da pesquisa), sendo posteriormente analisadas visualmente.

Inicialmente as etiquetas foram testadas em camarões inteiros, mas sua aplicação se estendeu também para camarões em pasta, e devido ao aspecto visual apresentado pelos camarões na forma de pasta, este foi o utilizado para analisar a eficácia das etiquetas.

Os testes com as etiquetas foram realizados a partir dos melhores resultados encontrados para a etiqueta indicadora, obtidos na etapa anterior que definiram a formulação e a temperatura a ser testada com três concentrações (100, 110 e 120 ppm) de SO_2 adicionadas às amostras de camarão. As etiquetas indicadoras também foram analisadas em amostras controle de camarão (sem adição de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$).

Após as análises de contato com o camarão em pasta, as etiquetas foram submetidas à análises de cor e de transparência.

3.4.5 Análise de cor

As variações colorimétricas das etiquetas indicadoras foram mensuradas através de análise de cor dos parâmetros L^* , C^* e h^* , como descrito no item 3.2.10 e o parâmetro dE^* foi obtido conforme descrito no item 3.3.5.

3.4.6 Transparência

A transparência (baixa opacidade) é de interesse em situações onde o produto embalado precisa ser visto (GONTARD et al., 1994; CUQ et al., 1996).

Neste trabalho, a determinação da transparência é importante por indicar a perda de coloração do filme, que é a resposta colorimétrica da etiqueta inteligente desenvolvida.

A transparência dos filmes foi obtida usando um espectrofotômetro GBC UV/VIS 918 (Shimadzu, Tokyo, Japão) de acordo com o método D1746,

(ASTM, 2003), através da medida da porcentagem de transmitância (%T) a 600 nm.

A transparência (T600) foi calculada conforme equação 11:

$$T_{600} = (\text{Log } \%T) / \delta \quad (11)$$

Onde δ é a espessura do filme (mm).

3.4.7 Análises dos resultados

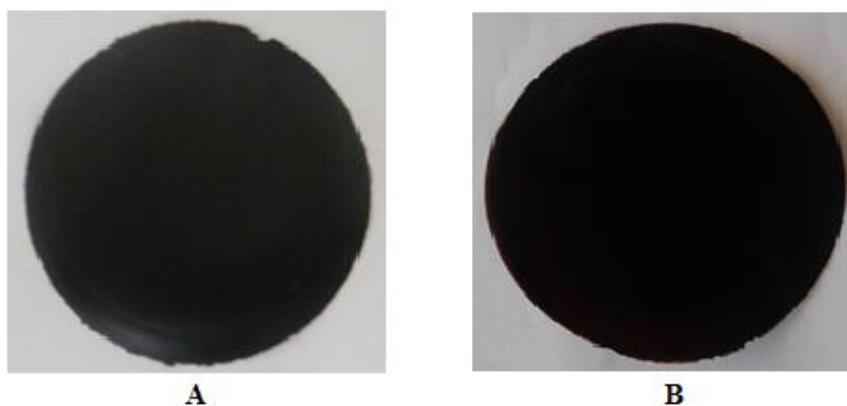
As informações de cor (L^* , C^* , h^* e dE^*) e transparência foram submetidas à análise de variância (ANOVA), e as médias dos tratamentos foram comparadas usando o teste de Tukey com 5% de probabilidade. As análises estatísticas foram realizadas no Software STATISTICA 8.0.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Elaboração e Caracterização das etiquetas inteligentes

As etiquetas de amido contendo iodo, independentemente das concentrações do indicador (I_2), apresentaram bom aspecto, uniformidade, flexibilidade e coloração azul fortemente escura, próximo ao preto, não apresentando diferença perceptível de cor entre as duas formulações produzidas (FIGURA 10).

Figura 10 - Etiquetas inteligentes: (A) Com 0,02% (p/v) de I_2 e (B) Com 0,04% (p/v) de I_2



4.1.1 Espessura

A análise de variância (ANOVA) mostrou que a concentração de iodo foi significativa ($p < 0,05$) para a espessura, indicando que os conteúdos de iodo influenciaram em tal propriedade. A espessura das etiquetas foi maior quanto mais elevado o teor de I_2 na solução filmogênica (TABELA 5). Este comportamento já era esperado, em virtude do aumento no teor de sólidos totais presentes no filme devido à incorporação das quantidades de iodo na matriz polimérica.

Tabela 5 - Valores médios de espessura e solubilidade das etiquetas inteligentes contendo diferentes concentrações de iodo.

Tratamento	Espessura(mm)	Solubilidade(%)
FA	0,065±0,002 ^c	9,258±0,005 ^b
FI2	0,076±0,001 ^b	0,127±0,007 ^a
FI4	0,093±0,002 ^a	0,112±0,009 ^a

FA – Filme de amido; FI2 – Etiqueta inteligente com 0,02% (p/v) de I₂; FI4 – Etiqueta inteligente com 0,04% (p/v) de I₂

^{a,b,c} Médias ± desvio padrão seguidas de letras diferentes na mesma coluna apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey ao nível de 5% (p<0,05).

4.1.2 Solubilidade

De acordo com a ANOVA não foi verificada influência das concentrações de iodo estudadas na solubilidade das etiquetas.

A solubilidade em água de filmes biodegradáveis é uma importante propriedade tendo em vista que a alta afinidade com a água é característica da grande maioria dos filmes produzidos a partir de carboidratos e proteínas. Dessa forma, em virtude de sua natureza hidrofílica, os filmes de amido, normalmente apresentam baixa resistência à água devido às interações entre as hidroxilas presentes na estrutura do amido e a água (VICENTINI, 2003).

Nesta pesquisa as etiquetas de amido incorporados com iodo apresentaram aspecto gelatinoso, mas se mantiveram inteiros e aparentemente íntegros, após imersão em água destilada durante 24 horas e apresentaram baixos valores de solubilidade (TABELA 5).

De acordo com Bertan (2003) a solubilidade dos filmes em água está estreitamente relacionada aos componentes da formulação, ou seja, com hidrofiliidade/ hidrofobocidade e estrutura. Como a solubilidade é um indicativo da hidrofiliidade do filme, pode-se sugerir que neste estudo, a incorporação de iodo à matriz polimérica de amido pode ter influenciado na solubilidade da etiqueta.

Por conta de sua baixa solubilidade em água (GOTTARDI, 1991), pode-se dizer que o iodo possui características hidrofóbicas e a adição dessa

substância à solução filmogênica pode ter tornado o material mais resistente à água, conferindo um caráter hidrofóbico às etiquetas inteligentes. A baixa solubilidade em água pode ser um indicativo bastante interessante da maior estabilidade desses materiais às diferentes condições ambientais (DEBIAGI et al., 2010).

Os resultados de solubilidade encontrados direcionam a aplicação dos filmes elaborados para alimentos que necessitam de embalagens com menor solubilidade. Dessa forma seu uso pode ser orientado para produtos que entram em contato com água ou apresentam elevada umidade.

4.1.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia FTIR foi aplicada para avaliar as interações químicas entre o amido e o iodo. Os espectros obtidos para os materiais estudados são apresentados na figura 11.

O espectro do amido puro (AP) apresentou picos característicos, observados em 3294 cm^{-1} , correspondente a deformação em um grupamento hidroxila, em 2925 cm^{-1} , atribuído ao estiramento da ligação C-H, em 1641 cm^{-1} , associado a deformação angular do grupo O-H da água, em 1242 cm^{-1} referente à deformação axial OH, em 1454 cm^{-1} relacionada a vibrações do grupamento CH_2 . O pico principal em 1012 cm^{-1} e a banda a 929 cm^{-1} são atribuídos ao alongamento C-O (SERRERO et al., 2010). O pico em 1724 cm^{-1} é atribuído à vibração da ligação C=O (HOFFMAN et al., 2007).

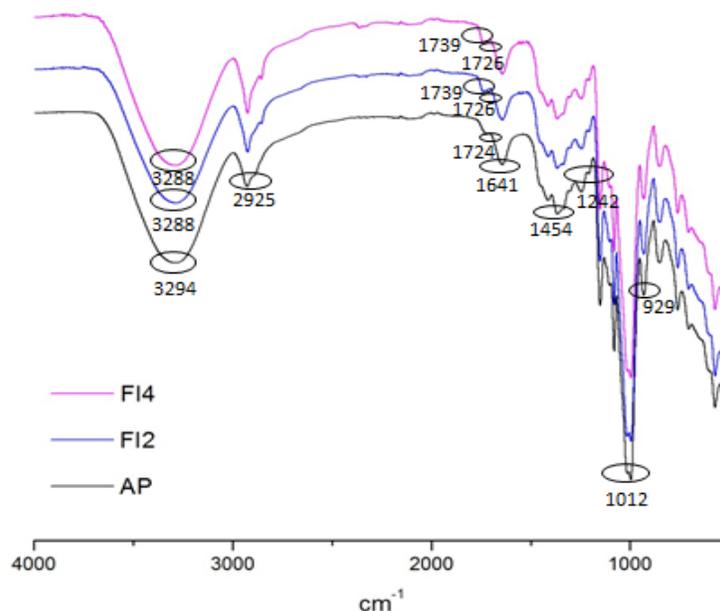
Ao incorporar iodo à matriz polimérica da etiqueta, a banda larga de absorção a cerca de 3294 cm^{-1} foi deslocada para um menor número de onda (3288 cm^{-1}) indicando a diminuição de grupos OH livres, possivelmente devido a ocorrência de interação das moléculas de amido com as moléculas de iodo.

A banda referente à vibração C=O presente no espectro do amido puro, foi ligeiramente deslocada no sentido do aumento do número de onda, de 1724 cm^{-1} para 1726 cm^{-1} após a incorporação de iodo. Os elétrons do iodo repelem os elétrons não ligantes do átomo de oxigênio, o que pode ter aumentado a frequência de absorção (GANIE; ALI; MAZUMDAR, 2015).

Com o aumento da quantidade de iodo pode-se destacar a ocorrência de uma redução na intensidade nos picos referentes ao grupo carbonila nos espectros FI2 e FI4 com o aumento da concentração de iodo, possivelmente devido a um maior grau de reação entre o iodo e os grupos C=O (AHMAD; MAZUMDAR; KUMAR, 2013).

O pico a 1454 cm^{-1} , presente no espectro do amido puro não foi identificado nos espectros FI2 e FI4, sugerindo degradação das estruturas CH_2 . Por outro lado, os espectros dessas amostras evidenciaram o surgimento de uma nova banda a 1739 cm^{-1} , correspondente a vibração C=O (YU et al., 2007), indicando a formação de novos compostos carbonila. A ocorrência dessa nova banda pode ser provavelmente a oxidação dos radicais hidroxila do amido, promovida pela adição do I_2 . Esta oxidação é caracterizada por uma mudança de cor visível que varia do azul intenso ao preto (IZARIAS, 2009).

Figura 11 - Espectros FTIR: AP, FI2 e FI4.



Os resultados obtidos a partir da análise FTIR sugerem a ocorrência de uma interação entre amido e iodo, assim como uma compatibilidade entre esses compostos.

