



KELVI WILSON EVARISTO MIRANDA

**NANOFIBRAS POLIMÉRICAS PARA EMBALAGENS
ALIMENTÍCIAS**

LAVRAS-MG

2019

KELVI WILSON EVARISTO MIRANDA

NANOFIBRAS POLIMÉRICAS PARA EMBALAGENS ALIMENTÍCIAS

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

Prof. Dr. Juliano Elvis de Oliveira

Orientador

Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso

Coorientador

LAVRAS-MG

2019

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

Miranda, Kelvi Wilson Evaristo.

Nanofibras poliméricas para embalagens alimentícias / Kelvi
Wilson Evaristo Miranda. - 2019.

85 p. : il.

Orientador(a): Juliano Elvis de Oliveira.

Coorientador(a): Luiz Henrique Capparelli Mattoso.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Lavras, 2019.

Bibliografia.

1. Solution blow spinning. 2. Embalagem ativa. 3. Embalagem
inteligente. I. Oliveira, Juliano Elvis de. II. Mattoso, Luiz Henrique
Capparelli. III. Título.

KELVI WILSON EVARISTO MIRANDA

NANOFIBRAS POLIMÉRICAS PARA EMBALAGENS ALIMENTÍCIAS
POLYMERIC NANOFIBERS FOR FOOD PACKAGING

Tese 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 Doutor.

APROVADO em 29 de março de 2019.
Dr. Romualdo Rodrigues Menezes UFCG
Dr. Alfredo Rodrigues de Sena Neto UFLA
Dr. Leonilson Kiyoshi Sato de Herval UFLA
Dra. Fabiana da Silva Félix UFLA


Prof. Dr. Juliano Elvis de Oliveira
Orientador

Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso
Coorientador

LAVRAS-MG

2019

*Aos meus pais, **Antonio** e **Margarida**, por sempre acreditarem e incentivarem.*

*Aos meus irmãos, **Kévin** e **Káren**, pelo o amor fraterno e apoio.*

*Aos **amigos** que tanto amo por sempre motivarem e apoiarem.*

Dedico

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por tudo, pela saúde, pela coragem e disposição que me concedera durante todo esse processo do doutorado, da seleção até morar em outros estados, ficar longe da família e amigos até a concretização da tese; por ouvir minhas preces nos momentos mais angustiantes nas noites que me fiz desacreditar e, Ele sempre mostrava uma luz, uma esperança para eu continuar e nunca desistir.

À minha família, por acreditar no meu potencial, a minha mãe Margarida Evaristo (mulher forte, guerreira e cheia de fé); ao meu pai, Antonio Wilson; meus irmãos: Káren Evaristo e Kévin Wilson; e, não menos importante: meus avós e tios.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de doutorado e pela credibilidade imposta ao projeto que, junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais, puderam proporcionar o meu aprendizado e crescimento no âmbito pessoal e profissional.

À parceria entre Universidade Federal de Lavras e EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – unidade Instrumentação, São Carlos/SP, que juntas proporcionaram a estrutura necessária para desenvolver tal pesquisa. Assim como, também, à EMBRAPA unidade Agroindústria Tropical, Fortaleza/CE.

Ao prof. Dr. Juliano Elvis de Oliveira, pela orientação e por acreditar no potencial do projeto; pelos momentos que se fez ouvinte, nas horas que me encontrava “refém da minha solidão e ansiedade”. Nesses momentos, pude contar com sua compreensão, por mais que não houvessem palavras, mas havia um olhar de força ou mesmo uma história de aprendizagem de vida que você contava por já ter vivido algo parecido. Pelos incentivos, pois se não fosse por você, como orientador e parceiro de pesquisa não estaria concretizando esse momento tão especial.

Ao meu coorientador, Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso, por acreditar e investir neste projeto, dedicando apoios de todas as formas. Agradeço, pela confiança.

À Dra. Roselayne Ferro Furtado (EMBRAPA Agroindústria Tropical), em especial, por ter sido a “catalizadora” dessa parceria/orientação com o prof. Juliano Elvis. Sempre motivadora para que eu olhasse mais além e arriscasse, sempre acreditou no meu potencial.

À Dra. Maria do Socorro Rocha Bastos (EMBRAPA Agroindústria Tropical), desde 2009, sendo a maior motivadora e crente do meu potencial na pesquisa desde a época de iniciação científica até o atual momento. Sempre gerando apoio e motivação, além da preocupação em ver o sucesso dessa parceria que já se estende por longos anos.

À Dra. Selene Daiha Benevides (EMBRAPA Agroindústria Tropical), pela atenção em ouvir minhas teorias, pelos momentos descontraídos e sérios que tivemos. Além dos maravilhosos conselhos e apoios em situações específicas, pois pude escutar palavras fortes e ver no olhar a fé de que no final, tudo dará certo, além dos ensinamentos.

Aos professores participantes das bancas examinadoras desde a defesa de projeto à defesa da Tese: Dra. Marali Vilela Dias (DCA-UFLA), Dr. Júlio Cesar Ugucioni (DFI-UFLA), Dr. Alfredo Rodrigues de Sena Neto (DEG-UFLA), Dr. Eliton Souto de Medeiros (DEMAT-UFPB), Dra. Fabiana da Silva Félix (DQI-UFLA), Dr. Leonilson Kiyoshi Sato de Herval (DFI-UFLA), Dra. Roselayne Ferro Furtado (EMBRAPA Agroindústria Tropical) e pelas valiosas colaborações e sugestões em prol da melhoria deste projeto.

Às parcerias adquiridas através deste projeto que geraram e irão gerar frutos científicos (artigos): Dr. Eliton Souto de Medeiros, Dr. Guilherme Max Dias Ferreira (DQI), Dra. Maria do Socorro Rocha Bastos (EMBRAPA Agroindústria Tropical), Dra. Selene Daiha Benevides (EMBRAPA Agroindústria Tropical).

Ao Grupo Interdisciplinar de Polímeros, GIP, no qual tive a honra de participar na criação em 2016 e, pude participar de inúmeras atividades de formação, capacitação, eventos, junto ao grupo formados por alunos de graduação, pós-graduação e docentes de áreas diversas. Em especial aos alunos: Leonardo Freire, Jéssica Martins, Laura Valácio, Paula Andrade por permitirem a troca de conhecimento, além dos momentos de descontração vividos.

Aos professores, Dra. Gerla Castello Branco Chinelate e José Calls Gaspar Júnior, por acreditarem e terem sido os maiores potenciadores, que fizeram com que eu adentrasse a área acadêmico-científica com unhas e dentes. Além disso, são exemplos fortes de determinação, presteza e inspiradores quanto ao nunca desistir e sempre correr atrás daquilo que se quer alcançar.

Aos meus grandes amigos do Ceará, Minas Gerais e São Carlos, que sempre me apoiaram e motivaram, em todos os momentos difíceis que me encontrei, pude encontrar o conforto e pude “recarregar” o ânimo para continuar.

Aos amigos cuja amizade cultivei nos diferentes lugares que andei. Em Lavras/MG: Lenízy Rocha, Kátia Fukushima, Ana Catarina, Lays Matos, Otávio Vilani, Thales Arruda, Matheus Neiva, Luigi Ribeiro, Thiago Rios os quais criei fortes vínculos de amizade e carinho, tornaram-se a minha bateria de recarga para nunca desistir e sempre deixaram o ambiente mais familiar. Em especial à Ana Carolina Lemos, Caio Natarelli, Samanta Costa que juntos podemos construir e reconstruir objetivos e produções juntos, compartilhando todos os tipos de momentos; São Carlos/SP: Vanessa Scagion, Thaís Téó, Joyce Muniz, Israel Cardoso, Gabriel Lorenzato, Lucas Chaguri, Juliana Reghine, Paulo Augusto que sempre estiveram ao meu lados nos momentos mais avassaladores, loucos, de muitos altos e baixos,

cuja amizade levarei pra sempre comigo. Às analistas/técnicas: Alice Raabe, Joana Bresolin, Adriana Thomazi, Silviane Zanni, Viviane Cavalcante que sempre pude contar com a atenção e dedicação em todo o processo de pesquisa, além das trocas de gargalhadas, é claro. Em especial a Joana, Adriana e Alice que sempre estiveram ali, apoiando, ouvindo e aconselhando, obrigado de coração. Em Fortaleza/CE: a todos os meus amigos que deixei e sempre pude/poderei contar sempre, não vou nomear porque são muitos, mas saibam que todos vocês são importantes para mim. Aos amigos da EMBRAPA-CE, DEAL-UFC, pessoais, República 2142 – Residências Universitárias, dentre muitos que conquistei ao longo desses anos.

À Marília Guaraldo, Luis Carlos Pereira e familiares, por terem me abraçado como um “irmão” e “filho”, pois nos momentos que mais senti falta da minha família, que a solidão bateu por estar “sozinho”, recebi de todos o abraço mais caloroso e o maior e melhor acolhimento possível. Sempre querido e amado por vocês que levarem para a vida.

Aos amigos inesquecíveis da Graduação, turma 2005.2 (13 anos). Em especial à Elizabeth Firmiano, Regivânia Gomes, Valmisa Lima, Gabriela Pinheiro, Joseline Martins, Fábria Costa e David Garcês que, dentre muitos outros, foram e são muito especiais e importantes para mim, pois sempre acreditaram no meu potencial e torceram para que eu viesse a alcançar mais esse objetivo.

Aos amigos da minha vida que sempre me apoiaram e entenderam, nos momentos mais difíceis que não pude estar presente, representados aqui por Alan Frota, Marcos Paulo, Marcelo Melo, Gabrielle Freire muitíssimo obrigado. Aos amigos que me ajudaram de uma forma ou de outra nesse projeto: Júnior Ramos, José Sena, Christian Queiroz, Anderson Mendes e a todos aqueles que sempre tentaram tirar um sorriso e desejaram o meu retorno para casa, obrigadíssimo.

Aos meus eternos amigos da minha vida, que infelizmente já não se encontram entre nós, apenas um enorme agradecimento especial: Mônica K. Freire e Rafael Ramalho, pois sei que eles estão muito bem onde quer que estejam. Vocês são minhas fontes de inspiração quando quero definir o significado da frase “viver e não ter a vergonha de ser feliz...” (Gonzaguinha).

A todos que direta ou indiretamente tornaram esse momento possível, meu mais sincero
OBRIGADO!

RESUMO

A nanotecnologia tem se apresentado com uma excelente ferramenta para as indústrias alimentícias, principalmente para a área de embalagens de alimentos, associada aos materiais poliméricos. Este estudo objetivou desenvolver nanomateriais através da técnica de solution blow spinning (SBS), para uso em embalagens alimentícias, visando a extensão da vida útil e manutenção da qualidade dos alimentos. Foi realizado em duas etapas: (I) o desenvolvimento de um nanomaterial bioativo com potencial aplicação em alimentos como um tipo de embalagem ativa, através da substituição do tolueno por óleo de laranja (solvente verde); e, (II) a obtenção de nanofibras com ação halocrômica para meios com diferentes níveis de pH, aquoso ou gás, através da incorporação de indicador universal de pH. Além do estudo do potencial uso como sensor indicador da qualidade visual de voláteis ácidos em vinho. Na primeira etapa, a obtenção de nanofibras de poliestireno (PS), utilizando óleo de laranja como substituto do tolueno foi eficiente. A baixa taxa de evaporação do solvente, promoveu as nanofibras um teor residual de óleo de laranja, como identificado no espectro de infravermelho (IV) e análise termogravimétrica. A presença de óleo residual, funcionalizou o nanomaterial com ação antimicrobiana e antifúngica. Além de promover uma ação plastificante na obtenção das fibras, reduzindo a temperatura de transição vítrea e a redução no diâmetro médio das fibras 306 ± 74 nm (óleo de laranja) e 441 ± 110 nm (tolueno). Nesse ponto, associada a baixa taxa de evaporação do solvente. Na segunda etapa, a incorporação do azul de bromotimol (BTB) à solução polimérica de PS não interferiu no processo de obtenção de nanofibras pela técnica SBS. Além disso, não houve diferenças no diâmetro médio das fibras com indicador, 618 ± 277 nm, em relação ao fibras sem o BTB, 606 ± 242 nm. Visualmente as mantas apresentaram diferenças de coloração, relacionadas ao encapsulamento do indicador. Essa capacidade, promoveu a identificação da banda 1703 cm^{-1} no espectro do IV, indicando a desprotonação do material obtido com 0,2% (m/m) de indicador. Quando submetida aos vapores ácidos do vinho, a manta apresentou modificação visual na coloração de azul para amarelo, apresentando variação nos quadrantes colorimétricos no matiz de 300° a 82° , respectivamente. Os nanomateriais obtidos desta pesquisa apresentaram um aporte de inovação tecnológica, visando a aplicação em embalagens alimentícias ativa e inteligente, respectivamente.

Palavras-chave: Solution blow spinning. Embalagem ativa. Embalagem inteligente.

ABSTRACT

Nanotechnology has been presented as an excellent tool for the food industry, mainly for food packaging, associated with polymeric materials. This study aimed to develop nanomaterials using blowing solution (SBS), for use in food packaging, to extend the shelf life and maintenance of food quality. It was carried out in two stages: (i) the development of a bioactive nanomaterial with potential application in food as a type of active packaging, replacing toluene with orange oil (green solvent); and (ii) the obtainment of nanofibers with halochromic action for media with different pH, aqueous or gaseous levels, through the incorporation of a universal pH indicator. Besides the study of the potential use as a visual quality indicator of acid volatiles in wine. In the first step, the production of polystyrene (PS) nanofibers using orange oil as a substitute for toluene was efficient. The low solvent evaporation rate promoted to the nanofibers a residual orange oil content as identified in the infrared (IR) spectrum and thermogravimetric analysis. The presence of residual oil functionalized the nanomaterial with antimicrobial and antifungal action. In addition to promoting a plasticizing action in the obtainment of the fibers, reducing the glass transition temperature and reducing the mean diameter of the fibers, 306 ± 74 nm (orange oil) and 441 ± 110 nm (toluene). At this point, associated with the low solvent evaporation rate. In the second stage, the incorporation of bromothymol blue (BTB) to the polymer solution of PS did not interfere in the obtainment process of the nanofibers by the SBS technique. In addition, there were no differences in the mean fiber diameter with the indicator, 618 ± 277 nm, in relation to the fibers without BTB, 606 ± 242 nm. Visually, the mats presented color differences related to the indicator encapsulation. This ability promoted the identification of the 1703 cm^{-1} band in the IR spectrum, indicating the deprotonation of the material obtained with 0.2 wt.% of the indicator. When submitted to the acidic vapors of the wine, the mats presented a visual modification in the coloration from blue to yellow, showing variation in the colorimetric quadrants in the hue from 300° to 82° , respectively. The nanomaterials obtained from this research presented a contribution of technological innovation, aiming the application in active and intelligent food packaging, respectively.

Keywords: Solution blow spinning. Active packaging. Smart packaging.

LISTA DE FIGURAS

PRIMEIRA PARTE

- Figura 1 – Representação detalhada do sistema de solution blow spinning (SBS) na obtenção de fibras: (A) jato de gás pressurizado; (B) solução polimérica ejetada com o auxílio de uma bomba de ejeção; (C) distância de trabalho para completa evaporação do solvente; e, (D) coletor rotativo (mas pode ser aplicado sobre superfície fixa)19
- Figura 2 – Etapas de formação do jato cônico de uma solução polimérica: (a) ponta da agulha a qual será ejetada a solução polimérica; (b) solução polimérica sendo ejetada (formação da gota); (c) aplicação do gás de arraste (pressão muito baixa); (d) correção da pressão do gás de arraste (início da formação do cone de Taylor); (e) formação do cone de Taylor (condição ideal); (f) aplicação de alta pressão (pressão muito superior a tensão da solução)20
- Figura 3 – Manta de nanofibras de poliestireno obtida pela técnica de solution blow spinning23

SEGUNDA PARTE

ARTIGO 1

- Figure 1 – Evaporation rates of PS solutions with (a) toluene and (b) orange oil.....44
- Figure 2 – Apparent viscosity of PS solution in (a) toluene and (b) orange oil.....46
- Figure 3 – Storage (G') and loss (G'') moduli of PS solutions: (a) toluene and (b) orange oil.....48
- Figure 4 – Radial growth rate for *A. alternata* and *P. expansum* in orange oil by the spread plate method. The deceleration phase may be due the D-limonene and minority compounds of orange oil. Reference diameter = 23 mm51
- Figure 5 – SEM micrographs of PS fibers mats obtained by SBS using (a) toluene and (b) orange oil at different polymer concentrations52
- Figure 6 – FTIR spectra of PS nanofibers spun from (a) toluene and (b) orange oil.....54

Figure 7 – DSC curves of SBS fibers obtained from toluene and orange oil.....	56
Figure 8 – Water CA on pressed PS films and nanofibrous mats SBS from toluene and orange oil.....	57

ARTIGO 2

Figura 1 – Mantas nanofibras de poliestireno contendo diferentes concentrações de azul de bromotimol (0,05, 0,1 e 0,2%, massa seca), obtidas por solution blow spinning (SBS) com tempo de coleta de 30 min à temperatura ambiente e UR ≤ 55%	69
Figura 2 – Imagens de MEV das mantas poliméricas nanofibras obtidas por SBS: (A) NFPS controle; (B) NFPS/BTB-0,2 e (C) diâmetros médios das nanofibras em função da concentração de BTB (média ± desvio padrão; n = 100)	70
Figura 3 – Espectros de FTIR das mantas nanofibras de PS controle (NFPS), PS com BTB (NFPS/BTB) em diferentes concentrações de indicador e BTB puro (A) ampliação do número de onda 1703 cm ⁻¹ (B)	71
Figura 4 – Mantas nanofibras de poliestireno com 0,2% (m/m) de azul de bromotimol obtidas por solution blow spinning (SBS): NFPS/BTB-0,2 (referência) (A) imersa em soluções tampão com pH 2,0 (B), 6,8 (C) e 10,7 (D) após 24 horas, com os respectivos valores do ângulo Hue	74
Figura 5 – Estrutura da molécula de BTB (A) em meio ácido (B) e em meio básico (C). (D) é uma estrutura ressonante da espécie C.....	75
Figura 6 – Espectro de FTIR das mantas de NFPS/BTB-0,2 (referência) antes e após imersão de 24 horas em soluções de pH 2,0, 6,8 e 10,7. As mantas foram secas em dessecador por 48 horas	75
Figura 7 – Migração do BTB a partir da manta referência, NFPS/BTB-0,2, para meio aquoso em diferentes valores de pH: 2,0 (A), 6,8 e 10,7 (B)	76
Figura 8 – Variação de cor (ΔE) das mantas nanofibras NFPS/BTB-0,2 em vapores ácidos produzidos em amostras de vinho dopados com diferentes concentrações de ácidos (0, 1,2, 2,4, 4,8, 7,6 e 10 g.L ⁻¹): ácido acético (A), ácido clorídrico (B) e ácido sulfúrico (C), após 30 minutos de equilíbrio líquido-vapor	78

LISTA DE TABELAS

SEGUNDA PARTE

ARTIGO 1

Table 1 – Chemical composition of orange oil determined by GC-MS	50
Table 2 – Average diameter of non-woven fibers with mean values \pm standard deviation	53
Table 3 – Parameters obtained of TG thermal degradation and DSC from polystyrene powder and PS nanofibers with toluene and orange oil in different concentration	56

ARTIGO 2

Tabela 1 – Diferença total de cor (ΔE) observada entre as nanofibras NFPS/BRB-0,2 submetidas aos meios ácido (pH 2,0), neutro (pH 6,8) e básico (pH 10,7).....	74
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

SUMÁRIO

	PRIMEIRA PARTE	15
1.	INTRODUÇÃO	16
2.	REFERENCIAL TEÓRICO	18
2.1	Solution Blow Spinning (SBS): fundamentos	18
2.2	Aplicações tecnológicas das nanofibras	23
2.3	Embalagens para alimentos	26
2.3.1	Embalagem ativa	27
2.3.2	Embalagem inteligente	29
3.	CONSIDERAÇÕES GERAIS	31
	REFERÊNCIAS	32
	SEGUNDA PARTE – ARTIGOS	36
	ARTIGO 1 – POLYSTYRENE BIOACTIVE NANOFIBERS USING ORANGE OIL AS AN ECOFRIENDLY SOLVENT	37
	ARTIGO 2 – MANTAS NANOFIBROSAS DE POLIESTIRENO INTELIGENTES OBTIDAS POR SOLUTION BLOW SPINNING PARA SENSORIAMENTO DE PH EM VINHO	63
1.	INTRODUÇÃO	64
2.	MATERIAIS E MÉTODOS	66
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
4.	CONCLUSÃO	79
	REFERÊNCIAS	81

PRIMEIRA PARTE

1 INTRODUÇÃO

Com o passar dos séculos, o homem tem criado trajetórias que configuram a evolução da espécie humana quanto às inovações tecnológicas, principalmente no que condiz à produção (solo, irrigação, variedades de espécie, etc.) e manutenção da qualidade dos alimentos (pós-colheita, semi- e/ou industrializado), motivados pelos padrões de qualidade e necessidade da sociedade consumidora moderna.

Nas indústrias de polímeros, por exemplo, a nanotecnologia pode ser utilizada como material de reforço. Por exemplo, aplicado como melhoradores de barreira à gases, resistência mecânica e aumento da flexibilidade. Já em termoplásticos, por exemplo, as nanopartículas podem ser utilizadas como melhoradores de características como resistência ao calor, retardadores de chama, condutor de eletricidade, dentre outras características capazes de melhorar o seu potencial e aplicabilidade.

O potencial revolucionário e tecnológico advindo dos novos segmentos de estudo e pesquisa, como a nanotecnologia, por exemplo, apresenta aplicação em diversas áreas da saúde, têxteis, materiais, tecnologias de informação e comunicação, cosméticos etc. Em vista disso, uma pequena parcela já se encontra no mercado. Segundo estudos, a indústria alimentícia é o setor mais promissor para a nanotecnologia devido às diversas áreas de aplicação e potencialidades: setor de produção, embalagem, transporte e consumo. Além da complexidade na composição dos alimentos e seus processos industriais para manutenção das características *in natura*, como a segurança alimentar.

As indústrias de embalagens são consideradas grandes potenciais na incorporação da nanotecnologia em seus produtos e no desenvolvimento de novos materiais. Neste caso, a incorporação da nanotecnologia busca por melhorar no desempenho mecânico (resistência à tração, deformação e rasgo), barreira (mecânica, térmica, química) e demais características do material, incluindo novas funcionalidades como propriedades bioativas (antioxidante, antibacteriana, antifúngica) e manutenção dos atributos sensoriais do alimento ou produto alimentício, como: cor, sabor, aroma, textura; e qualidade e segurança do alimento.

A associação da nanotecnologia com as embalagens alimentícias visa a inovação tecnológica através do uso das terminologias: ativas e inteligentes. As embalagens ativas apresentam interação com o alimento de forma direta ou indireta. Em contrapartida, as embalagens inteligentes, não interagem com o alimento, mas monitoram seus atributos sensoriais e qualidade através da exposição de informações para o consumidor.

A nanotecnologia pode ser utilizada de muitas formas como: nanocompósitos, nanopartículas, nanoemulsões, nanocristais, nanowhiskers, nanofibras, por exemplo. A técnica de solution blow spinning (SBS) é considerada uma técnica de potencial inovador, devido a diversidade de uso e aplicação devido sua biocompatibilidade com os diversos tipos de polímeros e solventes. Considerada uma técnica de baixo custo de manutenção, além da praticidade para obtenção de nanomateriais como as nanofibras. Tal técnica se fundamenta, principalmente, no uso de soluções poliméricas nas quais pode-se submeter uma força aerodinâmica, sob pressão e taxa de vazão controladas, capazes de evaporar o solvente, promovendo uma força de arraste formadora de material polimérico extensível, as chamadas nanofibras.

Neste estudo, o interesse pelas embalagens alimentícias tem sido a principal motivação para a realização das pesquisas através do uso da nanotecnologia, em especial no uso das nanofibras poliméricas. A técnica *solution blow spinning* (SBS) se apresentou como o aporte de inovação tecnológica na obtenção dos nanomateriais para potencializar o nicho de aplicabilidade. Sendo assim, uma área de interrelação entre alimentos e materiais. Para o estudo e obtenção de materiais para uso em embalagens alimentícias para promoção da extensão da vida útil e/ou manutenção da qualidade dos produtos alimentícios. Dessa forma, o presente estudo foi realizado em duas etapas:

- (I) desenvolver nanomaterial bioativo com potencial aplicação em alimentos como um tipo de embalagem ativa, através da substituição do tolueno por óleo de laranja (solvente verde);
- (II) obter nanofibras com ação halocrômica para meios com diferentes níveis de pH, aquoso ou gás, através da incorporação de indicador universal de pH. Além do estudo do potencial uso como sensor indicador da qualidade visual de voláteis ácidos em vinho.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Solution Blow Spinning (SBS): fundamentos

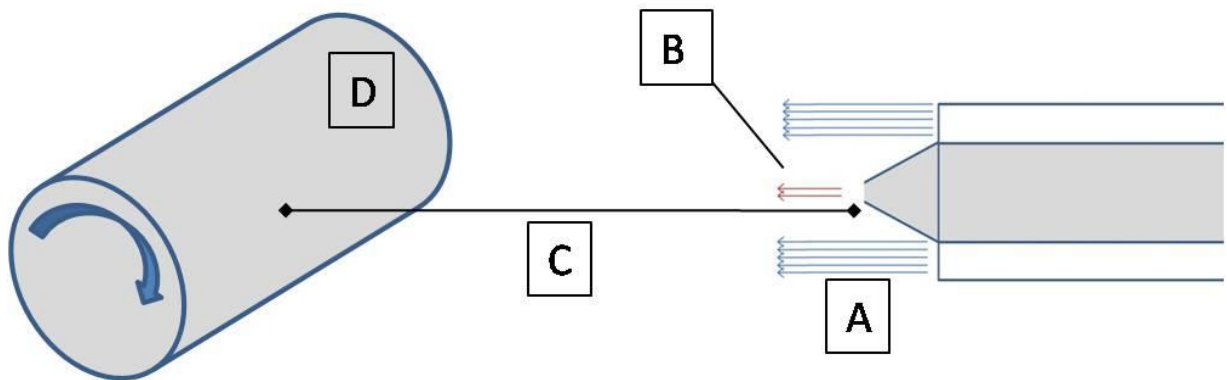
No final do século XIX, a obtenção de fibras sintéticas ocorria através da fiação úmida (*wet spinning*) e fiação a seco (*dry spinning*). Essas técnicas necessitavam de soluções poliméricas com viscosidade definida (MEDEIROS et al., 2009). O princípio para a técnica de *solution blow spinning* (SBS), em tradução livre: fiação por sopro em solução, se deu no início da década de 1950, com Van A. Went, o qual obteve fibras, na ordem de 300 nm, utilizando uma extrusora, auxiliado com jato de ar quente em alta velocidade, o qual promovia o estiramento do polímero fundido e depositava na superfície de um coletor, originando uma manta não tecida capaz de coletar partículas radioativas da atmosfera (ELLISON et al., 2007). Outra técnica que veio a corroborar para o desenvolvimento da técnica SBS foi a eletrofiação (*electrospinning*) que, nos anos 90, muitos pesquisadores apresentaram interesse pela técnica devido à obtenção de materiais submicro- e nanométrico

Na eletrofiação, os principais princípios para obtenção das nanofibras, surgiram através da junção das pesquisas realizadas por John Zeleny, em 1914, o qual avaliou a influência da força elétrica sobre a superfície de líquidos o qual teve sua superfície alterada (ZELENY, 1914); e, em 1964, Sir Geoffrey Taylor observou que fluidos viscosos condutores quando submetidos à força elétrica e diferença de potencial, formam finos jatos ou gotículas, através da formação de um cone chamado cone de Taylor (TAYLOR, 1969).