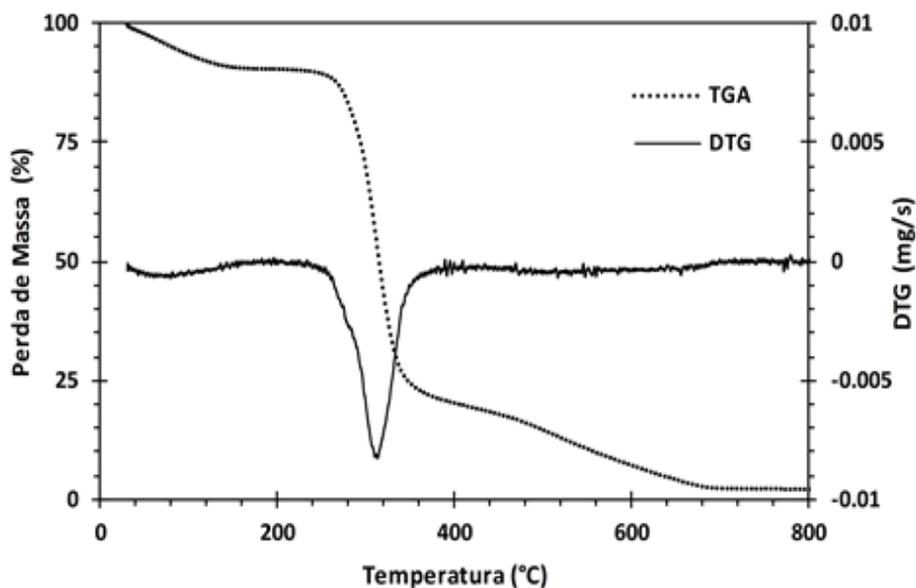
4.1.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

A partir das curvas termogravimétricas verificou-se a ocorrência de três estágios de perda de massa para o filme de amido (FA), enquanto que para as amostras FI2 e FI4 os perfis das curvas apresentaram quatro estágios.

A curva TGA mostra que para FA (FIGURA 12), a perda de massa no primeiro estágio ao longo do intervalo de temperatura de 33 a 160 °C foi de aproximadamente 9,5%. Esta primeira perda é atribuída à evaporação da água. O segundo estágio ocorreu entre 265 e 453°C apresentando cerca de 69% de perda de massa e está relacionado à degradação térmica do amido. E o último estágio

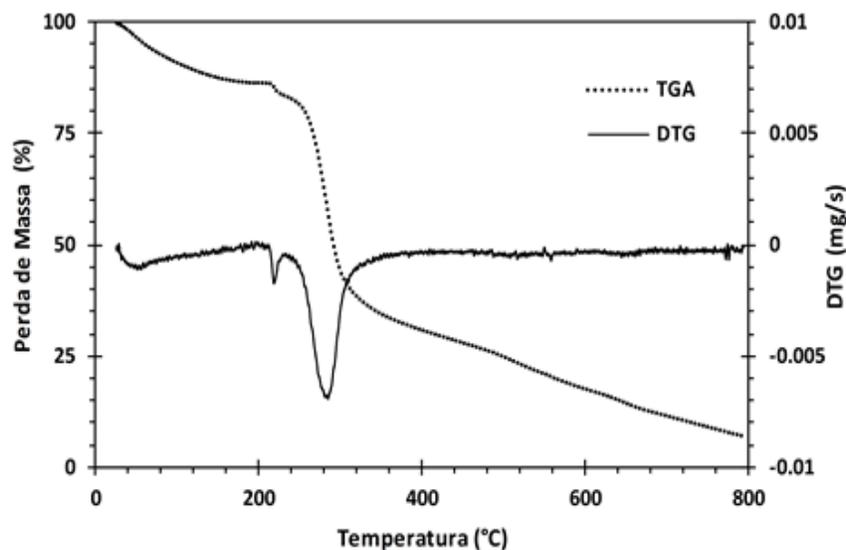
do filme de amido corresponde à carbonização, apresentando uma porcentagem de resíduos em torno de 15, 4%.

Figura 12 - Curvas de TG e DTG para FA.



Para as amostras FI2 (FIGURA 13), o primeiro estágio corresponde à perda de água do material, com cerca de 13% com início próximo a 28 °C e término a 180 °C. O segundo estágio foi caracterizado por uma pequena perda de massa em torno de 3% no intervalo de temperatura de 210 a 235°C, que provavelmente se deve à sublimação das moléculas de iodo que foram pouco absorvidas pela matriz (AHMAD; MAZUMDAR; KUMAR, 2013). O terceiro estágio teve início em 235°C e encerrou a 464°C com perda de massa próxima a 56,1%. Esta etapa das etiquetas inteligentes, pode ser atribuída à degradação térmica do polímero e à destruição da interação entre o iodo e o grupo C=O (CHEN et al., 2016). O quarto estágio se refere à carbonização da amostra e a porcentagem de resíduos foi cerca de 20, 3%.

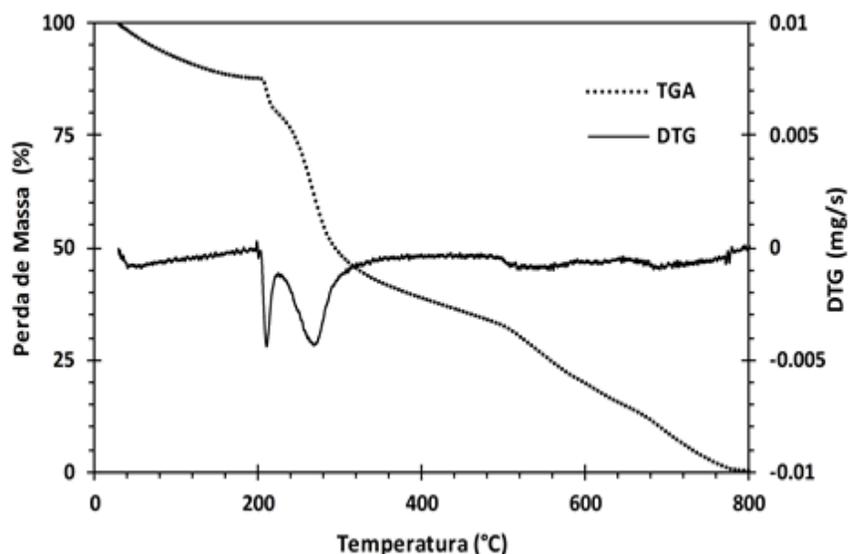
Figura 13 - Curvas de TG e DTG para FI2.



Para o tratamento FI4 (FIGURA 14) o primeiro estágio ocorreu no intervalo de temperatura de 31 – 226 °C e está relacionada a perda de massa por evaporação da água e compostos voláteis. O segundo estágio dessas amostras, assim como para FI2, apresentou perda de massa pequena aproximadamente de 4% entre 200 a 240°C, provavelmente também por conta da não absorção de algumas moléculas de iodo pelo material polimérico, causando a sublimação das mesmas. O terceiro estágio ocorreu no intervalo de temperatura de 225 - 460°C e apresentou perda de peso em torno de 44,5%. A redução da temperatura de início de decomposição de FI4 em relação aos outros tratamentos deve-se possivelmente à sublimação do iodo aprisionado na matriz polimérica (AHMAD; MAZUMDAR; KUMAR, 2013). O quarto estágio das amostras FI4 corresponde à carbonização das mesmas e a porcentagem de resíduos foi em torno de 34,82%.

O aumento na massa residual pode estar relacionada à incorporação de iodo à matriz polimérica e à quantidade desta substância, visto que o teor de resíduos foi maior para a etiqueta inteligente com maior conteúdo de iodo.

Figura 14 - Curvas de TG e DTG para FI4.



Foi possível identificar que a temperatura de degradação máxima das amostras diminuiu com o aumento da quantidade de iodo incorporado. A formulação FI2 se mostrou termicamente mais estável em relação a FI4. Tal resultado é coerente com os estudos de Chen et al. (2016) que estudaram um copolímero enxertado com iodo e encontraram que a estabilidade térmica do produto diminuiu com o aumento do teor de iodo.

Desse modo, pode-se concluir que a incorporação de iodo na matriz de amido modificou o comportamento térmico das etiquetas, reduzindo a estabilidade térmica do material.

4.1.5 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As curvas DSC são apresentadas na figura 15. Comparando-se as amostras analisadas, observou-se que a incorporação de iodo, assim como o aumento de sua concentração à matriz polimérica, ocasionou um aumento da temperatura de transição vítrea, sugerindo que após a inclusão de iodo o material se tornou mais cristalino, logo com uma menor maleabilidade (TABELA 6).

Tabela 6 - Temperatura de transição vítrea.

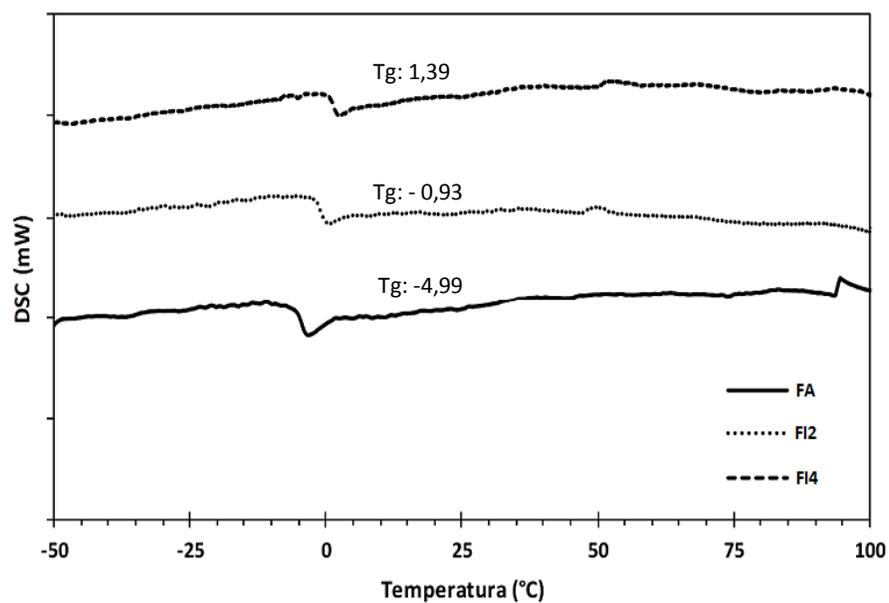
Etiquetas	Tg (°C)
FA	-4,99
FI2	-0,93
FI4	1,39

A Tg é o valor máximo da faixa de temperatura que, ao longo do aquecimento de um material polimérico proporciona a mobilidade das cadeias da fase amorfa do material. Abaixo da Tg, a energia interna do polímero é insuficiente para possibilitar o deslocamento de uma cadeia em relação a outra por mudanças conformacionais. Dessa maneira, ele encontra-se no estado vítreo, apresentando um comportamento duro, rígido e quebradiço. Acima da Tg as cadeias poliméricas adquirem liberdade rotacional e movimentos difusionais, estando o polímero no estado elastomérico (CANEVAROLO, 2002).

Com a incorporação de iodo ocorre aumento do peso molecular da cadeia. O peso molecular da amostra é um fator que pode alterar a Tg (FRENCH, 1984), pois limita os movimentos rotacionais dos segmentos das cadeias, aumentando assim a cristalinidade. O maior valor de Tg para as etiquetas com maior concentração de iodo, pode ser devido a este fator, já que a Tg aumenta com o aumento da massa molecular da estrutura polimérica.

Portanto, a incorporação de iodo à matriz de amido, alterou as propriedades térmicas da etiqueta, e os baixos valores de Tg obtidos indicam estabilidade à frio das etiquetas inteligentes.