A técnica *electrospinning* para obtenção de fibras, por exemplo, apresenta um processo complexo devido as influências proporcionadas pelos tipos de materiais, design e parâmetros de operação (DOSHI; RENEKER, 1995; THOMPSON et al., 2007). No processo de *electrospinning*, faz-se necessário que haja modificação na superfície do fluido (tensão superficial) submetida a um campo elétrico (DOSHI; RENEKER, 1995). A superação da tensão superficial na solução polimérica por uma força elétrica repulsiva, associado ao cone de Taylor formado pela solução polimérica carregada, sua trajetória é direcionada e controlada pelo campo elétrico (CASASOLA; THOMAS; GEORGIADOU, 2016; DOSHI; RENEKER, 1995). A distância de trabalho aplicada entre o início da ejeção da solução e o coletor metálico/condutor, o solvente é evaporado no percurso (EFKERE et al., 2018; THOMPSON et al., 2007). Embora seja considerada uma técnica convencional, há desvantagens relacionadas ao elevado custo (obtenção e manutenção) e alto risco associado, tendo em vista o uso de alta voltagem (quilovolts).

Nas últimas décadas, a técnica SBS foi desenvolvida e aprimorada através da junção e adaptações das técnicas e princípios da fiação por sopro de Van A. Went e *electrospinning*, de modo análogo ao proposto por Zeleny e Taylor. A **Figura 1** apresenta a esquematização da técnica SBS para obtenção das nanofibras.

Figura 1 – Representação detalhada do sistema de solution blow spinning (SBS) na obtenção de fibras: (A) jato de gás pressurizado; (B) solução polimérica ejetada com o auxílio de uma bomba de ejeção; (C) distância de trabalho para completa evaporação do solvente; e, (D) coletor rotativo (mas pode ser aplicado sobre superfície fixa).



Fonte: Do autor (2019).

Segundo Medeiros et al. (2009), o processo de obtenção de fibras (sub- ou nanométricas) pela técnica SBS são controladas, principalmente, pelos seguintes parâmetros, como: força aerodinâmica no centro do jato do gás pressurizado (O_2 , N_2 , etc.), podendo estar ou não isento de umidade (**Figura 1A**); viscosidade da solução polimérica através da interação polímero-solvente (**Figura 1B**); e, distância de trabalho (**Figura 1C**).

A formação das fibras ocorre devido à superação das tensões superficiais da solução polimérica, pelas forças de arraste aerodinâmico (MEDEIROS et al., 2009) sob o emaranhamento das cadeias poliméricas, culminando na formação das fibras. Isto também ocorre quanto ao tamanho da cadeia polimérica e sua extensibilidade (DARISTOTLE et al., 2016). Essa correlação entre tamanho de cadeia, grau de emaranhamento e força aerodinâmica é diretamente proporcional, quanto maior for o emaranhamento da cadeia polimérica, maior será a força aerodinâmica aplicada para promover uma maior extensibilidade da fibra sobre o coletor.

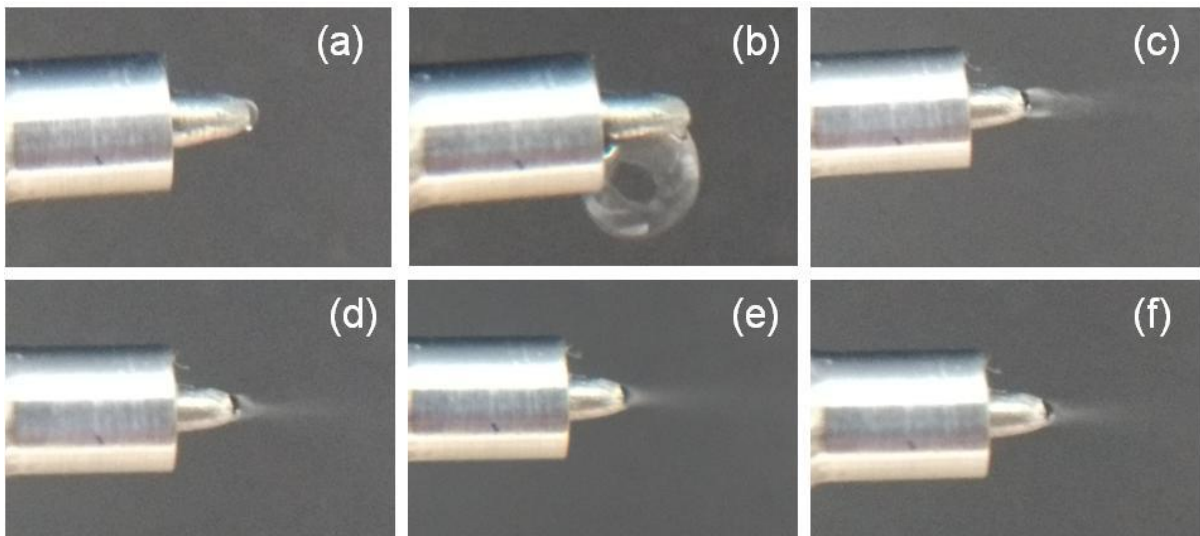
A viscosidade da solução polimérica, ou perfil reológico, é considerada um parâmetro importante de obtenção das nanoestruturas, através do estudo das soluções quanto a interação solvente-polímero. Esta interação é apresentada através dos parâmetros de solubilidade de

Hildebrand-Hansen que podem influenciar diretamente na formação das fibras poliméricas e sua morfologia (AISSOU et al., 2017).

A formação de um fino jato cônico, o qual é lançado sobre a superfície do coletor (fixo ou rotativo) (**Figura 1D**) que, auxiliado pela distância de trabalho aplicada, ocorre a máxima ou completa evaporação do solvente. No final do percurso, ocorre a coleta apenas do material seco. Diferentemente da técnica *electrospinning*, o SBS não necessita de uma superfície condutora elétrica, sendo uma vantagem de aplicação da técnica as diversas áreas do conhecimento técnico-científico.

A **Figura 2** demonstra o passo-a-passo de formação do jato polimérico para formação da fibra, associando os parâmetros de vazão da solução polimérica, força aerodinâmica (pressão) e distância de trabalho para coleta do material sobre o coletor.

Figura 2 – Etapas de formação do jato cônico de uma solução polimérica: (a) ponta da agulha a qual será ejetada a solução polimérica; (b) solução polimérica sendo ejetada (formação da gota); (c) aplicação do gás de arraste (pressão muito baixa); (d) correção da pressão do gás de arraste (início da formação do cone de Taylor); (e) formação do cone de Taylor (condição ideal); (f) aplicação de alta pressão (pressão muito superior a tensão da solução).



Fonte: Do autor (2019).

A técnica do SBS apresenta vantagens em relação à *electrospinning*. Segundo a literatura, o SBS é uma técnica de baixo custo através da substituição das forças elétricas pela força aerodinâmica do gás pressurizado; apresenta rápida e alta produtividade de nanomaterial devido à possibilidade de aumento na taxa de ejeção da solução polimérica ($\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ou $\mu\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$).

¹ para mL.min⁻¹ ou mL.h⁻¹) e uso de maior diversidade de solventes (MEDEIROS et al., 2009, 2014). Além disso, permite a deposição das nanofibras sobre qualquer tipo de superfície e material, enquanto a técnica *electrospinning* necessita, obrigatoriamente, de um coletor/superfície que conduza eletricidade e solventes que possam interagir com o processo através da constante dielétrica (DARISTOTLE et al., 2016; MEDEIROS et al., 2009, 2014; OLIVEIRA et al., 2011). Parize et al. (2016a) obtiveram diferenças na morfologia, quanto ao diâmetro, das fibras de poli(ácido lático) (PLA) obtidas por SBS, utilizando diferentes solventes: clorofórmio (260 a 970 nm), dimetilcarbonato – DMC – (240 a 650 nm) e hexafluoropropeno – HFP – (220 a 470 nm).

Daristotle et al. (2016) e Oliveira et al. (2011) observaram que existem três parâmetros considerados determinantes no processo de obtenção das fibras através da técnica do SBS: (I) parâmetro reológico da solução polimérica (por exemplo, viscosidade/concentração); (II) vazão da solução polimérica; e, (III) pressão de arraste (pressão do gás pressurizado). Associado a esses parâmetros, a massa molecular do polímero é, também, considerada um importante fator de influência no processo de obtenção das fibras (DARISTOTLE et al., 2016). Tais parâmetros influenciam na morfologia das fibras (por exemplo, diâmetro médio), em conjunto ao aumento da concentração da solução polimérica (MEDEIROS et al., 2009; SILVA; OLIVEIRA; MEDEIROS, 2015a).

O parâmetro da viscosidade (ou concentração) da solução polimérica é considerado o mais importante e de maior influência na determinação da morfologia das fibras. Quando a *viscosidade* é baixa ocorre formação de poucas fibras, fibras mais finas e muitos “*beads*”, mas com o aumento da viscosidade, aumenta-se a produtividade e a espessura das fibras e os “*beads*” são reduzidos e incorporados às fibras devido às forças de tensão superficial superiores (OLIVEIRA et al., 2011; PARIZE et al., 2016b). Os “*beads*” são consideradas modificações na morfologia linear e uniforme das fibras, com modificações fusiformes em formato de contas, promovendo heterogeneidade nos diâmetros das fibras (SILVA; OLIVEIRA; MEDEIROS, 2015b).

Outro fator que pode vir a influenciar no diâmetro das fibras é a vazão da solução polimérica (taxa de ejeção da solução ou taxa de alimentação), mas esses valores sofrem alterações de acordo com o tipo de interação polímero-solvente durante o preparo das soluções (OLIVEIRA et al., 2011). Segundo pesquisas, em taxas de alimentação mais altas, podem vir a provocar interrupção no fluxo contínuo. Enquanto as baixas taxas podem promover a instabilidade do jato (OLIVEIRA et al., 2011; PARIZE et al., 2016b). Parize et al. (2016b) observaram que valores muito baixos da taxa de alimentação da solução polimérica, promovem

o corte no fluxo de alimentação (obstrução da agulha), assim como vazões muito altas, geram a formação de gotículas (“*droplet*”) no coletor.

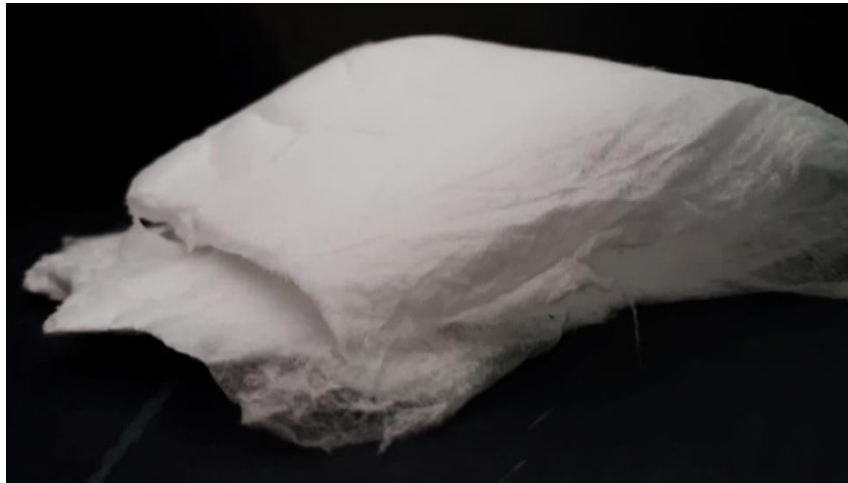
A variação da pressão do gás de arraste pode influenciar no diâmetro da fibra (OLIVEIRA et al., 2011). Esses autores demonstram que em pressões reduzidas o diâmetro das fibras aumenta, mas o fluxo de alimentação é interrompido. No entanto, quando esta pressão é alta, ocorre uma redução no diâmetro das fibras e o aumento da taxa de evaporação do solvente. Segundo Parize et al. (2016b), em seus experimentos foram observados que pressões muito baixas não promoviam uma força motriz que superasse a tensão superficial da solução polimérica, ocasionando em falhas na formação das fibras.

De modo geral, não é possível realizar uma análise individualizada dos parâmetros citados acima, pressão do gás de arraste e a taxa de alimentação da solução polimérica. Tais parâmetros são estudados conjuntamente, pois se completam. Além disso, dependem diretamente da concentração da solução polimérica, ou seja, das propriedades reológicas da solução poliméricas e demais parâmetros do processo mencionados (**Figura 1**).

Infelizmente, a técnica SBS pode ser influenciada por fatores ambientais como umidade relativa, temperatura ambiente, pluviosidade, ambiente de fiação como a turbulência do gás pressurizado dentro do ambiente de fiação, caso seja um ambiente de área restrita. Tais fatores podem ser considerados desvantagens da técnica por não poderem ser facilmente controlados.

As nanofibras obtidos por SBS (**Figura 3**) representam um novo campo de estudo a ser explorado quanto às aplicações, principalmente na área alimentícia. A biocompatibilidade dos materiais poliméricos e biopoliméricos é considerada um fator importante, quanto aos níveis de interação material-alimento, seja de forma direta ou indireta. Além disso, as propriedades mecânicas e de barreiras são fatores primordiais associado à qualidade das embalagens de uso alimentício, para promoção e manutenção da qualidade.

Figura 3 – Manta de nanofibras de poliestireno obtida pela técnica de solution blow spinning.



Fonte: Do autor (2019).

2.2 Aplicações tecnológicas das nanofibras

A nanotecnologia tem sido considerada uma área de constante crescimento em pesquisa e desenvolvimento de novos materiais nanoestruturados ou nanomateriais. Os nanomateriais tem apresentado grande potencial de aplicação em diversas áreas, como: alimentos (YU et al., 2018), biomedicina (HAQUE et al., 2017), construção civil (AZEVEDO; GLEIZE, 2018), cosméticos (BARBIEUX; PADULA, 2018) e agronegócio (SCOTT; CHEN; CUI, 2018). A definição clássica para nanomateriais consiste em uma ou mais dimensões do material esteja em escala nanométrica, ou seja, um ou mais dimensões externas esteja entre 1-100 nm (POTOČNIK, 2011), mas esta definição pode ser adaptada de acordo com a organização, agência e comitês para a qual se destina o produto (RAUCHER et al., 2014). Segundo pesquisadores, os nanomateriais podem ser classificados além da variação na nanoescala, mas no número de dimensões relacionadas aos elementos estruturais do nanomaterial em zero-dimensional (0D): nanopartículas e nanodispersões; unidimensional (1D): nanofibras e nanotubos; bidimensional (2D): filmes e revestimentos com espessura nanométrica; e, tridimensional (3D): formação de interfaces entre as demais dimensões (CERQUEIRA; VICENTE; PASTRANA, 2018).

As mantas nanoestruturadas, podem ser obtidas pelas mais diversas técnicas de fiação, como: *electrospinning* (DOSHI; RENEKER, 1995), *solution blow spinning* (MEDEIROS et al., 2009), *airbrush spray* (SRINIVASAN et al., 2011), *bubble-electrospinning* (CHEN et al., 2014), *rotary jet spinning* (GONZALEZ et al., 2017) as quais vem sendo estudadas devido suas

potenciais aplicações em diversas áreas como têxtil, eletrônicos, membranas hidrofóbicas e filtrantes (nanofiltração e osmose inversa), biossensores e embalagens para alimentos e suporte para a engenharia de tecidos dentre outras áreas (DARISTOTLE et al., 2016).

A técnica *electrospinning* é considerada convencional e uma das mais utilizadas por diversos grupos de pesquisa para produção de nanofibras. A obtenção de nanofibras ocorre através da diferença de potencial entre a solução polimérica ejetada e o coletor (material condutor elétrico) (DOSHI; RENEKER, 1995; EFKERE et al., 2018). As soluções devem apresentar características dielétricas a fim de promover um aumento da mobilidade das cargas na solução de eletrofição, favorecendo o fluxo do material em direção ao coletor (COSTA et al., 2012). Vários grupos de pesquisa avaliam o potencial tecnológico de aplicação das nanofibras eletrofiadas como nanomateriais funcionais. Por exemplo, as nanofibras eletrofiadas podem monitorar a variação de condutividade e constante dielétricas durante o processo de sorção de determinados analitos (COSTA et al., 2012).

Kendouli et al. (2014) obtiveram nanofibras à base de acetato de celulose, utilizando a eletrofição com N,N-dimetilformamida (DMF) incorporadas com nanopartículas de prata (Ag). Utilizaram um potencial de 25 kV em uma distância de trabalho de 20 cm. Esses autores indicam potencial aplicação do nanomaterial como agente filtrante e em eletroquímica.

Na área da engenharia de tecidos, várias pesquisas têm sido desenvolvidas a fim de avaliar a biocompatibilidade do nanomaterial junto de sistemas orgânicos. Cooper, Bhattarai e Zhang (2011) desenvolveram nanofibras alinhadas de quitosana (7% m/v em ácido trifluoroacético – THF) e policaprolactona (PCL) (12% m/v em 2,2,2-trifluoroetanol – TFE), utilizando 22 kV à uma distância de 20 cm, sobre uma superfície horizontal (-25°). O material obtido apresentou um potencial regenerativo e de proliferação de células nervosas.

Outros grupos de pesquisas na área biomédica, vem desenvolvendo materiais biocompatíveis nanoestruturados para aplicação “*in vivo*”, especificamente, nas áreas dérmicas humanas com inflamações (XUE et al., 2014). Blendas de PCL/gelatina incorporada com metronidazol (30% m/m) (XUE et al., 2014) e potencial ação regenerativa da pele de ratos, utilizando a *electrospinning* através da técnica de “*core-shell*”, utilizando uma taxa de ejeção de 1 mL.h⁻¹, sobre uma distância de 20 cm e uma otimização de alta voltagem de 8-12 kV, obtendo fibras com diâmetros entre 430 a 1100 nm.

Poornima e Korrapati (2017), através da técnica *electrospinning*, obtiveram fibras “*core-shell*” de quitosana/PCL com incorporação de reveratrol e ácido ferúlico, em diferentes concentrações. As soluções “*core*” (2% m/v de quitosana em 90% de ácido acético) e “*shell*” (15% m/v de PCL em diclorometano:etanol – 1:1), forma eletrofiadas com parâmetros fixos de

0,2 mL.h⁻¹ e 0,4 mL.h⁻¹, respectivamente, com um potencial elétrico de 25 kV e distância do coletor de 10-12 cm.

Com o avanço da tecnologia na área da inovação de nanomateriais, novas técnicas vêm se destacando quanto à reprodutibilidade, versatilidade quanto ao uso de material polimérico e diferentes solventes, além do baixo custo e produção em grande escala em relação à técnica de *electrospinning* (TUTAK et al., 2013).

Segundo estudos, mantas nanofibrosas, produzidas por *airbrush spray* (denominação similar a técnica SBS, a qual utiliza os mesmos princípios), tem apresentado alta reprodutibilidade, além de interações no crescimento de células humanas. Tutak et al. (2013) avaliaram o crescimento de células do estroma, em mantas de nanofibras de diferentes polímeros obtidas por *airbrush* sob os seguintes parâmetros fixos: 241 kPa a 20 cm de distância, e solventes: (i) 8% (m/v) de PS, 0,61 mL.min⁻¹; 15% (m/v) de poly(desaminotyrosyl-tyrosine ethyl ester carbonate), pDTEc, 0,31 mL.min⁻¹; 6% de poli(DL-ácido lático), PDLLA, 1,15 mL.min⁻¹; e, 4% (m/v) de PCL, 0,82 mL.min⁻¹. Os autores obtiveram os seguintes diâmetros médios: 1.949 nm, 677 nm, 125 nm, 231 nm, respectivamente; e, observaram crescimento celular nas mantas de nanofibras a partir do 17º dia.

Bonan et al. (2015) conseguiram encapsular óleo de copaíba em nanofibras obtidas através da blenda de PVP/PLA (0-20% m/m de polivinil pirrolidona em 12% (m/v) de poliácido lático em clorofórmio:acetona – 3:1) pela técnica do SBS. Os autores utilizaram uma vazão polimérica de 120 µL.min⁻¹, sob pressão de 2,4 kPa e uma distância de trabalho de 200 mm. A manta obtida apresentou diversidade no diâmetro das fibras (891 a 1254 nm) e atividade antimicrobiana para microrganismo Gram positivo (*Staphylococcus aureus*). Os autores sugerem que a manta de fibras de PVP/PLA por SBS tem um uso em potencial para aplicações biomédicas.

Paschoali et al. (2017) através do SBS desenvolveram nanofibras da blenda de PLA/PEG mantendo em 12% (m/v), aplicando uma vazão de 7,2 mL.h⁻¹, sob pressão de 2,4 kPa a uma distância de 18 cm, temperatura de 21 °C e 35% UR. Os autores obtiveram fibras com diferentes diâmetros (diâmetro médio de 400 nm) e observaram a fixação e mobilidade das células dendrítica sobre as fibras, comprovando a biocompatibilidade entre as células e os biomateriais.

Silva et al. (2019) sintetizaram fibras ocas 1D de MFe₂O₄ pela técnica SBS para Foi utilizado uma pressão de 0,4 MPa, taxa de ejeção de 3 mL.h⁻¹ e uma distância de trabalho de 60 cm. Os autores obtiveram fibras na faixa de 200-257 nm, com superfície tubular rugosa, com

potencial aplicação como eletrocalisadores de metais de transição para reação de evolução de oxigênio (OER), apresentando baixo custo de obtenção.

Deneff e Walton (2019) obtiveram compósitos de fibras portadoras de MOF (estruturas metais-orgânicas), utilizando a técnica SBS, com distância fixa de 35 cm e variação na concentração do PS de 10 a 20% (m/v), pressão do gás de 10 a 30 Psi e taxa de ejeção, 30 a 120 mL.h⁻¹. Os autores obtiveram diâmetros médios de 590 a 2510 nm. Além disso, observaram que a concentração da solução polimérica foi considerada o parâmetro mais crítico na obtenção de diferentes diâmetros médios.

Tan et al. (2019), através da técnica SBS obtiveram membranas nanofibras de diacetato de celulose (CDA), poli(acrilonitrila) (PAN) e poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF), para aplicação em máscaras de filtros multicamadas. Os autores não apresentaram os parâmetros utilizados da técnica, mas concluíram que a membrana de PAN apresentou maior desempenho de filtração, com um fator de qualidade de 0,052 Pa⁻¹ e permeabilidade ao ar aceitável. Além disso, os autores apresentam a técnica SBS como inovação tecnológica, com potencial de projeção e construção de materiais permeáveis, membranas para áreas diversas.

As nanofibras poliméricas, independente da técnica utilizada, são bastante estudadas na área de engenharia de tecido. Ao que tange à aplicação em alimentos, não foram encontradas pesquisas de aplicação direta sobre o alimento e suas avaliações de interação direta ou indireta na extensão da vida útil do produto.

Atualmente não há relatos na literatura quanto ao uso de nanofibras nas áreas alimentícias, seja de forma direta com o alimento ou, indireta associado as embalagens alimentícias. Dessa forma, esta pesquisa visa promover o aumento do nicho de aplicação das nanofibras poliméricas no setor alimentício.

2.3 Embalagem para alimentos

As embalagens são apresentadas como um suporte para o armazenamento, proteção. Estas são consideradas funções primárias. Além disso, as embalagens são responsáveis pelas vendas do produto, através da apresentação e *layout* do produto no local ao qual foi acondicionado para a procura do consumidor final. Segundo a literatura, proteger o alimento representa a principal função das embalagens, no que diz respeito à manutenção da qualidade do produto armazenado (REALINI; MARCOS, 2014; YAM; LEE, 1995).

O sistema das embalagens visa a formação de barreiras aos agentes externos (ambientais). Esse busca por minimizar as alterações do produto armazenado na ordem química,

física (sensorial), bioquímicas e biológica, além de promover estabilidade na vida útil no alimento (AZEREDO; FARIA; AZEREDO, 2000; LEE; RAHMAN, 2014).

A estabilidade do alimento na ordem sensorial e nutricional é a maior preocupação dos pesquisadores. O processo de interação dos materiais da embalagem com o produto embalado não é considerado seguro, a não ser quando for objetivado tal interação. Neste caso, surgem as embalagens inovadoras: ativa e inteligente. Através da incorporação de substâncias bioativas e/ou componentes que promovam o aumento das funcionalidades das embalagens. Existem diferentes tipos de embalagens, em diferentes formatos, com comportamentos distintos em relação a essa interação com os alimentos, por exemplo: vidro, metálica, polimérica, celulósica e composta (AZEREDO, 2012).