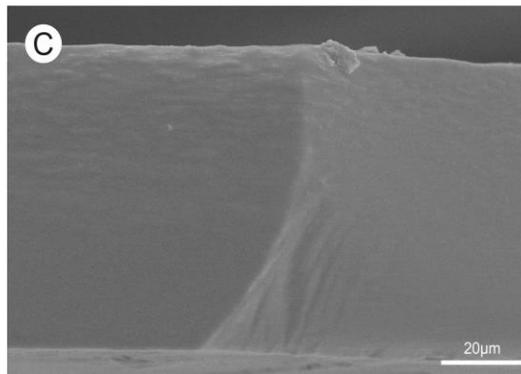
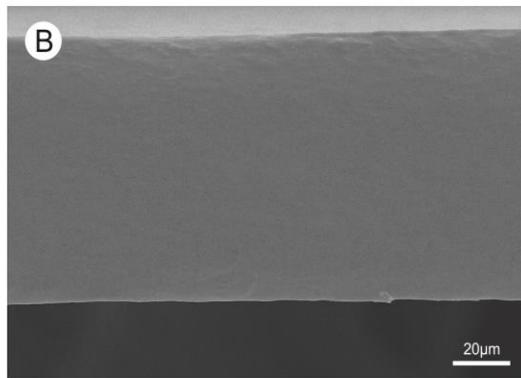
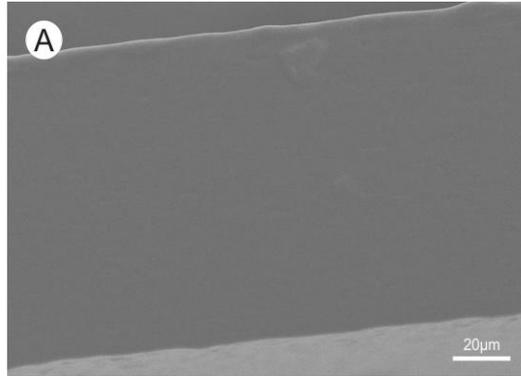
Figura 15 - Curvas DSC para FA, FI2 e FI4.



4.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O aspecto da secção transversal aparentemente não mostrou grandes diferenças entre os tratamentos (FIGURA 16). Os filmes de amido com e sem a adição de iodo apresentaram homogeneidade, indicando que houve compatibilidade entre os componentes.

Figura 16 - Fotomicrografias da secção transversal: A) FA; B) FI2 e C) FI4.



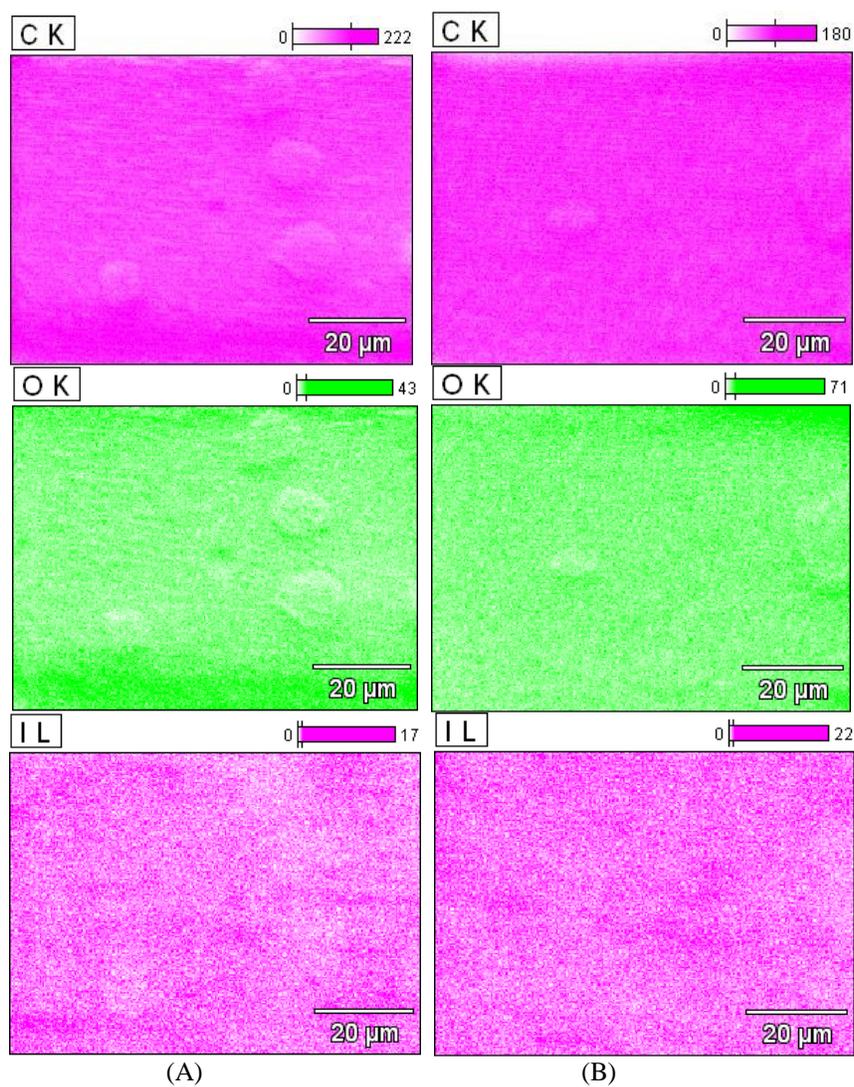
4.1.7 Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X (EDS)

Um mapeamento químico das etiquetas inteligentes foi realizado, analisando especialmente a distribuição do iodo na matriz de amido. Na figura 17 pode-se observar os mapas resultantes da análise EDS, os quais mostram as principais substâncias constituintes das etiquetas. Os elementos carbono (C) e oxigênio (O), representados nas imagens respectivamente por pontos rosa e verde, estão presentes em maiores quantidades, isso ocorre devido o amido, matriz polimérica dos filmes, ser constituído basicamente por tais componentes.

Com relação ao iodo, foi possível notar que o FI4 apresentou maior intensidade de pontos, confirmando a maior concentração desse composto presente nesse tratamento em relação a FI2.

De maneira geral a distribuição do iodo na matriz (pontos rosa) ocorreu de forma homogênea em ambas as formulações. A distribuição uniforme do indicador na matriz polimérica é importante para proporcionar uma resposta colorimétrica de mesma intensidade em qualquer região da etiqueta. Nesse sentido, pode-se dizer que o processo de elaboração da etiqueta inteligente foi satisfatório por conseguir promover boa homogeneidade entre os materiais, o que pode ser observado também nas imagens obtidas por MEV.

Figura 17 - Imagens EDS das etiquetas inteligentes: (A) FI2 e (B) FI4.



4.1.8 Análise de cor

De acordo com a análise estatística ANOVA, a concentração de iodo não influenciou significativamente ($p < 0,05$) os valores de L^* , a^* , b^* e C^* , já para o parâmetro h^* foi significativa (TABELA 7), entretanto os valores de h^*

encontrados para os dois tratamentos fazem parte do intervalo (200 a 295°) que representa a predominância da cor azul no sólido de cor (RAMOS; GOMIDE, 2007).

Tabela 7 - Parâmetros de cor das etiquetas inteligentes.

Tratamento	L*	a*	b*	C*	h*
FI2	20,24±0,97 ^a	-0,04±0,04 ^a	-0,36±0,22 ^a	0,36±0,22 ^a	263,04±2,89 ^b
FI4	17,56±1,63 ^a	-0,14±0,09 ^a	-0,50±0,27 ^a	0,52±0,29 ^a	255,07±3,41 ^a

^{a,b} Médias ± desvio padrão seguidas de letras diferentes na mesma coluna apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey ao nível de 5% (p<0,05).

4.2 Exposição das etiquetas inteligentes ao gás SO₂

Neste ensaio foi possível constatar que o tempo de resposta colorimétrica das etiquetas foi longo, pois a etiqueta submetida à 100 ppm de SO₂ usada como referência para essa resposta, apresentou mudança perceptível de cor, após 15h de exposição.

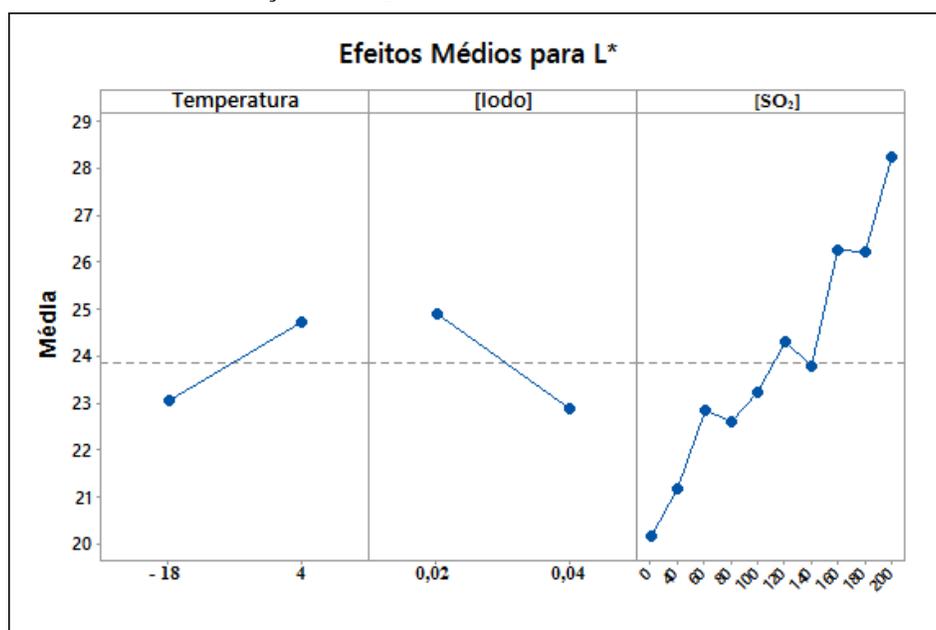
Indicadores com tempos de resposta colorimétrica muito extenso não são de interesse para aplicação, por conta disso, o contato da etiqueta indicadora com o produto se torna mais eficiente com relação a agilidade de informação ao consumidor, através da mudança de cor da etiqueta.

4.2.1 Análise de cor das etiquetas inteligentes após exposição às soluções de SO₂

De acordo com a ANOVA todas as variáveis estudadas apresentaram efeito significativo (p<0,05) para L*, a concentração de iodo apresentou efeito negativo, enquanto a temperatura e a concentração de SO₂ apresentaram efeito positivo. Ou seja, o aumento na concentração de iodo resultou em decréscimo nos valores de L*, enquanto que uma elevação de temperatura ou um aumento

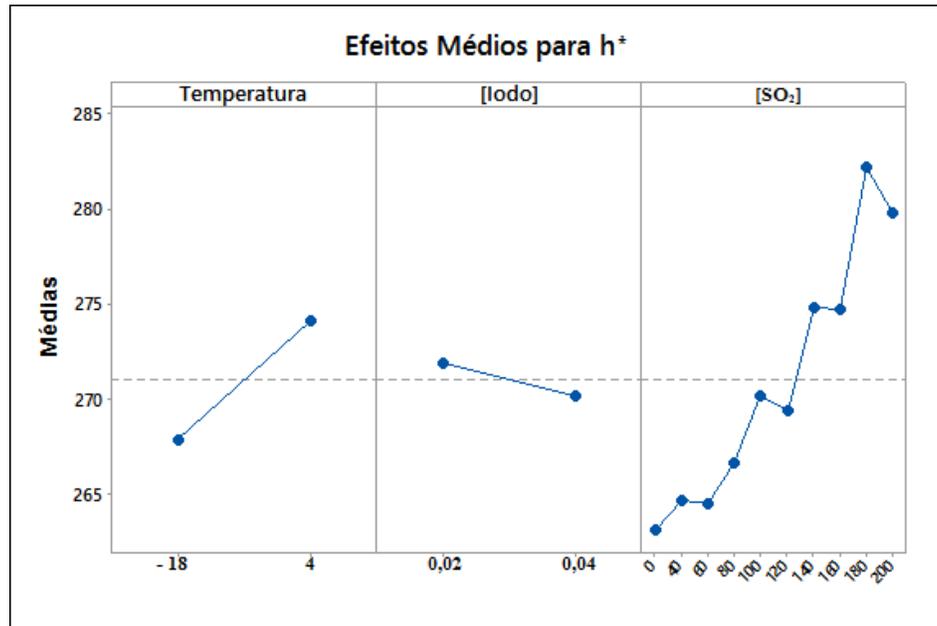
da concentração de SO_2 promoveram valores mais altos de L^* , indicando que a etiqueta é mais clara na menor concentração de iodo, maior temperatura e em concentrações mais elevadas de SO_2 (FIGURA 18).