Os avanços tecnológicos vêm promovendo atualizações nos conceitos para embalagem alimentícia. Tais avanços A tendência desses avanços para as embalagens de alimentos é, principalmente, torná-las funcionais ao que concerne à incorporação de novas tecnologias, promovendo a ampliação das funções primárias. Ou seja, a inserção de novas propriedades como a interação segura e proposital da embalagem com o alimento (embalagem ativa) e, a interação direta com o consumidor, através da exposição de informações importantes quanto a qualidade e manutenção da qualidade do produto embalado (embalagem inteligente) (REALINI; MARCOS, 2014).

2.3.1 Embalagens ativas

As embalagens ativas são definidas como sendo um avanço nas propriedades das embalagens tradicionais, devido interações com o alimento (RESTUCCIA et al., 2010). Ou seja, além das características passivas das embalagens tradicionais, as embalagens são consideradas ativas quando interagem com o alimento acondicionado, absorvendo ou controlando gases, retendo ou liberando compostos que controlem a qualidade e/ou promovam a extensão da vida útil do alimento, aumentando assim a estabilidade (CERQUEIRA; VICENTE; PASTRANA, 2018; RESTUCCIA et al., 2010).

Os sistemas de embalagens ativas vêm sendo estudado e apresentado na literatura há algumas décadas. Tais sistemas buscam por avançar no conceito de embalagem passiva, incrementando a importância da interação da embalagem à proteção de alimentos e bebidas durante a distribuição e estocagem dos produtos (AZEREDO; FARIA; AZEREDO, 2000; BAI et al., 2019; REALINI; MARCOS, 2014; YAM; LEE, 1995).

O desenvolvimento das propriedades ativas das embalagens está associado à incorporação de substâncias ou materiais (bio)ativos às embalagens ou uso de sachês ao sistema. Dessa forma, as condições de acondicionamento do alimento são alteradas e as propriedades de permeação e/ou concentração dos gases no “*headspace*” (espaço entre o alimento e a embalagem) (LEE; RAHMAN, 2014). Preservar a qualidade e prolongar a vida útil (“*shelf life*”) do produto, promovendo uma maior segurança alimentar e manutenção das qualidades sensoriais do produto são vistos como objetivos para obtenção de produtos com características próximas às “*in natura*” (AZEREDO; FARIA; AZEREDO, 2000; LEE; RAHMAN, 2014).

Realini e Marcos (2014) apresentam exemplos de embalagens ativas que exemplificam o conceito descrito: absorvedores de umidade, ação antimicrobiana e antioxidante, emissor de gás carbônico dentre outros diferentes tipos de embalagens ativas funcionais.

A aplicação de diferentes concentrações de gases (O₂, CO₂ e N₂) ou mesmo a retirada destes, através da modificação da atmosfera interna da embalagem, correspondeu ao primeiro passo para a pesquisa das embalagens ativas (AZEREDO; FARIA; AZEREDO, 2000; YAM; LEE, 1995).

A modificação da atmosfera interna da embalagem promove a inibição do crescimento microbiano durante a etapa de armazenamento de alimentos considerados perecíveis. Suppakul et al. (2016) conseguiram estender a vida útil de “fios de ovos” por até 14 dias, através da modificação da atmosfera (60% CO₂ + 40% N₂). Os autores conseguiram manter a qualidade sensorial e a segurança do produto final por 14 dias.

A incorporação de substâncias naturais como lipídios, óleos essenciais e óleos resinosos (ou vegetais), na incorporação de bioatividade (antimicrobiano, antioxidantes) nas embalagens para alimentos, vem sendo estudado no meio acadêmico-científico, principalmente na elaboração de filmes e revestimentos (AZEREDO, 2012; ROMERO et al., 2016).

Siripatrawan e Vitchayakitti (2016) observaram que a incorporação de própolis em filmes de quitosana promoveu aumento nas propriedades mecânicas (tensão e deformação) do material, redução da permeabilidade ao vapor de água e alta barreira ao oxigênio. Além disso, apresentou resultados satisfatórios no potencial antioxidante e ação antimicrobiana para *Staphylococcus aureus*.

Em outro âmbito, Romero et al. (2016) avaliaram o potencial antifúngico da natamicina (do grupo macrolídeo polieno, produzido naturalmente pelas *Streptomyces natalensis* e espécies relacionadas, durante processo fermentativo) em filmes aplicados em queijos. Os autores

observaram um aumento na barreira ao vapor de água e na resistência à punctura do material. Estes, por sua vez, evidenciaram ação antimicrobiana sob *Candida albicans* e *Aspergillus niger*.

Munteanu et al. (2014), obtiveram nanofibras de PLA/Ag/vitamina E (10%, m/v) na forma de manta não-tecido, e observaram ação antioxidante e antimicrobiana. Este material, obtido através da técnica de *electrospinning* (DP = 15 kV), taxa de alimentação de 16,7 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ a 10 cm de distância do coletor, apresentou ação bioativa antimicrobiana para *Escherichia coli*, *Listeria monocytogenes*, *Salmonella Typhymurium* e, 94% de ação antioxidante. Qualitativamente, ao colocar a manta nanofibrosa sob maçãs minimamente processadas, pode-se observar um retardo oxidativo promovido pela enzima polifenol oxidase (PPhO) por um período de 10 dias.

2.3.2 Embalagens inteligentes

As embalagens inteligentes podem ser consideradas como parte das embalagens ativas, mas diferem quanto a não interação com o alimento (BIJI et al., 2015). Este tipo de embalagem, promove indicações visuais de qualidade, desintegração e contaminação do produto, através do monitoramento visual quanto a segurança do alimento, orientando, assim, o consumidor para uma tomada de decisão adequada (BIJI et al., 2015; LEE; RAHMAN, 2014).

As indústrias de alimentos, veem os sistemas de embalagem inteligente como um auxiliador no monitoramento e indicação da qualidade dos alimentos, nos quais são aplicados os sistemas HACCP (Análise de Perigos e Pontos Críticos de Controle) e Análise de Qualidade e Pontos Críticos de Controle (QACCP), utilizados para detectar alimentos inseguros, potenciais riscos de segurança e saúde e promover estratégias para redução e/ou eliminação de suas ocorrências (BIJI et al., 2015).

Os sistemas das embalagens inteligentes incluem os indicadores (tempo e temperatura, integridade do alimento e frescor); códigos de barras e etiquetas de identificação por radiofrequência (RFID); sensores (biossensores, sensores de gás baseados em fluorescência, químicos), etc. (LEE; RAHMAN, 2014; REALINI; MARCOS, 2014; RESTUCCIA et al., 2010).

Segundo a literatura, os sensores podem ser definidos como um dispositivo utilizado para detectar, qualificar e/ou quantificar componentes químicos (partículas, gases) específicos ou não (BIJI et al., 2015). Os nanomateriais (nanopartículas, nanofibras, nanotubos, nanocristais, etc.) são aplicados em sensores químicos devido suas excelentes propriedades elétricas e mecânicas (sensores eletroquímicos), associado a grande área superficial e alta

porosidade (DING et al., 2010; VANDERROOST et al., 2014). O desenvolvimento de nanossensores tem apresentado uma crescente demanda na pesquisa devido sua característica ultrasensível, em áreas como ambiental, inspeção e diagnósticos de alimentos e medicamentos, dentre outras áreas (DING et al., 2010).

Agarwal et al. (2012), incorporaram diferentes combinações de indicadores universais de pH: vermelho de metila, verde de bromocresol, azul de bromotimol, vermelho de fenol e fenolftaleína. Para formação das nanofibras eletrofiadas de Nylon-6 (19% m/m em ácido fórmico) foi utilizado 25 kV a 10 cm de distância (agulha-coletor). Os autores obtiveram um diâmetro médio das nanofibras de 40-50 nm e não observaram modificação na morfologia das nanofibras ou alterações no potencial halocrômico nas nanofibras indicadoras.

Khattab et al. (2017), desenvolveram uma manta nanofibrosa com potencial halocrômico reversível, formada por poliacrilonitrila (PAN , 0,1 a 5% m/v) dissolvido em DMF e acidificado com ácido acético glacial até pH 6; e triclanofurano-hidrazona (TCF-H) através da técnica de SBS. As nanofibras foram obtidas com ar pressurizado a 0,5 bar, 60 cm de distância (agulha-coletor) sob vazão constante de 8 mL/h. A manta nanofibrosa apresentou alta sensibilidade as modificações do pH do meio (vapor ou aquoso). Os autores propuseram o uso do sensor halocrômico nanofibroso de PAN-TCH-H para detecção de aminas e amônia.

As inovações tecnológicas aplicadas às embalagens de alimentos surgem como resposta aos desafios impostos pela sociedade moderna devido às necessidades por alimentos de qualidade (sensorial e nutricional) e seguros (REALINI; MARCOS, 2014). Nesse contexto, a nanotecnologia tem sido utilizada para incorporar propriedades ativas aos sistemas de embalagens (AZEREDO, 2012).

3 CONSIDERAÇÕES GERAIS

De maneira geral, a pesquisa se mostrou de grande contribuição para o meio acadêmico-científico quanto aos aspectos de inovação tecnológica. As etapas para o alcance do objetivo proposto foram instauradas de forma eficaz, apresentando o grande potencial das mantas nanofibras poliméricas como inovações tecnológicas para a área de embalagens alimentícias.

A técnica de *solution blow spinning* (SBS) é considerada uma nova tecnologia com potencial inovador. A técnica apresenta vantagens em relação a técnica convencional de *electrospinning*, como o baixo custo de produção, a elevada produtividade de material em contrapartida ao pouco tempo de produção, os baixos riscos de acidente na manipulação do equipamento. Além da versatilidade quanto ao uso de polímeros, solventes e aplicação sobre superfícies diversas. No entanto, o SBS apresenta ainda algumas barreiras a serem superadas, como o não controle das condições ambientais (umidade relativa, temperatura, pluviosidade, etc.) que podem afetar o processo de obtenção dos nanomateriais.

No entanto, mais pesquisas são necessárias sobre a utilização das nanofibras obtidas por SBS na área de alimentos, a fim de comprovar a viabilidade e promover o aumento no nicho de aplicação desses materiais, como no uso em embalagem ativa e inteligente.

Os resultados obtidos nesta pesquisa servirão de conhecimento inicial e inspiração para pesquisas futuras. Na literatura de não há relatos de aplicação da nanotecnologia em alimentos, ao que se refere às nanofibras por *solution blow spinning*, aplicadas na área de alimentos, seja direta ou indiretamente. Além disso, não se conhece no mercado atual materiais comerciais que utilizem as nanofibras para alimentos, seja na forma direta ou indireta.

REFERÊNCIAS

- AGARWAL, A. et al. Development of universal pH sensing electrospun nanofibers. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 161, n. 1, p. 1097–1101, 3 jan. 2012.
- AISSOU, M. et al. Limonene as an agro-chemical building block for the synthesis and extraction of bioactive compounds. **Comptes Rendus Chimie**, v. 20, n. 4, p. 346–358, 1 abr. 2017.
- AZEREDO, H. M. C. DE; FARIA, J. DE A. F.; AZEREDO, A. M. C. DE. Active packaging for foods. **Food Science and Technology (Campinas)**, v. 20, n. 3, p. 337–341, dez. 2000.
- AZEREDO, H. M. C. **Fundamentos de estabilidade de alimentos**. 2. ed. [s.l.] Embrapa, 2012.
- AZEVEDO, N. H. DE; GLEIZE, P. J. P. Effect of silicon carbide nanowhiskers on hydration and mechanical properties of a Portland cement paste. **Construction and Building Materials**, v. 169, p. 388–395, 30 abr. 2018.
- BAI, R. et al. Development and characterization of antioxidant active packaging and intelligent Al³⁺-sensing films based on carboxymethyl chitosan and quercetin. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 126, p. 1074–1084, 1 abr. 2019.
- BARBIEUX, D.; PADULA, A. D. Paths and Challenges of New Technologies: The Case of Nanotechnology-Based Cosmetics Development in Brazil. **Administrative Sciences**, v. 8, n. 2, p. 16, 11 maio 2018.
- BIJI, K. B. et al. Smart packaging systems for food applications: a review. **Journal of Food Science and Technology**, v. 52, n. 10, p. 6125–6135, out. 2015.
- BONAN, R. F. et al. In vitro antimicrobial activity of solution blow spun poly(lactic acid)/polyvinylpyrrolidone nanofibers loaded with Copaiba (*Copaifera* sp.) oil. **Materials Science and Engineering: C**, v. 48, p. 372–377, 1 mar. 2015.
- CASASOLA, R.; THOMAS, N. L.; GEORGIADOU, S. Electrospinning of poly(lactic acid): Theoretical approach for the solvent selection to produce defect-free nanofibers. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 54, n. 15, p. 1483–1498, 24 mar. 2016.
- CERQUEIRA, M. A.; VICENTE, A. A.; PASTRANA, L. M. Nanotechnology in Food Packaging: Opportunities and Challenges. In: CERQUEIRA, M. Â. P. R. et al. (Eds.). **Nanomaterials for Food Packaging**. Micro and Nano Technologies. [s.l.] Elsevier, 2018. p. 1–11.
- CHEN, R.-X. et al. Mini-review on Bubbfil spinning process for mass-production of nanofibers. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 19, n. 4, p. 325–343, dez. 2014.
- COOPER, A.; BHATTARAI, N.; ZHANG, M. Fabrication and cellular compatibility of aligned chitosan–PCL fibers for nerve tissue regeneration. **Carbohydrate Polymers**, v. 85, n. 1, p. 149–156, 22 abr. 2011.

COSTA, R. G. F. et al. Electrospinning of polymers in solution: part II: applications and perspectives. **Polímeros**, v. 22, n. 2, p. 178–185, 2012.

DARISTOTLE, J. L. et al. A Review of the Fundamental Principles and Applications of Solution Blow Spinning. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 8, n. 51, p. 34951–34963, 28 dez. 2016.

DENEFF, J. I.; WALTON, K. S. Production of metal-organic framework-bearing polystyrene fibers by solution blow spinning. **Chemical Engineering Science**, v. 203, p. 220–227, 10 ago. 2019.

DING, B. et al. Electrospun nanomaterials for ultrasensitive sensors. **Materials Today**, v. 13, n. 11, p. 16–27, 1 nov. 2010.

DOSHI, J.; RENEKER, D. H. Electrospinning process and applications of electrospun fibers. **Journal of Electrostatics**, Selected papers from the special technical session “Electrostatics in Polymer Processing and Charge Monitoring”, 1993 IEEE Industry Applications Society Meeting. v. 35, n. 2, p. 151–160, 1 ago. 1995.

EFKERE, H. I. et al. The effect of thickness on the optical, structural and electrical properties of ZnO thin film deposited on n-type Si. **Journal of Molecular Structure**, v. 1165, p. 376–380, 5 ago. 2018.

ELLISON, C. J. et al. Melt blown nanofibers: Fiber diameter distributions and onset of fiber breakup. **Polymer**, v. 48, n. 11, p. 3306–3316, 21 maio 2007.

GONZALEZ, G. M. et al. Production of Synthetic, Para-Aramid and Biopolymer Nanofibers by Immersion Rotary Jet-Spinning. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 302, n. 1, p. n/a-n/a, 1 jan. 2017.

HAQUE, F. et al. RNA versatility, flexibility, and thermostability for practice in RNA nanotechnology and biomedical applications. **Wiley Interdisciplinary Reviews: RNA**, v. 9, n. 1, p. e1452, 3 nov. 2017.

KENDOULI, S. et al. Modification of cellulose acetate nanofibers with PVP/Ag addition. **Materials Science in Semiconductor Processing**, International Semiconductor Science and Technology Conference, ISSTC-2014. v. 28, p. 13–19, dez. 2014.

KHATTAB, T. A. et al. Fabrication of PAN-TCF-hydrazone nanofibers by solution blowing spinning technique: Naked-eye colorimetric sensor. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 3, p. 2515–2523, 1 jun. 2017.

LEE, S. J.; RAHMAN, A. T. M. M. Chapter 8 - Intelligent Packaging for Food Products. In: HAN, J. H. (Ed.). **Innovations in Food Packaging (Second Edition)**. Food Science and Technology. San Diego: Academic Press, 2014. p. 171–209.

MEDEIROS, E. S. et al. Solution blow spinning: A new method to produce micro- and nanofibers from polymer solutions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 113, n. 4, p. 2322–2330, 15 ago. 2009.

MEDEIROS, E. S. et al. **Solution blow spinning** United States Patent, fev. 2014.

MUNTEANU, B. S. et al. Polylactic acid (PLA)/Silver-NP/VitaminE bionanocomposite electrospun nanofibers with antibacterial and antioxidant activity. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 16, n. 10, p. 2643, 1 out. 2014.

OLIVEIRA, J. E. et al. Nano and submicrometric fibers of poly(D,L-lactide) obtained by solution blow spinning: Process and solution variables. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 122, n. 5, p. 3396–3405, 5 dez. 2011.

PARIZE, D. D. DA S. et al. Poly(lactic acid) fibers obtained by solution blow spinning: effect of a greener solvent on the fiber diameter. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 18, p. 1–10, Maio 2016a.

PARIZE, D. D. DA S. et al. Solution blow spinning: parameters optimization and effects on the properties of nanofibers from poly(lactic acid)/dimethyl carbonate solutions. **Journal of Materials Science**, v. 51, n. 9, p. 4627–4638, 3 fev. 2016b.

PASCHOALIN, R. T. et al. Solution blow spinning fibres: New immunologically inert substrates for the analysis of cell adhesion and motility. **Acta Biomaterialia**, v. 51, p. 161–174, 15 mar. 2017.

POORNIMA, B.; KORRAPATI, P. S. Fabrication of chitosan-polycaprolactone composite nanofibrous scaffold for simultaneous delivery of ferulic acid and resveratrol. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 1741–1749, 10 fev. 2017.

POTOČNIK, J. (2011/696/EU). Commission Recommendation of 18 October 2011 on the definition of nanomaterial. . 18 out. 2011, p. 38–40.

RAUCHER, H. et al. **Towards a review of the EC Recommendation for a definition of the term “nanomaterial”; Part 1: Compilation of information concerning the experience with the definition - EU Science Hub - European Commission**. Luxembourg: EUR – Scientific and Technical Research series, 2014.

REALINI, C. E.; MARCOS, B. Active and intelligent packaging systems for a modern society. **Meat Science**, Meat Science, Sustainability & Innovation: ‘60th International Congress of Meat Science and Technology 17-22 August 2014, Punta del Este, Uruguay’. v. 98, n. 3, p. 404–419, nov. 2014.

RESTUCCIA, D. et al. New EU regulation aspects and global market of active and intelligent packaging for food industry applications. **Food Control**, v. 21, n. 11, p. 1425–1435, 1 nov. 2010.

ROMERO, V. et al. Biodegradable films obtained from triticale (x Triticosecale Wittmack) flour activated with natamycin for cheese packaging. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 10, p. 54–59, dez. 2016.

SCOTT, N. R.; CHEN, H.; CUI, H. Nanotechnology Applications and Implications of Agrochemicals toward Sustainable Agriculture and Food Systems. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 66, n. 26, p. 6451–6456, 5 jul. 2018.

SILVA, T. H.; OLIVEIRA, J. E. DE; MEDEIROS, E. S. DE. Obtenção de micro e nanofibras de PVC pela técnica de Fiação por Sopro em Solução. **Polímeros**, v. 25, n. 2, p. 229–235, abr. 2015a.

SILVA, T. H.; OLIVEIRA, J. E. DE; MEDEIROS, E. S. DE. Obtenção de micro e nanofibras de PVC pela técnica de Fiação por Sopro em Solução. **Polímeros**, v. 25, n. 2, p. 229–235, abr. 2015b.

SILVA, V. D. et al. 1D hollow MFe₂O₄ (M = Cu, Co, Ni) fibers by Solution Blow Spinning for oxygen evolution reaction. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 540, p. 59–65, 22 mar. 2019.

SIRIPATRAWAN, U.; VITCHAYAKITTI, W. Improving functional properties of chitosan films as active food packaging by incorporating with propolis. **Food Hydrocolloids**, v. 61, p. 695–702, dez. 2016.

SRINIVASAN, S. et al. Solution spraying of poly(methyl methacrylate) blends to fabricate microtextured, superoleophobic surfaces. **Polymer**, v. 52, n. 14, p. 3209–3218, 22 jun. 2011.

SUPPAKUL, P. et al. Shelf life extension of “fios de ovos”, an intermediate-moisture egg-based dessert, by active and modified atmosphere packaging. **Food Control**, v. 70, p. 58–63, dez. 2016.

TAN, N. P. et al. Solution Blow Spinning (SBS) Nanofibers for Composite Air Filter Masks. **ACS Applied Nano Materials**, 28 mar. 2019.

TAYLOR, G. Electrically Driven Jets. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences**, v. 313, n. 1515, p. 453–475, 1969.

THOMPSON, C. J. et al. Effects of parameters on nanofiber diameter determined from electrospinning model. **Polymer**, v. 48, n. 23, p. 6913–6922, 2 nov. 2007.

TUTAK, W. et al. The support of bone marrow stromal cell differentiation by airbrushed nanofiber scaffolds. **Biomaterials**, v. 34, n. 10, p. 2389–2398, mar. 2013.

VANDERROOST, M. et al. Intelligent food packaging: The next generation. **Trends in Food Science & Technology**, v. 39, n. 1, p. 47–62, 1 set. 2014.

XUE, J. et al. Drug loaded homogeneous electrospun PCL/gelatin hybrid nanofiber structures for anti-infective tissue regeneration membranes. **Biomaterials**, v. 35, n. 34, p. 9395–9405, nov. 2014.

YAM, K. L.; LEE, D. S. **Design of modified atmosphere packaging for fresh produce**. 1. ed. [s.l.] Blackie Academic & Professional, 1995.

YU, H. et al. An Overview of Nanotechnology in Food Science: Preparative Methods, Practical Applications, and Safety. **Journal of Chemistry**, 2018.

ZELNY, J. The electrical discharge from liquid points, and a hydrostatic method of measuring the electric intensity at their surfaces. **The Physical Review**, 2. v. 3, n. 2, p. 69–91, fev. 1914.

SEGUNDA PARTE

ARTIGO 1**“POLYSTYRENE BIOACTIVE NANOFIBERS USING ORANGE OIL AS AN
ECOFRIENDLY SOLVENT”**

(Artigo PUBLICADO de acordo com as normas do periódico)

Periodic: *Journal of Applied Polymer Science*

DOI: <https://doi.org/10.1002/app.47337>

POLYSTYRENE BIOACTIVE NANOFIBERS USING ORANGE OIL AS AN ECOFRIENDLY SOLVENT

Kelvi W. E. Miranda,^{1,2} Luiz H. C. Mattoso,² Joana D. Bresolin,² Silviane Z. Hubinger,² Eliton S. Medeiros³ and Juliano E. Oliveira.^{4*}

¹Graduate Program in Biomaterials Engineering, Federal University of Lavras (UFLA), Lavras 37200-000, MG, BRA.

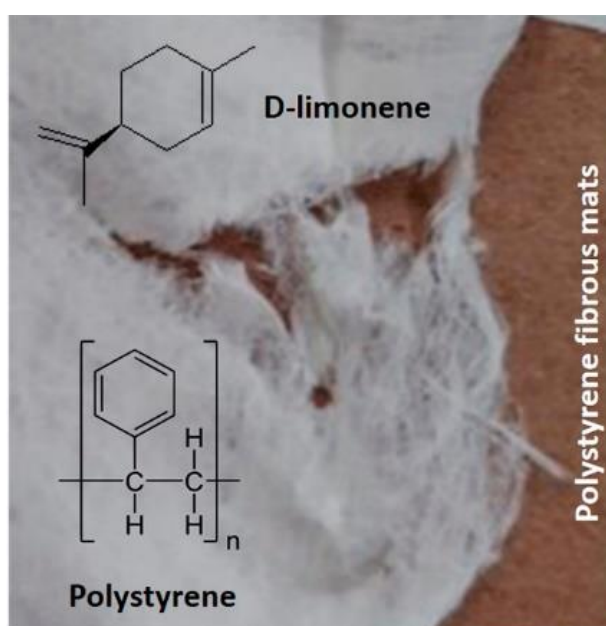
²Nanotechnology National Laboratory for Agriculture (LNNA), Embrapa Instrumentation, São Carlos 13560-970, SP, BRA.

³Materials and Biosystems Laboratory, Department of Materials Engineering (DEMAT), Federal University of Paraíba (UFPB), João Pessoa 58051-900, PB, BRA.

⁴Department of Engineering (DEG), Federal University of Lavras (UFLA), Lavras 37200-000, MG, BRA.

Correspondence to: Juliano Elvis de Oliveira (E-mail: juliano.oliveira@deg.ufla.br)

GRAPHICAL ABSTRACT



The ecofriendly solvents are highly promising in substitute process from synthetic solvents. In food industries, bioactive nanofibers can be used to encapsulate and deliver natural substances. In this report, we extend the applicability of orange oil to obtain polystyrene nanofibers by solution blow spinning. The effect of green solvent on rheological behavior of polystyrene solutions was evaluated and associated with changes in morphological aspects of the nanofibers.

ABSTRACT

Solution blow spun (SBS) polystyrene (PS) nanofibers were produced from 20-30 wt.% PS solutions using toluene (industrial solvent) and orange oil (green solvent). The latter being composed of D-limonene (97.06%) as determined by gas chromatography-mass spectroscopy. The rheological behavior and volatility of the solvents and polymer solutions were correlated with fiber morphology, accessed by scanning electron microscopy. Thermal analysis was used to determine the thermal behavior of fibers. The antimicrobial activity of orange oil was tested for potential applications of the spun mats in active food packaging. Results showed that the nanofibers spun from orange oil solutions had average diameters of 306 ± 74 nm as opposed to 441 ± 110 nm for toluene. Moreover, when compared with fiber spun from toluene solutions, orange oil yielded more flexible fibers with slightly lower contact angles and better antimicrobial properties due to the presence of residual oil confirmed by Fourier-transform infrared spectroscopy.