Figura 18 - Efeitos principais dos fatores temperatura, concentração de iodo e concentração de SO_2 sobre L^*



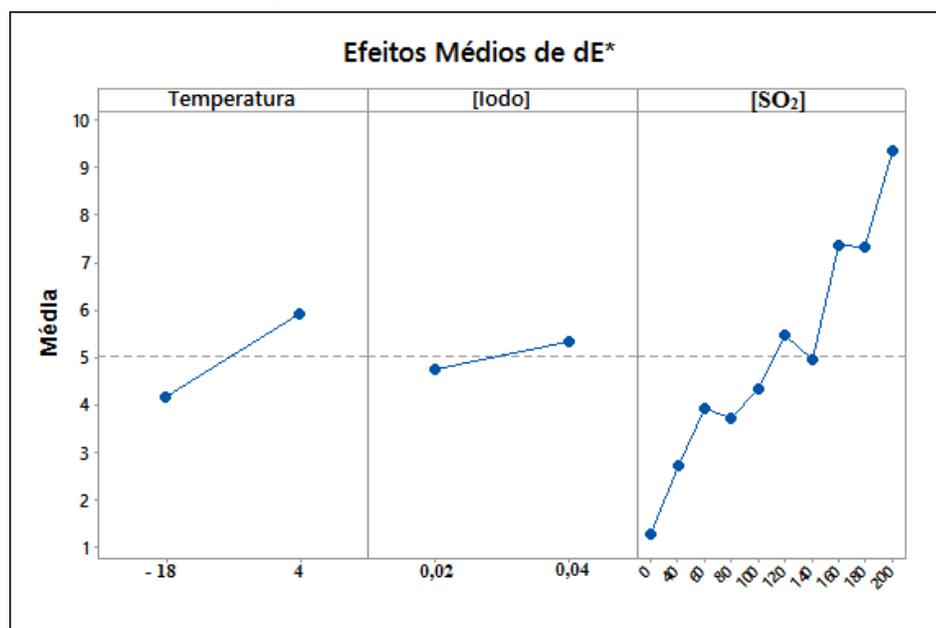
Com relação ao parâmetro h^* a ANOVA mostrou que somente os efeitos da temperatura e da concentração de SO_2 foram significativos ($p < 0,05$). A tonalidade das etiquetas antes do contato com as soluções de SO_2 diz respeito à cor azul no sólido de cor, e o aumento da temperatura e aumento da concentração de SO_2 promoveu diminuição dessa tonalidade (FIGURA 19).

Figura 19 - Efeitos principais dos fatores temperatura, concentração de iodo e concentração de SO₂ sobre h*



A ANOVA indicou que apenas os efeitos da temperatura e a concentração de SO₂ foram significativos para dE*, alterando esse parâmetro de forma positiva. Verificou-se que a diferença de cor aumentou conforme o aumento da temperatura e do teor de SO₂, enquanto que a concentração de iodo não apresentou influencia significativa ($p < 0,05$) para este parâmetro (FIGURA 20).

Figura 20 - Efeitos principais dos fatores temperatura, concentração de iodo e concentração de SO₂ sobre dE*



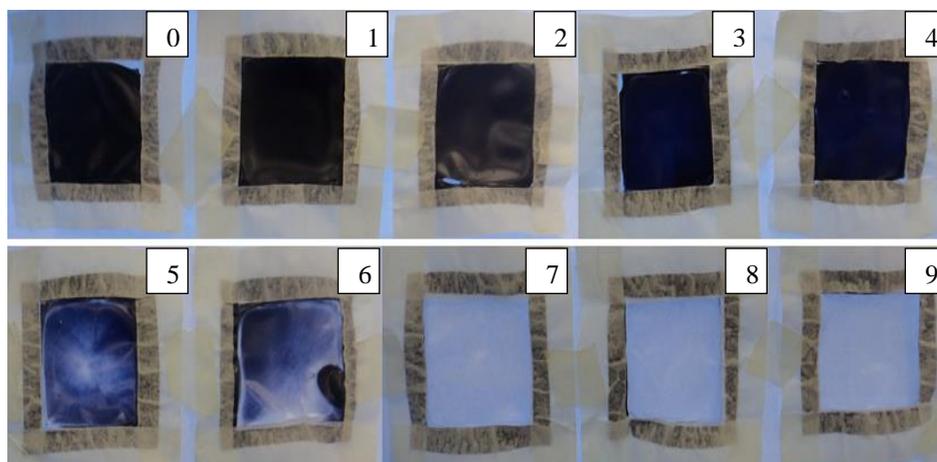
Em geral os valores de dE* dos tratamentos FI2 e FI4 após contato as soluções de a 4 °C foram maiores com o aumento das concentrações de SO₂.

Pode-se destacar que na temperatura de 4 °C, as amostras de FI2 apresentaram valores maiores que 5 a partir do contato com concentrações de 120 ppm de SO₂, enquanto concentrações acima de 160 ppm promoveram valores de dE* superiores a 12 e induziram descoloração total da etiqueta (FIGURA 21) (TABELA 8). É de conhecimento que valores de dE* acima de 5 podem ser facilmente identificadas pelo olho humano e valores maiores que 12 implicam em diferenças absolutas de cor (FRANCIS, 1983; RAMOS; GOMIDE, 2007).

Para as concentrações abaixo de 120 ppm as diferenças de cor foram inferiores ao limite de percepção do olho humano (dE* < 5), possuindo,

portanto, semelhança em suas cores iniciais, indicando que as concentrações iguais ou abaixo de 100 ppm não promovem mudança de cor facilmente visíveis a olho nu (RAMOS; GOMIDE, 2007). Tal resultado é interessante para este estudo, uma vez que é desejável a fácil percepção da mudança colorimétrica a partir de 100 ppm de SO_2 que é o limite permitido pela legislação (BRASIL, 1976).

Figura 21 - Etiquetas FI2 após contato com soluções de SO_2 a 4°C .



Legenda: 0: FI2 em contato com 0 ppm de SO_2 ; 1: FI2 em contato com 40 ppm de SO_2 ; 2: FI2 em contato com 60 ppm de SO_2 ; 3: FI2 em contato com 80 ppm de SO_2 ; 4: FI2 em contato com 100 ppm de SO_2 ; 5: FI2 em contato com 120 ppm de SO_2 ; 6: FI2 em contato com 140 ppm de SO_2 ; 7: FI2 em contato com 160 ppm de SO_2 ; 8: FI2 em contato com 180 ppm de SO_2 ; 9: FI2 em contato com 200 ppm de SO_2

Para as amostras FI4 a 4°C também foram registrados dE^* acima de 5, porém a distinção entre as amostras a diferentes concentrações não foi facilmente percebida (FIGURA 22).

Após o contato com diferentes conteúdos de SO_2 a -18°C , com relação a FI2 observou-se que apenas a amostra em contato com 200 ppm de SO_2 revelou valores de dE^* maiores que 5, enquanto que as demais concentrações promoveram resultados irregulares, não apresentando uma tendência de

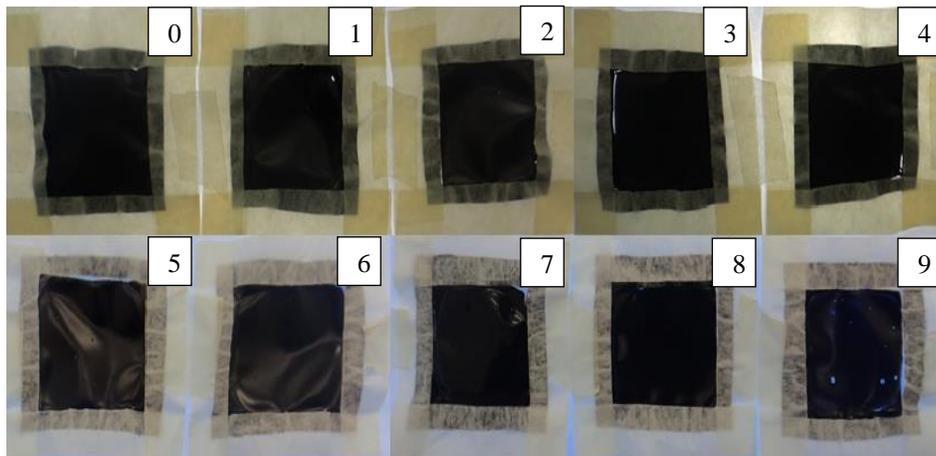
crescimento ou redução dos valores, conforme os teores de sulfito, sugerindo que condições de temperaturas muito baixas causam instabilidade nas alterações de cor, possivelmente por tornar as reações mais lentas. Para o tratamento FI4 nas concentrações estudadas de SO_2 os valores obtidos de dE^* mostraram uma tendência crescente, de acordo com concentrações de SO_2 , porém ainda foram menores que os apresentados na temperatura de 4°C (TABELA 9).

Dessa forma, observou-se que as maiores diferenças de cor das etiquetas foram obtidas quando estudadas a 4°C , visto que a temperatura de -18°C diminuiu a velocidade das alterações de cor, inviabilizando, portanto, a ativação desse sistema em condições de temperaturas extremamente baixas. Sugere-se, portanto, que quando destinada a produtos congelados a etiquetas seja ativada após o descongelamento dos mesmos.

Notou-se também que concentrações mais elevadas de SO_2 induziram maiores alteração de cor das etiquetas.

Os parâmetros de cor indicaram melhores resultados para a formulação FI2 a 4°C e em níveis de SO_2 superiores a 100 ppm. Dessa forma, buscando comprovar a eficiência da etiqueta, essas condições foram utilizadas nos testes em alimentos, sendo que as concentração de SO_2 escolhidas para a aplicação foram 100, 110 e 120 ppm, para se investigar a distinção entre as etiquetas através de alterações colorimétricas, utilizando a concentração de 100 ppm como referência, pois se refere ao limite máximo permitido de SO_2 residual em crustáceos pela legislação (BRASIL, 1976).

Figura 22 - Etiquetas FI4 após contato com soluções de SO_2 a 4°C .



Legenda: 0: FI4 em contato com 0 ppm de SO_2 ; 1:FI4 em contato com 40 ppm de SO_2 ; 2: FI4 em contato com 60 ppm de SO_2 ; 3: FI4 em contato com 80 ppm de SO_2 ; 4: FI4 em contato com 100 ppm de SO_2 ; 5: FI4 em contato com 120 ppm de SO_2 ; 6: FI4 em contato com 140 ppm de SO_2 ; 7: FI4 em contato com 160 ppm de SO_2 ; 8: FI4 em contato com 180 ppm de SO_2 ; 9: FI4 em contato com 200 ppm de SO_2

Tabela 8 - Valores médios e desvio padrão dos parâmetros de cor das etiquetas inteligentes após contato com soluções de SO₂ a 4 °C.

Tratamento	SO ₂ (ppm)	L*	h*	dE*
FI2	0	21,01±1,21	258,14±8,59	0,81±0,26
	40	19,63±0,68	258,70±18,20	1,14±0,83
	60	22,71±1,09	285,56±15,89	2,49±0,11
	80	22,82±0,42	276,10±18,20	2,59±1,16
	100	22,95±0,21	281,49±6,40	2,73±1,08
	120	25,41±0,15	285,23±1,73	5,38±0,84
	140	25,74±0,43	287,81±3,06	5,66±1,28
	160	32,79±0,29	280,70±2,01	12,56±1,24
	180	32,85±0,55	289,33±1,48	12,61±1,51
	200	33,97±0,03	292,59±3,72	13,74±0,94
FI4	0	18,32±1,41	274,51±8,78	0,81±0,70
	40	21,57±0,13	259,58±10,89	4,02±1,74
	60	22,68±0,25	256,21±7,27	5,13±1,87
	80	22,31±0,23	262,56±2,71	4,75±1,86
	100	24,29±0,21	258,92±5,69	6,73±1,58
	120	24,88±0,05	268,34±4,04	7,33±1,68
	140	24,71±0,31	287,90±60,40	7,18±1,87
	160	24,58±0,37	273,30±1,68	7,03±1,56
	180	25,02±0,01	275,78±13,01	7,47±1,64
	200	25,73±0,46	270,23±4,16	8,18±1,44

Tabela 9 - Valores médios e desvio-padrão dos parâmetros de cor das etiquetas inteligentes após contato com soluções de SO₂ a -18 °C.

Tratamento	SO ₂ (ppm)	L*	h*	dE*
FI2	0	22,96±0,02	251,51±5,68	2,73±0,99
	40	22,77±0,04	262,62±2,62	2,53±0,93
	60	24,41±0,10	256,34±5,81	4,17±0,87
	80	22,62±0,02	258,09±13,44	2,39±1,00
	100	22,92±0,01	263,86±5,69	2,68±0,96
	120	23,38±0,48	262,29±3,17	3,15±1,18
	140	21,46±0,03	257,34±3,02	1,31±0,85
	160	24,05±0,80	273,94±3,80	3,82±1,76
	180	24,00±0,01	287,12±3,60	3,76±0,96
	200	28,95±0,11	269,38±1,60	8,71±1,05
FI4	0	18,27±0,16	268,40±8,00	0,73±1,51
	40	20,69±0,01	277,73±5,01	3,14±1,67
	60	21,45±0,01	259,91±7,14	3,89±1,63
	80	22,60±0,07	269,91±2,62	5,04±1,69
	100	22,63±0,09	276,32±10,92	5,08±1,60
	120	23,47±0,45	261,82±6,66	5,92±1,35
	140	23,18±0,03	266,30±3,41	5,62±1,62
	160	25,51±0,03	271,13±4,24	5,96±1,66
	180	23,01±0,31	276,75±7,29	5,46±1,95
	200	24,04±0,06	286,96±8,54	6,76±1,60

4.2.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) das etiquetas inteligentes após exposição às soluções de SO₂

Os espectros de FTIR foram registrados a fim de investigar possíveis interações químicas entre os constituintes da etiqueta indicadora e o SO₂. A análise foi realizada somente para o tratamento FI2 a 4° C (FIGURA 23), devido os melhores resultados obtidos nas análises de cor.

Observou-se a ausência da banda a 1739cm⁻¹, correspondente a vibração C=O (YU et al., 2007) nos espectros das etiquetas expostas a concentrações iguais e superiores a 60 ppm de SO₂. Esta banda se destacou por seu aparecimento nos espectros das etiquetas incorporadas com iodo, indicando a presença de interação entre este composto e o amido. Ainda nesses espectros observou-se que a banda 1726 cm⁻¹ foi deslocada para uma frequência menor de absorção (1716 cm⁻¹), devido à ocorrência de ligações intermoleculares entre os compostos. Esse comportamento pode significar que possivelmente o SO₂ reagiu com a estrutura química da etiqueta inteligente, consumindo o iodo e levando à perda da coloração produzida pelo complexo iodo-amilose.

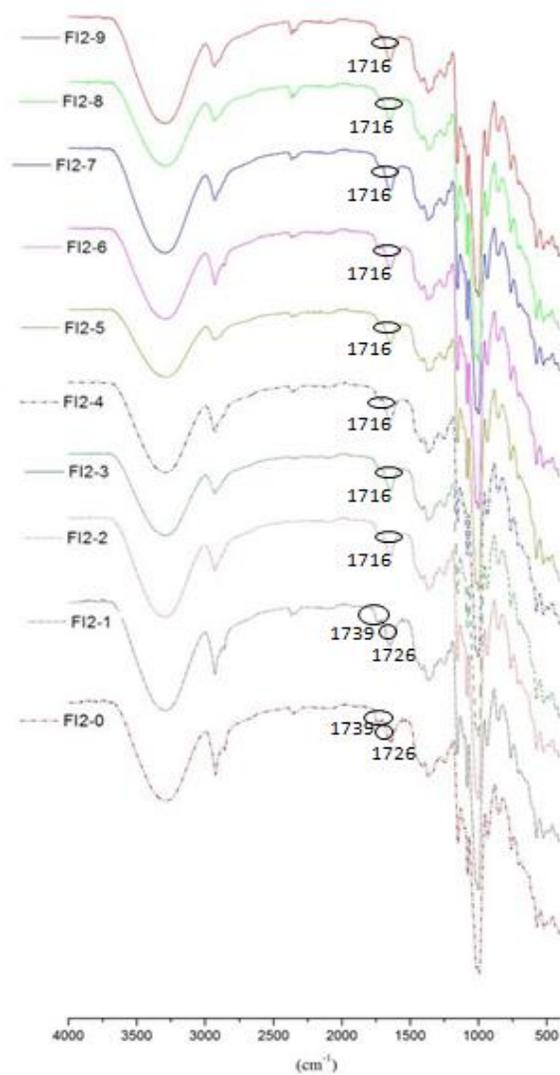
No espectro de FI2-1 a banda 1739cm⁻¹ ainda permaneceu, o que nesse caso pode sugerir uma interação química mais fraca entre as moléculas de SO₂ e as moléculas dos compostos dessa amostra.

O contato com SO₂ também ocasionou o aparecimento de uma nova banda de baixa intensidade nas amostras, com exceção da FI2-1 na região próxima a 607 a 667cm⁻¹, podendo ser atribuída ao estiramento C-S, que normalmente ocorre no intervalo de 600-700cm⁻¹ (KHARASH, 1961; SILVERSTEIN; BASSLER; MORRILL, 1991).

Os dados desta análise revelam que o contato com SO₂ promoveu modificações na estrutura química da etiqueta inteligente, indicando presença de

interação entre o mesmo e os constituintes da etiqueta e apresentando coerência com os resultados das análises de cor.

Figura 23 - Espectros FTIR das etiquetas inteligentes em contato com diferentes concentrações de SO_2



Legenda: FI2-0: 0 ppm; FI2-1:40 ppm; FI2-2: 60 ppm; FI2-3: 80 ppm; FI2-4: 100 ppm; FI2-5: 120 ppm; FI2-6: 140 ppm; FI2-7: 160 ppm; FI2-8: 180 ppm; FI2-9: 200 ppm

4.3 Aplicação das etiquetas indicadoras de SO₂ em camarão

É relevante destacar que no rótulo do produto foi informado que o mesmo foi tratado com metabissulfito de sódio, e os resultados da titulação confirmaram a presença de SO₂ no camarão adquirido. Porém a concentração encontrada foi de 110 ppm, valor que ultrapassa o limite máximo regulamentado pela legislação brasileira (BRASIL, 1976). Tal fato indica que existem produtos comercializados no mercado com teor de SO₂ residual acima do nível estabelecido como seguro para consumo pela legislação (100 ppm), pois acima deste, o alimento pode causar prejuízos à saúde do consumidor.

O teor de SO₂ nas amostras foi determinado por titulação iodométrica e os resultados confirmaram que as amostras preparadas possuíam 100, 110 e 120 ppm de SO₂, assim como era esperado. No entanto, apesar da diferença de cor entre as etiquetas em contato com as três concentrações de SO₂, não foi possível estabelecer contato do produto, com toda a área da etiqueta, o que pode ser explicado em virtude dos corpos dos camarões possuírem formatos e alturas desiguais, dificultando o contato uniforme entre etiqueta e produto. Por conta disso, decidiu-se utilizar o camarão na forma de pasta, com a intenção de promover uma maior área superficial de contato entre a etiqueta indicadora e o alimento.

4.3.1 Análise de cor

A ANOVA mostrou que a concentração de dióxido de enxofre foi significativa ($p < 0,05$) para os parâmetros L*, C* e dE*.

Observou-se que o valor de L* aumentou conforme o aumento da concentração de SO₂, ou seja, a etiqueta se mostrou mais clara na maior concentração de SO₂ (120 ppm).

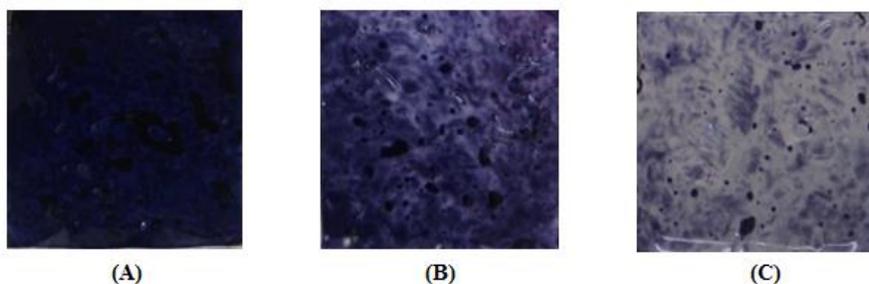
A partir dos resultados do parâmetro C*, verificaram-se diferenças significativas entre as amostras. O menor valor foi detectado na etiqueta exposta

a maior concentração de SO₂. A mesma se apresenta menos saturada, ou seja, possui uma coloração menos intensa que as demais que são estatisticamente iguais ($p < 0,05$).

Os dados do parâmetro h^* revelaram que não houve diferenças significativas entre as amostras em função da concentração de SO₂, indicando que nesse caso a tonalidade das amostras foi semelhante. Os valores obtidos indicam perda da coloração inicial da etiqueta.

A partir dos resultados do parâmetro dE^* , verificou-se que a diferença de cor foi maior quando a concentração de SO₂ também foi maior. A amostra exposta a 100 ppm apresentou menor dE^* seguido, em forma crescente, pela etiqueta exposta a 110 ppm e a 120 ppm de SO₂ (TABELA 10). Além disso, os valores encontrados para esses dois últimos tratamentos foram superiores a 5, podendo ser facilmente detectado pelo olho humano (RAMOS E GOMIDE, 2007) (FIGURA 24).

Figura 24 - Etiquetas inteligentes após contato com camarão contendo: (A) 100 ppm; (B) 110 ppm e (C) 120 ppm de SO₂



A determinação do parâmetro dE^* é importante para se obter os níveis de alteração de cor de uma amostra relacionada ao padrão de referência. No estudo de uma embalagem indicadora, seu registro tem grande importância na avaliação da eficiência indicadora por proporcionar resultados relevantes de

mudança de cor após a amostra ser exposta ao composto que se pretende detectar.

Tabela 10 - Parâmetros de cor e transparência das etiquetas inteligentes aplicadas a camarão.

Tratamento		SO ₂ (ppm)		
		100	110	120
FI2	L	23,60±0,18 ^c	28,82±0,29 ^b	32,71±0,19 ^a
	h*	38,48±5,08 ^b	40,83±3,10 ^b	30,77±8,61 ^b
	dE*	3,58±1,13 ^c	8,68±0,78 ^b	12,49±0,88 ^a
	Transparência	14,50±0,42 ^c	20,30±0,56 ^b	24,03±0,41 ^a

^{a,b,c} Médias ± desvio padrão seguidas de letras diferentes na mesma linha apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey ao nível de 5% (p<0,05).

4.3.2 Transparência

Segundo a ANOVA, a concentração de SO₂ alterou significativamente (p<0,05) a transparência das amostras. Os valores de transparência se mostraram crescentes de acordo com o aumento do teor de SO₂. Este mesmo comportamento foi observado para luminosidade e diferença total de cor.

A transparência é a quantidade de luz incidente que atravessa a amostra (MCGUIRE, 1992). Os filmes comerciais de PEBD que são considerados transparentes apresentam valores de 15 a 20 log (%T)/mm (HAN; FLOROS, 1997). Ainda que o sistema proposto nesse estudo não se destine a embalar o produto completamente e sim a aplicação em forma de uma etiqueta, é válido considerar esses valores como parâmetro para indicar uma boa transparência das amostras após contato com SO₂. Assim, os valores obtidos pelas etiquetas em contato com o camarão incorporado com SO₂ nas concentrações de 110 e 120 ppm possuem boa transparência, favoráveis para indicar a descoloração das etiquetas inteligentes (TABELA 10).