INTRODUCTION

Polymer nanofibers¹ have been largely used in applications ranging from biomedical applications such as in tissue engineering, regenerative medicine^{2,3} and anti-infective membranes⁴ to military and food industries. Moreover, they can be used to encapsulate and deliver natural antimicrobial active substances such as essential oils and phytoconstituents to replace synthetic ones, therefore, being of great interest to pharmaceutical and food products.^{5,6}

Orange oil is a by-product of the citrus juice industry produced in large quantities, since orange is the most produced and consumed fruit in the world.⁷ Orange oil has been used in food, cosmetics, and pharmaceutical industries due to its flavor, fragrance and antimicrobial activity.⁸ According to the European Commission, a variety of essential oil components has been used as flavorings in food since they possess no risk to human health. Amongst them is limonene which

is generally recognized as safe (GRAS) for its non-toxic potential ($LD_{50} > 5 \text{ g kg}^{-1}$).^{8,9} In this sense, limonene can be used to reduce effects of long-term exposure to solvents such as toluene that can damage the central nervous and reproductive systems, causing respiratory diseases and cancer.¹⁰ This is especially true in polymer processing industries where toluene is largely used as a solvent for paints, resins and adhesives.¹¹

Terpenes have been used as green solvents to polystyrene, especially limonene and cymene due to their capacity to dissolve polystyrene¹²⁻¹⁴ and their high potential as substitute of petrochemical solvents, including *n*-hexane, ethyl ketone, acetone, toluene, glycol ethers.^{12,14} Limonene has been used to produce PS nanofibers by electrospinning,^{15,16} but to the best of our knowledge this is the first time it has been used by solution blow spinning, an alternative to other fiber-forming technique, including electrospinning, to produce micro and nanofibers of polymers and ceramics¹⁷ due to advantages such as larger production rates and reduced costs.^{1,18} Furthermore, SBS requires a rather simple apparatus by replacing high voltage with a pressurized source of gas exiting a specially designed nozzle, through which a polymer can be injected to form fibers that are drawn by aerodynamic forces towards the collector, which can be a rotating drum, a living tissue or any collecting system.^{1,19} Previous studies have reported the use of nanofibrous mats of electrospun nanofibers of polystyrene²⁰⁻²⁴ as sorbents for the extraction of polar compounds,²² determination of nicotine in cigarettes,²³ and filtration media.²⁴

In this report, we extend the applicability of solution blow spinning to obtain polystyrene nanofibers using orange oil, green solvent. For comparison purposes, PS nanofibers were also produced using toluene as solvent.¹ This is the first report comparing the effect of a green solvent (orange oil) to obtain PS nanofibers. The applicability of this green solvent in solution blow spun nanofibers is not obvious because of the significant differences in the processing method, solution properties and viscoelastic behavior of PS solutions in toluene and orange oil.

EXPERIMENTAL

Materials

Polystyrene ($M_w = 1.9 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$) used in the production of nanofibers was purchased from Sigma-Aldrich (St. Louis, USA). Toluene (ACS reagent grade, LS Chemicals, Mumbai, USA) and orange oil (Sigma-Aldrich, St. Louis, USA) were used to prepare polymer solutions.

Characterization of spinning solution

The rheological parameters of polymer solutions were measured using an MCR rotational rheometer (Physica MCR301, Anton Paar, Germany) at 20 °C. Polymer solution viscosity was measured between 1 and 100 s^{-1} . Oscillatory single frequency time sweep curves were performed at angular frequency range from 0.5 to 500 rad s^{-1} and strain deformation at 1%. All measurements were carried out in triplicate, and their mean and standard deviation reported.

Solvent composition and volatility analyses

Orange oil composition was determined by gas chromatography-mass spectroscopy (GC-MS) using a model GC-7890B/MSD-5977A quadrupole GC (Agilent, Santa Clara, CA, USA). Helium was used as the carrier gas at a flow of 1.0 mL min^{-1} and constant linear velocity of 36.8 cm s^{-1} . Samples were heated from 70 °C to 180 °C at a heating rate of 4 °C min^{-1} , and from 180 °C to 250 °C at 10 °C min^{-1} . The identification of the compounds was performed by comparing the mass spectra fragmentation patterns with the NIST Mass Spectral Search Program (Version 2.0).

The evaporation rate of the solvents and polymer solutions was estimated by thermogravimetric analysis (TGA) using a Q500 thermogravimetric analyzer (TA instruments, USA). Approximately 10-15 μL of solvent was kept at 25 °C, under nitrogen at a flow rate of 10 mL min^{-1} and the weight loss recorded as a function of time.²⁵

Microbial tests: solvents and nanofibers mats

Antimicrobial Minimum Inhibitory Concentration (MIC) and Minimum Bactericidal Concentration (MBC) were determined according to Clinical and Laboratory Standards Institute (CLSI) standard protocol M2-A6²⁶ against Gram-positive *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) and Gram-negative *Escherichia coli* (ATCC 25922). From the antimicrobial activity of nanofibrous mats was applied the agar disk-diffusion testing developed second CLSI protocol through the standard M2-A8.²⁶

Radial fungal growth was performed according Plascencia-Jatomea *et al.*²⁷ using two food deteriorating fungi: *Alternaria alternata* (CCT 1250) and *Penicilium expansum*. This test evaluated the sensitivity of fungal growth in relation to orange oil spread over the agar surface.

Fiber Spinning Method

Polystyrene solutions (20, 25 and 30 wt.%) were prepared with toluene and orange oil at room temperature (25-27°C). Nanofiber mats were obtained by an SBS apparatus that consists of a source of compressed air (Schulz, model 10VL/200-2HP, Santa Catarina, Brazil) at 140 kPa, an injection pump (NE-300, New Era Pump Systems, NY, USA) equipped with a glass syringe (FLURAN F-5500-A, Ismatec, Wertheim, GER) operating at a feed rate of 7 mL.h⁻¹ and a spinning nozzle with a protrusion length of 0.2 mm. Fibers were collected at 400 rpm at 15 cm from the nozzle and placed in a desiccator under vacuum for three days.

Characterization of solution blow spun nanofibrous mats

A model JSM 6701F field-emission scanning electron microscope (FEG-SEM, JEOL, USA) was used to obtain micrographs of the non-woven nanofibers. Samples were previously gold

coated using a SCD 050 Bal-Tec sputter coater (BalzersAG, Liechtenstein). Average fiber diameters were measured using ImageJ (National Institutes of Health, Bethesda, MD, USA) software from at least 100 measurements from randomly selected fibers.

Infrared spectra were recorded using a model Vertex 70 Fourier transform infrared (FTIR) spectrophotometer (Bruker, Germany). Spectra were recorded on the attenuated total reflectance (ATR) mode by summing 32 scans at a spectral range from 4000 to 400 cm^{-1} and a resolution of 4 cm^{-1} .

Solution blow spun mats were also characterized by thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). TGA experiments were performed on a model Q500 thermogravimetric analyzer (TA Instruments, USA) to study the thermal decomposition of nanofibrous mats. 5-10 mg samples were heated from 25 to 600 $^{\circ}\text{C}$ with rate at 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ under nitrogen atmosphere at 50 mL min^{-1} . DSC measurements were performed on a Q100 (TA Instruments, USA). 5-10 mg samples were placed in sealed pans and heated under nitrogen atmosphere at 50 mL min^{-1} from 25 $^{\circ}\text{C}$ to 180 $^{\circ}\text{C}$ at 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$. All samples were subjected to two temperature cycles, the first cycle was used to erase thermal history and the second one to determine T_g values.

Contact angle (CA) measurements were performed on nanofibrous mats using a CAM 101 goniometer (KSV Instruments) equipped with camera CCD (model KGV-5000). 9 μL water droplets were pipetted onto nanofibrous mats and the contact angle measured with the aid of the KSV CAM 2008 software at different locations on surface of spun mats. At least five measurements were recorded. Experiments were carried out at room temperature and 55% RH.

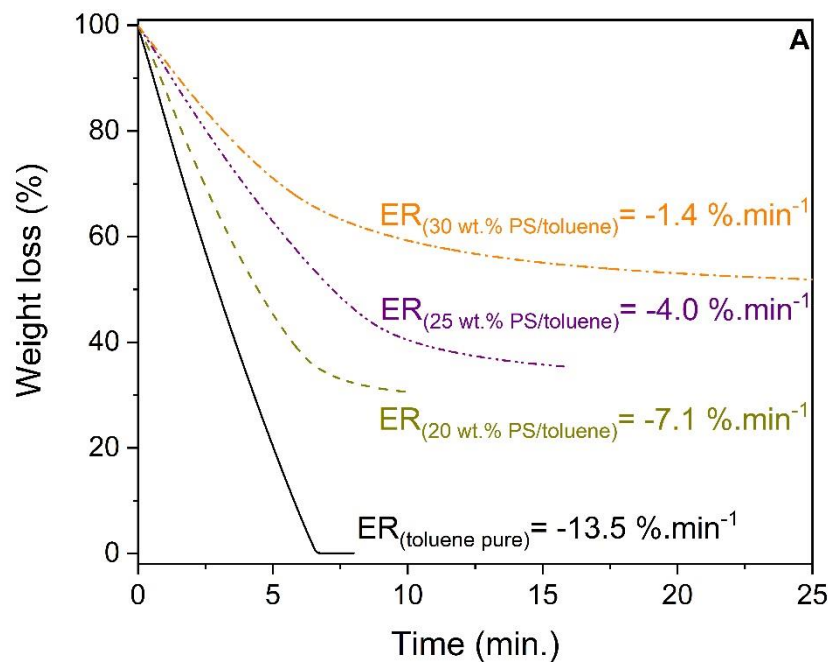
Statistical Analyses

Statistical analyses were carried out using Statistica v.10 (StatSoft. Inc., 2011). Data analyses were performed using one-way analysis of variance (ANOVA). Tukey test with a significance level set to $p < 0.05$ was used to analyze differences between groups.

RESULTS AND DISCUSSION

Characterization of spinning solutions

Previously reported studies show how the evaporation rate (ER) of solvents impart on the morphology of polymeric nanofibers obtained by solution blow spinning.²⁸ The ER calculated from the slope of mass loss (evaporation) curves revealed significant differences when comparing polymer solutions in the different concentration and solvents used (Figure 1).



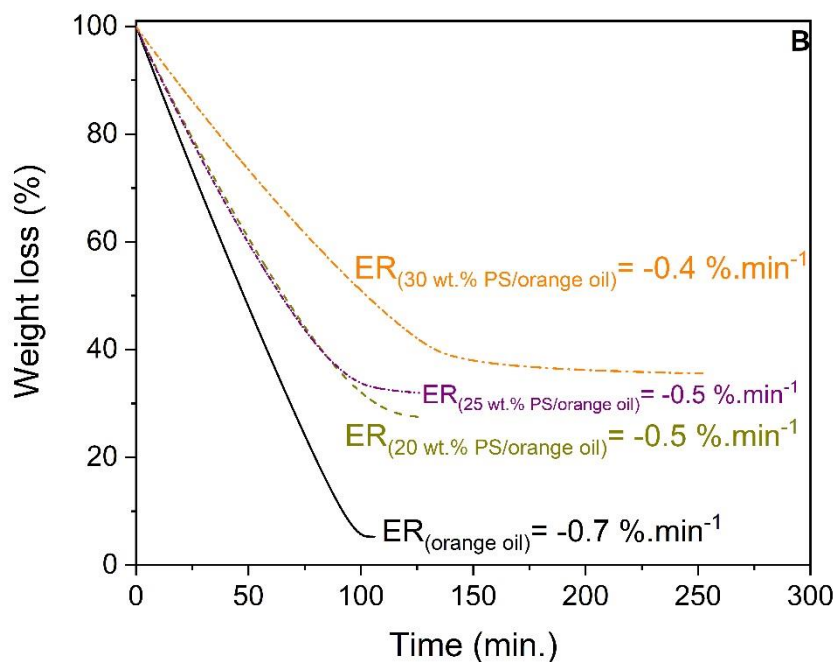


Figure 1. Evaporation rates of PS solutions with (a) toluene and (b) orange oil.

The ER of pure solvents (toluene and orange oil) is higher than for solutions containing PS due to polymer-solvent interactions. Moreover, the evaporation rate of PS/toluene solution is much higher than PS/orange oil solution. The increase in polymer concentration leads to a decrease in ER. This can be attributed to the higher molar mass of D-limonene ($136.24 \text{ g mol}^{-1}$), the major component of orange oil, as compared to toluene (92.14 g mol^{-1}). A higher interaction between PS and toluene is expected since the Hildebrand-Hansen solubility parameter for toluene ($18.16 \text{ MPa}^{1/2}$) is closer to PS ($22.45 \text{ MPa}^{1/2}$) than limonene ($16.38 \text{ MPa}^{1/2}$).¹³ According to Hildebrand theory, a good solute-solvent interaction occurs when the difference in solubility parameter is the minimum possible.^{12,13} An increase in evaporation rate of solutions can result in pore and thicker fiber formation due to rapid solvent evaporation at the surface of the polymer jet.²⁸ As shall be seen, the low evaporation rate of orange oil promoted coalescence of the fibers to some extent due to the presence of residual solvent evidenced by FTIR.