Esses resultados são coerentes com os obtidos pela análise de cor, confirmando a eficiência indicadora das etiquetas.

5 CONCLUSÃO

De acordo com os dados adquiridos na primeira etapa desse estudo:

A incorporação de iodo à matriz polimérica de amido aumentou a espessura, reduziu a solubilidade em água, modificou sua estrutura química, reduziu a estabilidade térmica, e aumentou a T_g .

As imagens de MEV e EDS indicaram miscibilidade e distribuição homogênea do iodo na matriz polimérica.

Apenas o parâmetro de cor h^* variou estatisticamente para as diferentes concentrações de iodo.

Na segunda etapa os resultados apontaram que:

A eficiência indicadora da etiqueta é mais pronunciada utilizando a formulação com menor teor de iodo, a 4°C .

A análise FTIR mostrou a ocorrência de alterações químicas na estrutura da etiqueta, o que pode explicar a descoloração da mesma.

Na terceira etapa, a aplicação das etiquetas em camarão mostrou que:

A etiqueta indicadora foi capaz de distinguir as concentrações através da mudança de cor por contato com o produto depois de 15 minutos e pode-se afirmar que o objetivo de desenvolvimento de uma etiqueta indicadora da concentração de SO_2 em crustáceos foi alcançado. No caso do produto congelado, a ativação da etiqueta deve ser após o processo de descongelamento do produto.

A etiqueta desenvolvida pode também ter aplicação para a indústria de pescados, como etiqueta indicadora para diagnosticar a concentração de SO_2 nos crustáceos, durante a inspeção desses produtos pelo departamento de controle de qualidade da indústria.

O sistema inteligente proposto nessa pesquisa apresenta importantes vantagens:

- a) Simplicidade de interpretação, ou seja, uma simples explicação de que a mudança na coloração de azul escuro/preto para incolor em um tempo de 15 minutos indica a presença e concentração superior a 100 ppm de SO₂.
- b) Fácil produção
- c) Baixo custo
- d) Segurança para o consumidor

Portanto, pode-se concluir que a etiqueta proposta mostrou-se ser adequada para indicar a concentração de SO₂ em crustáceos.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Aplicar a solução filmogênica indicadora como revestimento em papel cartão.

Testar o potencial indicador de SO_2 incorporados com iodo em outros alimentos que fazem uso de sulfitos pra sua conservação.

Estudar intervalos mais próximos a 100 ppm de SO_2 .

Realizar um estudo sobre a vida útil da etiqueta indicadora.

Realizar análise sensorial dos filmes com potencial indicador de SO_2 .

Realizar estudo de migração nas etiquetas indicadoras.

REFERÊNCIAS

- ABREU, D. A. P. de; CRUZ, J. M.; LOSADA, P. P. Active and Intelligent Packaging for the food Industry. **Food Reviews International**, New York, v. 28, n. 2, p. 146–187, Apr. 2012.
- AHMAD, S. I.; MAZUMDAR, N.; KUMAR, S. Functionalization of natural gum: an effective method to prepare iodine complex. **Carbohydrate Polymers**, London, v. 92, n. 1, p. 497-502, Jan. 2013.
- ALTERNATIVE MEDECINE REVIEW. Iodine monograph. **Alternative Medicine Review**, Washington, v. 15, n. 3, p. 273-278, 2010.
- AMERICAN SOCIETY STANDARD TESTING AND MATERIALS - ASTM. **ASTM D1746-03**: standard test method for transparency of plastic sheeting. Philadelphia: ASTM, 2003. 4 p.
- AMERICAN SOCIETY STANDARD TESTING AND MATERIALS - ASTM. **ASTM D618-00**: standard practice for conditioning *plastics* for testing. Philadelphia: ASTM, 2000. 4 p.
- ANDRADE, J. R. **Eletrólitos poliméricos géis à base de pectina**. 2010. 157 p. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
- ANIBARRO, B. et al. Asthma with sulfite intolerance in children: a blocking study with cyanocobalamin. **Journal of Allergy and Clinical Immunology**, Saint Louis, v. 90, n. 1, p. 103-109, July 1992.
- ARENAS, A. M. Z. **Filme biodegradável à base de fécula de mandioca como potencial indicador de mudança de pH**. 2012. 131 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.
- ARVANITOYANNIS, I.; BILIADERIS, C. G. Physical properties of polyol-plasticized edible films made from sodium caseinate and soluble starch blends. **Food Chemistry**, London, v. 62, n. 3, p. 333-342, July 1998.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DA ALIMENTAÇÃO - ABIA. **Compêndio da legislação brasileira de alimentos**. São Paulo: ABIA, 2001. 47 p.

ATKINSON, D. A.; SIM, C. T.; GRANT, J. A. Sodium metabisulfite and SO₂ release: an underrecognized hazard among shrimp fishermen. **Ann Allergy**, McLean, v. 71, n. 6, p. 563–566, Dec. 1993.

AUN, M. V. et al. Aditivos em alimentos. **Revista Brasileira de Alergia Imunopatologia**, São Paulo, v. 34, n. 5, p. 177-186, 2011.

BARBIERI JUNIOR, R. C.; OSTRENSKY NETO, A. N. **Camarões marinhos: engorda**. Viçosa: Aprenda Fácil, 2002. 372 p.

BERTAN, L. C. **Desenvolvimento e caracterização de filmes simples e compostos a base de gelatina, ácidos graxos e breu branco**. 2003. 149 p. Dissertação (Mestrado em Alimentos e Nutrição) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

BERTUZZI, M. A.; ARMADA, M.; GOTTIFREDI, J. C. Physicochemical characterization of starch based films. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 82, n. 1, p. 17-25, Sept. 2007.

BILIADERIS, C. G. The structure and interactions of starch with food. **Canadian Journal of Physiology and Pharmacology**, Ottawa, v. 69, n. 1, p. 60-78, Oct. 1991.

BONERBA, E. et al. Analysis of the sulphite content in shrimps and prawns. **Italian Journal of Food Safety**, Essex, v. 2, n. 2, p. 55-60, 2013.

BRAGA, L. R.; PERES, L. Novas tendências em embalagens para alimentos: revisão. **Boletim Ceppa**, Curitiba, v. 28, n. 1, p. 69-84, jan./jun. 2010.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução da Diretoria Colegiada – RDC nº 217, de 29 de julho de 2005. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 1 ago. 2005.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução do Conselho Nacional de Saúde. Aprova a revisão das Tabelas I, III, IV e V referente a Aditivos Intencionais, bem como os Anexos I, II, III e VII, todas do Decreto n.º 55.871, de 26 de março de 1965. Ministério da Saúde, nº 04, de 24 de novembro de 1988. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 19 dez. 1988a.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Ofício Circular nº 2031/76, de 22 de setembro de 1976**. Brasília: MPA, 1976.

BRASIL. Ministério da Saúde. Resolução nº 12 de março de 1978. Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 24 jul. 1978. Seção 1, Parte 1, p. 11528.

BRASIL. Resolução nº 4, de 24 de novembro de 1988. Aprova a revisão das Tabelas I, III, IV e V referente a Aditivos Intencionais, bem como os Anexos I, II, III e VII, todas do Decreto n.º 55.871, de 26 de março de 1965. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 19 dez. 1988b.

BULÉON, A. et al. Mini review. Starch granules: structure and biosynthesis. **International Journal of Biological Macromolecules**, Guildford, v. 23, n. 2, p. 85–112, Aug. 1998.

BUSH, R. K.; TAYLOR, S. L.; BUSSE, W. A critical evaluation of clinical trials in reactions to sulfites. **The Journal of Allergy and Clinical Immunology**, Saint Louis, v. 78, n. 1, p. 191-202, July 1986.

CANEVAROLO, S. V. **Ciências dos polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2002. 183 p.

CEREDA, M. P. Amidos modificados. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 30, n. 1, p. 28-30, jan./jun. 1996.

CEREDA, M. P. **Propriedades gerais do amido**. São Paulo: Fundação Cargill, 2002. 221 p.

CHEN, Y. et al. Preparation, property of the complex of carboxymethyl chitosan grafted copolymer with iodine and application of it in cervical antibacterial biomembrane. **Materials Science and Engineering C**, Amsterdam, v. 67, p. 247-258, Oct. 2016.

CINTRA, I. H. A. et al. Decomposition of trimethylamine oxide related to the use of sulfites in shrimp. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 19, n. 3, p. 314-317, set./dez. 1999.

CLAUDIA, R.; FRANCISCO, J. Application of flow injection analysis for determining sulphites in food and beverages : a review. **Food Chemistry**, v. 112, n. 2, p. 487–493, Jan. 2009.

COELHO S. F. **Efeito de diferentes concentrações de conservantes alimentícios no crescimento in vitro de fungos termorresistentes e bactérias**

patogênicas. 2008. 62 p. Dissertação (Mestrado em Nutrição) - Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2008.

CORRADINI, E. et al. Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose. **Polímeros: ciência e tecnologia**, São Carlos, v. 15, n. 4, p. 268-73, 2005.

CUNHA, F. A. et al. Determinação de nitritos em alimentos cárneos. **Revista Brasileira de Análises Clínicas**, Rio de Janeiro, v. 35, n. 1, p. 3-4, 2003.

CUQ, B. et al. Edible packaging films based on fish myofibrillar proteins: formulation and functional properties. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 60, n. 6, p. 1369-1374, Nov. 1996.

DAINELLI, D. et al. Active and intelligent food packaging: legal aspects and safety concerns. **Trends in Food Science & Technology**, Cambridge, v. 19, Supl. 1, p. 103-112, Nov. 2008.

DAMODARAN, S.; PARKI, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de alimentos de fennema**. 4. ed. São Paulo: Artmed, 2010. 900 p.

DEBIAGI, F. et al. Efeito de fibras vegetais nas propriedades de compósitos biodegradáveis de amido de mandioca produzidos via extrusão. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 34, n. 6, p. 1522-1529, nov./dez. 2010.

DELLY, J. G. The literature of classical microchemistry, spot tests, and chemical microscopy. **Modern Microscopy**, Oxford, p. 1-17, Feb. 2006.

ELMAS, O. et al. The prooxidant effect of sodium metabisulfite in rat liver and kidney. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, Duluth, v. 42, n. 1, p. 77-82, 2005.

EMPAF. **Controle de qualidade: método de determinação do resíduo de metabissulfito de sódio**. Recife: [s.n], 2003. 2 p.

FAZIO, T.; WARNER, C. R. A review of sulphites in foods: analytical methodology and reported findings. **Food Additives and Contaminants**, London, v. 7, n. 4, p. 433-454, July/Aug. 1990.

FENIMAN, C. M. **Caracterização de raízes de mandioca (Manihot esculenta Crantz) da cultivar IAC 576-70 quanto à cocção, composição química e propriedades do amido em duas épocas de colheita**. 2004. 83 p. Dissertação

(Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

FENNEMA, O. R. **Química de los alimentos**. Zaragoza: Acribia, 1993. 744 p.

FLACHOWSKY, G. Iodine in animal nutrition and Iodine transfer from feed into food of animal origin. **Lohmann Information**, Elmsford, v. 42, n. 2, p. 47–59, Oct. 2007.

FOOD AND DRUG ADMINISTRATION - FDA. **Bacteriological analytical manual**. 8th. ed. Gaithersburg: AOAC International, 1998. 946 p.

FOOD AND DRUG ADMINISTRATION - FDA. **Sulfites: an important food safety issue, an update on regulatory status and methodologies**. [S.l.: s.n.], 2000. Disponível em: <<http://www.cfsan.fda.gov/~dms/fssulfite.html>>. Acesso em: 15 mar. 2015.

FRANCIS, F. J. Colorimetry of foods. In: PELEG, M.; BAGLEY, E. B. **Physical properties of food**. Westport: AVI Publishing, 1983. p. 105-124.

FRANCO, C. M. L. et al. Propriedades do amido. In: CEREDA, M. P. (Coord.). **Culturas de tuberosas amiláceas latino americanas, propriedades gerais do amido**: volume 1. Campinas: Fundação Cargill, 2001. 224 p.

FRENCH, D. Organization of starch granules. In: WHISTLER, R. L.; BEMILLER, J. N.; PASCHALL, E. F. **Chemistry and technology**. 2. ed. San Diego: Academic Press, 1984. Cap. 8, p. 249-274.

GANIE, A. S.; ALI, A.; MAZUMDAR, N. Iodine derivatives of chemically modified gum Arabic microspheres. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 129, p. 224-231, Sept. 2015.

GHASEMLOU, M. et al. Physical, mechanical and barrier properties of corn starch films incorporated with plant essential oils. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 98, n. 1, p. 1117–1126, Oct. 2013.

GÓES, L. M. **Uso do metabissulfito de sódio na pós-colheita do camarão marinho *Litopenaeus vannamei***. 2005. 85 p. Dissertação (Mestrado em Recursos Pesqueiros e Aquicultura) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2005.

GONTARD, N. et al. Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapor permeability and other physical properties. **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v. 29, n. 1, p. 39-50, Feb. 1994.

GOTTARDI, W. Iodine and iodine compounds. In: BLOCK, S. S. **Disinfection, sterilization, and preservation**. 4th. ed. Philadelphia: Lea & Febiger, 1991. Chap. 8, p. 152–165.

GRAY, L. **The elements iodine**. Oxford: Benchmark Books, 2005. 32 p.

GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the elements**. 2nd. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1997. 1600 p.

GUILBOT, A.; MERCIER, C. Starch. In: ASPINALL, G. O. (Ed). **The polysaccharides**: volume 3. Orlando: Academic Press, 1985. p. 209-282.

HAAHTELA, T.; HANNUKSELA, M. Food additives and hypersensitivity. In: BRANEN, A. L.; DAVIDSON, P. M.; SALMINEN, S. (Ed.). **Food additives**. New York: Marcel Dekker, 1989. p. 622-623.

HAN, J. H.; FLOROS, J. D. Casting antimicrobial packaging films and measuring their physical properties and antimicrobial activity. **Journal of Plastic Film & Sheeting**, Amsterdam, v. 13, n. 4, p. 287–298, Oct. 1997.

HANDA, T.; YAJIMA, H. Conformation of amylose–iodine–iodide complex in aqueous solution. **Biopolymers**, New York, v. 20, n. 10, p. 2051–2072, Oct. 1981.

HANES, C. S. The action of amylases in relation to the structure of starch and its metabolism in the plant. Parts IV–VII. **New Phytologist**, Cambridge, v. 36, n. 3, p. 189–239, July 1937.

HENRIQUE, C. M.; CEREDA, M. P.; SARMENTO, S. B. S. Características físicas de filmes biodegradáveis produzidos a partir de amidos modificados de mandioca. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 28, n. 1, p. 231-240, jan./mar. 2008.

HESHMATI, S.; MAIBACH, H. I. Active sensitization to sodium metabisulfite in hydrocortisone cream. **Contact Dermatitis**, v. 41, n. 3, p. 166-167, Sept. 1999.

HOFFMANN, B. et al. A new biodegradable bone wax substitute with the potential to be used as a bone filling material. **Journal of Material Chemistry**, New York, v. 17, p. 4028-4033, July 2007.

HOOVER, R. Composition molecular structure, and physico-chemical properties of tuber and root starches: a review. **Carbohydrate Polymers**, Philadelphia, v. 45, n. 3, p. 253-267, July 2001.

IAMMARINO, M. et al. Investigation on the presence of sulphites in fresh meat preparations: estimation of an allowable maximum limit. **Meat Science**, Barking, v. 90, n. 2, p. 304-308, Feb. 2012.

IZARIAS, N. S. **Descrição anatômica e comparação histoquímica de indivíduos *syngonanthus nitens* (Bong.) Ruhland - Eriocaulaceae (Capim dourado), coletados no parque estadual do jalapão e no município de Tocantínia – to.** 2009. 107 p. Dissertação (Mestrado em Ciências do Ambiente) – Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2009.

IYENGAR, R.; MCEVILY, A. J. Anti-browning agents: alternatives to the use of sulfites in foods. **Trends in Food Science & Technology**, Cambridge, v. 3, p. 60-64, 1992.

JACOBSEN, D. W.; SIMON, R. A.; SINGH, M. Sulfite oxidase deficiency and cobalamin protection in sulfite-sensitive asthmatics (SSA). **Journal of Allergy and Clinical Immunology**, Saint Louis, v. 731, p. 135, 1984.

JAMIESON, D. M. et al. Metabisulfite sensitivity: case report and literature review. **Ann Allergy**, McLean, v. 54, n. 2, p. 115–121, Feb. 1985.

JANG, N. Y.; WON, K. New pressure-activated compartmented oxygen indicator for intelligent food packaging. **International Journal of Food Science & Technology**, Oxford, v. 49, n. 2, p. 650–654, Feb. 2014.

KENNEDY, J.; BEK, J.; GRIFFIN, D. Selection and use of disinfectants. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v. 11, n. 2, p. 487–495, 2005.

KERRY, J. P.; O'GRADY, M. N.; HOGAN, S. A. Past, current and potential utilisation of active and intelligent packaging systems for meat and muscle-based products: a review. **Meat Science**, Barking, v. 74, n. 1, p. 113-130, Sept. 2006.

KHARASH, N. **Organic sulfur compounds**. London: Pergamon Press, 1961. 599 p.

KNUTSON, C. A. Evaluation of variations in amylose-iodine absorbance spectra. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 42, n. 1, p. 65–72, May 1999.

KONICA MINOLTA. **Precise color communication**: color control from perception to instrumentation. Osaka: Konica Minolta Sensing, 1998. 62 p.

KYLE, R. A. Amyloidosis: a convoluted story. **British Journal of Haematology**, Oxford, v. 114, n. 3, p. 529–538, Sept. 2001.

LANDOLT, H. Ueber morrer zeitdauer der reaction zwischen jodsäure und schwefliger säure. **Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft**, Berlin, v. 19, p. 1317–1365, 1886.

LANGTON, M.; HERMANSSON, A. M. Microstructural changes in wheat starch dispersions during heating and cooling. **Food Structure**, Chicago, v. 8, n. 1, p. 29–39, 1989.

LEHNINGER, A.; NELSON, D. Y.; COX, M. **Princípios de bioquímica**. São Paulo: Sarvier, 2011. 839 p.

LEHNINGER, A. L.; NELSON, D. L.; COX, M. M. **Principles of biochemistry**. 3rd. ed. New York: W. H. Freeman, 2000. 1340 p.

LESTER, M. R. Sulphite sensitivity: significance in human health. **Journal of the American College of Nutrition**, New York, v. 14, n. 3, p. 229-232, June 1995.

LÓPEZ, O. V. et al. Potassium sorbate controlled release from corn starch films. **Materials Science and Engineering C**, Amsterdam, v. 33, n. 3, p. 1583–1591, Apr. 2013.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. **Caracterização de polímeros**: determinação de peso molecular e análise térmica. Rio de Janeiro: E - Papers, 2001. 366 p.

LÜCK, E.; JAGER, M. Sulfur dioxide. In: _____. **Antimicrobial food additives – characteristics, uses, effects**. 2nd. ed. Berlin: Springer-Verlag, 1997. Chap. 12, p. 102-115.

MACHADO, R. M. D.; TOLEDO, M. C. F. B. J.; VICENTE, E. Sulfitos em alimentos. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 9, n. 4, p. 265-275, 2006.

MADAN, V.; WALKER, S. L.; BECK, M. H. Sodium metabisulfite allergy is common but is it relevant? **Contact Dermatitis**, Copenhagen, v. 57, n. 3, p. 173-176, Sept. 2007.

MATTA JÚNIOR, M. D. et al. Propriedades de barreira e solubilidade de filmes de amido de ervilha associado com goma xantana e glicerol. **Polímeros: ciência e tecnologia**, São Carlos, v. 21, n. 1, p. 67-72, fev. 2011.

MCGUIRE, R. G. Reporting of objective colour measurements. **HortScience**, Alexandria, v. 27, n. 12, p. 1254-1255, Dec. 1992.

MONTERO, P.; LOPEZ-CABALLERO, M. E.; PEREZ-MATEO, M. The effect of inhibitors and high pressure treatment to prevent melanosis an microbial growth on chilled prawns (*Penaeus japonicas*). **Journal of Food Science**, Chicago, v. 66, n. 8, p. 1201-1206, Oct. 2001.

MONTERREY-QUINTERO, E. S. **Caracterização físico-química de proteínas miofibrilares e elaboração de biofilmes**. 1998. 83 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Agrárias) - Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, Pirassununga, 1998.

MORAES, J. O. **Propriedades de filmes de amido incorporados de nanoargilas e fibras de celulose**. 2009. 88 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

MOURA, R. A.; BANZATO, J. M. **Embalagem, unitilização e containerização manual de logística**: volume 3. 4. ed. São Paulo, 2003. 354 p.

MÜLLER, C. M. O.; YAMASHITA, F.; LAURINDO, J. B. Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 72, n. 1, p. 82-87, Apr. 2008.

MUNHOZ, M. P.; WEBER, F. H.; CHANG, Y. K. Influência de hidrocolóides na textura de gel de amido de milho. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 24, n. 3, p. 403-406, jul./set. 2004.

NOVAKOVA, M. et al. Isotachophoretic determination of hydrosulfite and metabisulfite in technical samples. **Talanta**, London, v. 74, n. 2, p. 183-189, Nov. 2007.

OGAWA, M. et al. Influence of freezing, storing and thawing on melanin formation in lobster tails. **Nippon Suisan Gakkaishi**, Tokyo, v. 51, n. 1, p. 127–131, 1985.

OGAWA, N. B. P. et al. Teor residual de SO₂ em camarões congelados exportados pelo estado do ceará. **Boletim Técnico e Científico do CEPNOR Ibama**, Belém, v. 3, n. 1, p. 191-196, 2003.

OLIVEIRA, L. M. et al. **Ensaio para avaliação de embalagens plásticas flexíveis**. Campinas: Centro de Tecnologia de Embalagem, 1996. 219 p.

OUGH, C. S. Determination of sulfur dioxide in grapes and wines. **Journal of the Association of Official Analytical Chemists**, Washington, v. 69, n. 1, p. 5-7, Jan./Feb. 1986.

PACQUIT, A. et al. Development of a smart packaging for the monitoring of fish spoilage. **Food Chemistry**, London, v. 102, n. 2, p. 466-470, 2006.

PAPAZIAN, R. Sulfites. Safe for most, dangerous for some. **FDA Consumer**, Washington, v. 30, n. 10, p. 1-3, Dec. 1996.

PAVELKOVÁ, A. Time temperature indicators as devices intelligent packaging. **Acta Universitatis Agriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis**, Brno, v. 61, n. 1, p. 245–251, Apr. 2013.

PERONI, F. H. G. **Características estruturais e físico-químicas de amidos obtidos de diferentes fontes botânicas**. 2003. 118 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, São José do Rio Preto, 2003.

PRADO, N. R. T. **Blendas de amido hidroxipropil metilcelulose reforçadas com nanocristais de celulose**. 2013. 78 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.

PUNYANI, S. et al. Iodine based water disinfection: a review. **Journal of Scientific & Industrial Research**, New Delhi, v. 65, p. 116–120, Feb. 2006.

RAMOS, E. M.; GOMIDE, L. A. M. **Avaliação da qualidade de carnes: fundamentos e metodologias: volume 1.** Viçosa: Editora da UFV, 2007. 599 p.

REALINI, C. E.; MARCOS, B. Active and intelligent packaging systems for a modern society. **Meat Science**, Barking, v. 98, n. 3, p. 404–19, Nov. 2014.

REIG, C. S. et al. Nanomaterials: a map for their selection in food packaging applications. **Packaging Technology and Science**, Amsterdam, v. 27, n. 11, p. 839–866, Nov. 2014.

RENDLEMAN JÚNIOR, J. A. The reaction of starch with iodine vapor. Determination of iodide-ion content of starch–iodine complexes. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 51, n. 2, p. 191–202, Feb. 2003.

ROBERTSON, G. L. **Food packaging: principles and practice.** New York: Marcel Dekker, 1993. 688 p.

ROBINSON, J. M. et al. Regeneration and recovery of hydriodic acid after reduction of polyols to fuels. **Organic Process Research & Development**, Washington, v. 3, n. 5, p. 352-356, 1999.

ROCHA, I. P.; MAIA, E. P. Desenvolvimento tecnológico e perspectivas de crescimento da carcinicultura marinha brasileira. In: AQUACULTURA BRASIL, 1998, 98., Recife. **Anais...** Recife: [s.n.], p. 213-235, 1998.

ROSS, E. **Em ullmann's encyclopedia of industrial chemistry.** New York: VCR, 1989. 127 p.

RUITER, A.; BERGWERFF, A. A. Analysis of chemical preservatives in foods. In: ÖTLES, S. (Ed.). **Methods of analysis of food components and additives.** Boca Raton: Taylor e Francis, 2005. Chap. 14, p. 423-444.

RUIZ-CAPILLAS, C.; JIMÉNEZ-COLMENERO, F. Application of flow injection analysis for determining sulphites in food and beverages: a review. **Food Chemistry**, London, v. 112, n. 2, p. 487–493, Jan. 2009.

RUNDLE, R. E.; BALDWIN, R. R. The configuration of starch and the starch–iodine complex. The dichroism of flow of starch–iodine solutions. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v. 65, n. 4, p. 554–558, Apr. 1943.

- RUNDLE, R. E.; EDWARDS, F. C. The configuration of starch in the starch-iodine complex. IV. An X-ray diffraction investigation of butanol-precipitated amylose. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v. 65, n. 11, p. 2200-2203, Nov. 1943.
- RUNDLE, R. E.; FRENCH, D. The configuration of starch and the starch-iodine complex. II. Optical properties of crystalline starch fractions. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v. 65, n. 4, p. 558-561, Apr. 1943.
- SANTOS, V. M.; AFONSO, J. C. Iodo. **Química Nova na Escola**, São Paulo, v. 35, n. 4, p. 297-298, nov. 2013.
- SERRERO, A. et al. Polysaccharide gels based on chitosan and modified starch: structural characterization and linear viscoelastic behavior. **Biomacromolecules**, Washington, v. 11, n. 6, p. 1534-1543, June 2010.
- SILVA JUNIOR, H. et al. Determinação colorimétrica de metabissulfito. **Eclética Química**, São Paulo, v. 35, n. 3, p. 133-139, set. 2010.
- SILVA, R. R. da. Considerações sobre o uso e o mal uso de sais de sulfito em crustáceos. In: SEMINÁRIO SOBRE CONTROLE DE QUALIDADE NA INDÚSTRIA DE PESCADO, 1988, Santos. **Anais...** Santos: Loyola, 1988. p. 244-259.
- SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Spectrometric identification of organic compounds**. 5. ed. New York: John Wiley & Sons, 1991. 512 p.
- SIMON, R. A. Adverse reactions food and drug additives. **Immunology And Allergy Clinics of North America**, Philadelphia, v. 15, n. 3, p. 489-524, 1995.
- SHAKASHIRI, B. Z.; DIREEN, G. E. **A manual for laboratory investigations in general chemistry**. New York: Champaing: Stipes Publishing, 1982. 291 p.
- SHIMADZU, A. A.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Efeito plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. **Ciências Agrárias**, Londrina, v. 28, n. 1, p. 79-88, jan./mar. 2007.
- SHIMADZU. "UV-VIS spectrophotometer UV-1800." [S.l.: s.n.], 2013. 28 p. Disponível em:
<<http://www.shimadzu.com.br/analitica/produtos/spectro/uv/catalogos/uv-1800.pdf>>. Acesso em: 15 mar. 2016.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 6. ed. Bookman: São Paulo, 2009. 1056 p.

SMITH, L. G. Cost of controlling black spot repaid in better prawn prices. **Australian Fisheries**, Canberra, p. 49-53, Jan. 1980.

SOUZA, A. C.; DITCHFIELD, C.; TADINI, C. C. Biodegradable films based on biopolymers for food industries. In: PASSOS, M. L.; RIBEIRO, C. P. (Ed.). **Innovation in food engineering: new techniques and products**. Boca Raton: CRC Press, 2010. p. 511-537.

SRICHUWONG, S. et al. Starches from different botanical sources I: Contribution of amylopectin fine structure to thermal properties and enzyme digestibility. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 60, n. 4, p. 529-538, June 2005.

STEINER, A. D. **Aditivos naturais encapsulados em sílicas híbridas: aplicação em conservação de alimentos**. 2015. 130 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015.

SVEGMARK, K.; HERMANSSON, A. M. Distribution of amylose and amylopectin in potato starch pastes. **Food Structure**, Chicago, v. 10, p. 117-129, 1991.

TAOUKIS, P. S.; LABUZA, T. P. Time-temperature indicators (TTIs). In: AHVENAINEN, R. (Ed.). **Novel food packaging techniques**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2003. p. 103-126.

TAYLOR, S. L.; HIGLE, N. A.; BUSH, R. K. Sulfites in foods: uses analytical methods residues, fate, exposure, assessment, metabolism, toxicity and hypersensitivity. **Advances in Food Research**, New York, v. 30, p. 1-76, 1986.

TEITELBAUM, R. C.; RUBY, S. L.; MARKS, T. J. A resonance Raman / Iodine Mossbauer investigation of the starch-iodine structure. Aqueous solution and iodide vapor preparations. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v. 102, n. 10, p. 3322-3328, May 1980.

TEÓFILO, R. F.; BRAATHEN, C. B.; RUBINGER, M. M. M. Reação relógio iodeto/iodo. **Química Nova na Escola**, São Paulo, n. 16, p. 41-44, nov. 2002.

TESTER, R. F.; KARKALAS, J.; QI, X. Starch-composition, fine structure and architecture. **Journal of Cereal Science**, London, v. 39, n. 2, p. 151-165, Mar. 2004.

THE EUROPEAN PARLIAMENT AND THE COUNCIL OF THE EUROPEAN UNION. DIRECTIVE 2006/52/EC of the European Parliament and of the Council of 5 July amending Directive 95/2/EC on food additives other than colours and sweeteners and Directive 94/35/EC on sweeteners for use in foodstuffs. **Official Journal L 204**, Oxford, 26 jul. 2006.

THE EUROPEAN PARLIAMENT AND THE COUNCIL OF THE EUROPEAN UNION. DIRECTIVE 95/2/EC of the European Parliament and of the Council of 20 February 1995 on food additives other than colours and sweeteners. **Official Journal L 061**, Oxford, 18 mar. 1995. p. 0001 -0040.

THE UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral commodity summaries**. Virgínia: USGS, 2011. 201 p.

USSEGLIO-TOMASSET, L. Properties and use of sulphur dioxide. **Food Additives and Contaminants**, London, v. 9, n. 5, p. 399-404, Sept./Oct. 1992.

VALENÇA, A. R.; MENDES, G. N. O metabissulfito de sódio e seu uso na carcinicultura. **Panorama da Aquicultura**, Rio de Janeiro, v. 14, n. 85, p. 57-59, 2004.

VALLY, H.; THOMPSON, P. J. Allergic and asthmatic reactions to alcoholic drinks. **Addiction Biology**, Abingdon, v. 8, n. 1, p. 3-11, Mar. 2003.

VANDERROOST, M. et al. Intelligent food packaging: the next generation. **Trends in Food Science & Technology**, Cambridge, v. 39, n. 1, p. 47-62, Sept. 2014.

VARO, P.; GUILL, G. Contribución al conocimiento del contenido de sulfitos en productos cárnicos. **Alimentación, Equipos y Tecnología**, Roma, v. 20, n. 1, p. 133-136, 2001.

VEIGA-SANTOS, P.; DITCHFIELD, C.; TADINI, C. Development and evaluation of a novel pH indicator biodegradable film based on cassava starch. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 120, n. 2, p. 1069-1079, Apr. 2011.

VICENTINI, N. M. **Elaboração e caracterização de filmes comestíveis à base de fécula de mandioca para uso em pós-colheita**. 2003. 198 p. Tese (Doutorado em Ciências Agronômicas) - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Botocatu, 2003.

VIEIRA, F. C. **Efeito do tratamento com calor e baixa umidade sobre características físicas e funcionais dos amidos de mandioquinha-salsa (arracacia xanthorrhiza), de batata-doce (ipomoea batatas) e de gengibre (zingiber officinale)**. 2004. 122 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

VOGEL, A. I. et al. **Análise química quantitativa**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1992. 462 p.

WALKER, R. Sulphiting agents in foods: some risk/benefit considerations. **Food Additives and Contaminants**, London, v. 2, n. 1, p. 5–24, Jan./Mar. 1985.

WANIHSUKSOMBAT, C.; HONGTRAKUL, V.; SUPPAKUL, P. Development and characterization of a prototype of a lactic acid–based time–temperature indicator for monitoring food product quality. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 100, n. 3, p. 427–434, Oct. 2010.

WARNER, C. R.; DIACHENKO, G. W.; BAILY, C. J. Sulfites: an important food safety issue. **Food Testing and Analysis**, Oxford, p. 1–4, 2000.

WEDZICHA, B. L. Chemistry of sulphating agents in food. **Food Additives and Contaminants**, London, v. 9, n. 5, p. 449–459, Sept./Oct. 1992.

WILLIAMS, D. J.; SLATERRY, S. L.; NOTTINGHAM, S. M. A comparison of selected methods for determining sulphite in prawns. **Journal of Food Protection**, Ames, v. 53, p. 875–877, 1990.

WILSON, B. G.; BAHNA, S. L. Adverse reactions to food additives. **Annals of Allergy, Asthma & Immunology**, McLean, v. 95, n. 6, p. 499-507, Dec. 2005.

WONG, D. M. S. **Química de los alimentos: mecanismos y teoría**. Zaragoza: Acribia, 1989. 476 p.

WURZBURG, O. B. Cross – linkingstarches. In: WURZBURG, O. B. **Modified starches: properties and uses**. Boca Raton: CRC Press, 1986. p. 41-53.

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

YANG, W. H.; PURCHASE, E. C. R. Adverse reactions to sulfites. **Canadian Medical Association Journal**, Ottawa, v. 133, n. 9, p. 865-867, Nov. 1985.

YOSHIDA, C. M. P. et al. Chitosan biobased and intelligent films: Monitoring pH variations. **LWT - Food Science and Technology**, London, v. 55, n. 1, p. 83-89, Jan. 2014.

YU, D. et al. Dialdehyde starch nanoparticles: preparation and application in drug carrier. **Chinese Science Bulletin**, Amsterdam, v. 52, n. 21, p. 2913-2918, Nov. 2007.

ZAVAREZE, E. D. R. et al. Development of oxidised and heat-moisture treated potato starch film. **Food Chemistry**, London, v. 132, n. 1, p. 344-350, May 2012.

ZHONG, Y.; SONG, X.-Y.; LI, Y.-F. Antimicrobial, physical and mechanical properties of kudzu starch-chitosan composite films as a function of acid solvent types. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 84, n. 1, p. 335-342, Feb. 2011.

ZHOU, G. H.; XU, X. L.; LIU, Y. Preservation technologies for fresh meat A review. Biodegradable polymers for food packaging: a review. **Meat Science**, Barking, v. 86, p. 119-128, 2010.

ZOBEL, H. F. Molecules to granules: a comprehensive starch review. **Starch**, Weinheim, v. 40, n. 2, p. 44-50, 1988.