Apparent viscosities as a function of polymer concentration are shown in Figure 2, for shear rates between 1 and 100 s^{-1} at 25 °C for toluene (Figure 2a) and orange oil (Figure 2b).

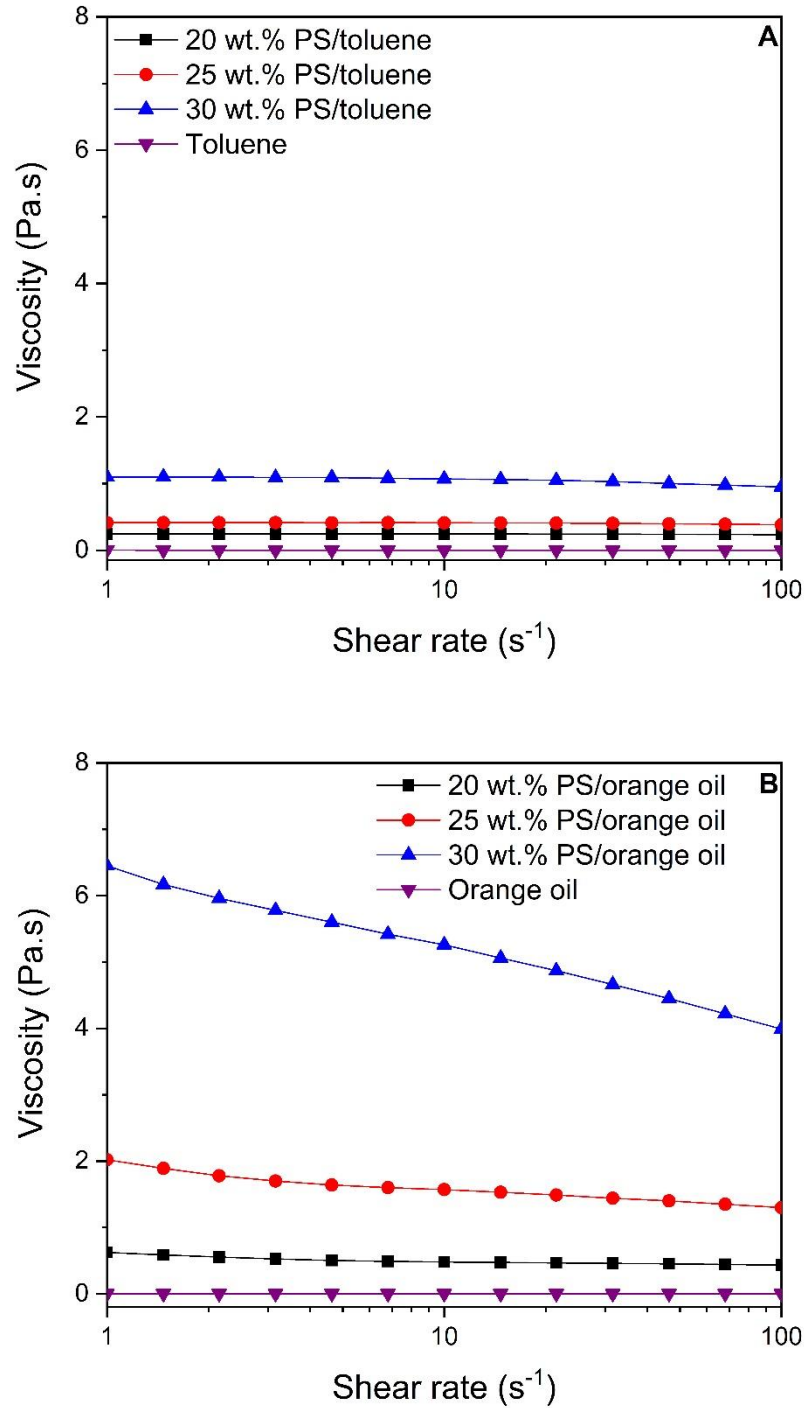


Figure 2. Apparent viscosity of PS solution in (a) toluene and (b) orange oil.

Toluene and orange oil exhibit a Newtonian behavior with apparent viscosity of 0.4 and 0.9 mPa.s, respectively, independent of the shear rate. For toluene solutions (Figure 2a), the lowest PS concentration of 20 wt.% exhibited a Newtonian behavior with apparent viscosity of about 0.2 Pa.s. The 25 wt.% solution presented two distinct regions: a typical Newtonian plateau with apparent viscosity of 0.4 Pa.s, at lower shear rate, and a pseudoplastic region, at high shear rates, where shear-induced orientation of polymer chains overcomes Brownian movement. However, for the highest PS concentration of 30 wt.%, a slightly pseudoplastic behavior was observed. For orange oil solutions (Figure 2b), the 20 wt.% solution showed a Newtonian behavior (0.4 Pa.s), and the 25 and 30 wt.% solutions showed a pseudoplastic behavior. The concentration of polystyrene in toluene and orange oil plays an important role in the rheological behavior. Moreover, for a given polymer concentration and shear rate, the apparent viscosity of toluene is lower than orange oil. Comparing these solvents, viscosity can be related to polymer-solvent affinity in which higher affinity leads to more extended nanofibers since chains occupy a larger relative volume.²⁵ As a result, the overlap concentration is lower for PS/orange oil.

The dynamic oscillatory sweep tests evaluated the rheological behavior of the polymer solutions providing information about the storage (G') and (G'') moduli. Figure 3 shows the effect of toluene (Figure 3a) and orange oil (Figure 3b) on G' (elastic) and G'' (viscous) for polystyrene solutions by oscillatory frequency sweep measurements. Orange oil solutions exhibited G' higher than toluene (Figure 3), which may help create a more stable extensional flow during the spinning process.

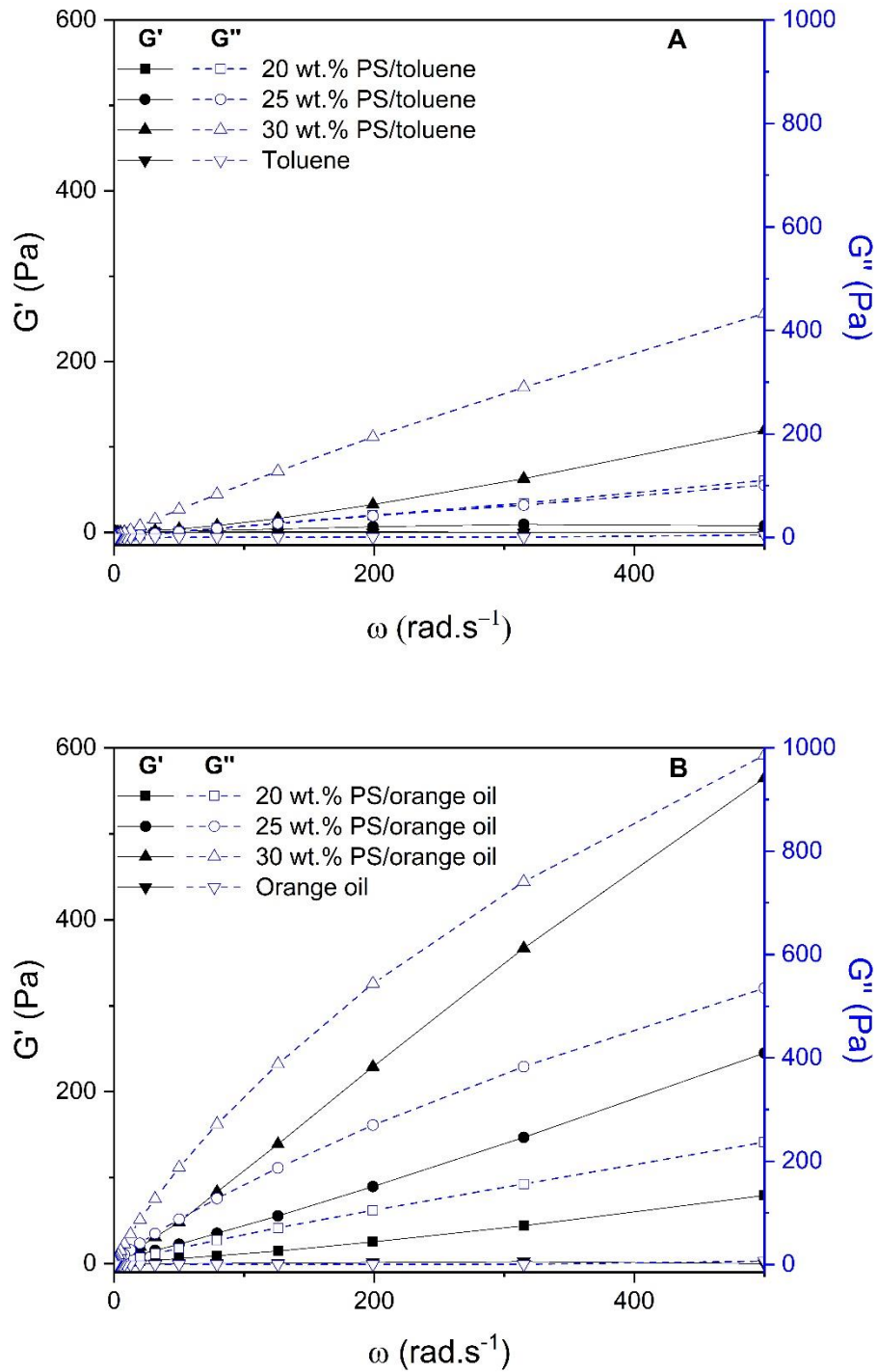


Figure 3. Storage (G') and loss (G'') moduli of PS solutions: (a) toluene and (b) orange oil.

In general, under oscillatory conditions, polystyrene solutions presented a higher loss modulus than the storage modulus for all concentrations. Despite exhibiting a typical viscoelastic

behavior, all solutions were more viscous than elastic in the frequency range investigated.²⁹ Storage Modulus (G') increased in magnitude with increasing polystyrene concentration for both the solvents. The orange oil solutions presented high magnitude in relation to the toluene solutions. This behavior suggests that changes in the relatively solution-like behavior to an elastic-like behavior.³⁰ This transition are related to changes in solvent-polymer interactions and thus in entangled structure and excluded volume. Similar results were observed for loss modulus (G'') in Figure 3. As PS concentration increased, a solution-like to an elastic-like change in behavior took place.³⁰ This transition is related to changes in solvent-polymer interactions and thus to the entangled structure and excluded volume. Similar results were observed for loss modulus (G'') in Figure 3.

$G'' > G'$ suggested that a liquid-like behavior prevailed in the lower frequency range, while a solid-like behavior ($G' > G''$) took place at high frequencies.³¹ For orange oil solutions, the loss modulus (G'') was always higher than storage modulus (G') at all frequencies, indicating a viscoelastic-like behavior for all solutions. No crossover point between storage and loss modulus could be observed within the frequency range tested. This liquid-like behavior can facilitate the solution flow during fiber spinning process. At all frequencies, the storage modulus (G') is higher for orange than for toluene solution. In other words, orange oil/PS solutions have a higher viscous response that can make the solution blow jets more stable.

Chemical composition of orange oil

GC-MS analysis of orange oil show six major compounds (Table 1). D-limonene being the major compound (97.06%), and the minor being β -myrcene (1.33%), L- α -pinene (0.76%), L- β -pinene (0.35%), δ -3-carene (0.33%) and citronellal (0.18%). A similar chemical composition are reported in the literature.^{8,32,33,34} Other studies reported the D-limonene content in orange peels varying from 90% to 97%.^{33,34}

Table 1. Chemical composition of orange oil determined by GC-MS.

Constituent ^a	Chemical Formula	Rt ^b (min)	KI ^c	RI ^d	A% ^e
L-α-pinene	C ₁₀ H ₁₆	3.86	941	936	0.76
L-β-pinene	C ₁₀ H ₁₆	4.52	980	977	0.35
β-myrcene	C ₁₀ H ₁₆	4.80	994	993	1.33
δ-3-carene	C ₁₀ H ₁₆	5.13	1012	1010	0.33
D-limonene	C ₁₀ H ₁₆	5.61	1035	1031	97.06
β-citronellol	C ₁₀ H ₁₈ O	8.67	1158	1154	0.18
				Total	100.00

^a List of components in ascending order of RI.

^b Rt (retention time).

^c KI (Kovats' index) calculated using Adams data.

^d RI (retention index) measured relative to n-alkanes (C6-C24) on the non-polar DB5-MS column.

^e Relative percentage of components obtained for the peak area.

The MIC and MBC results for orange oil against foodborne pathogens (mg mL⁻¹) are, respectively, 190 and 380 mg mL⁻¹ for *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923), and 24 and 96 mg mL⁻¹ from *Escherichia coli* (ATCC 25922). The bacteriostatic and bactericidal effect of orange oil against *S. aureus* and *E. coli* can be observed below. Other studies reported an effective action of orange oil against Gram-positive and Gram-negative bacteria, but at slightly lower concentrations.³⁵

While PS nanofibrous mats spun from toluene did not show any microbial inhibition, mats spun from orange oil had an antimicrobial activity when in direct contact with the culture medium due to the presence of D-limonene and other minor compounds.^{35,36} According to O'Bryan *et al.*³³, the differences found in inhibition results are due to the structure of the bacterial cell, variability of orange oil compounds and their synergistic effect.

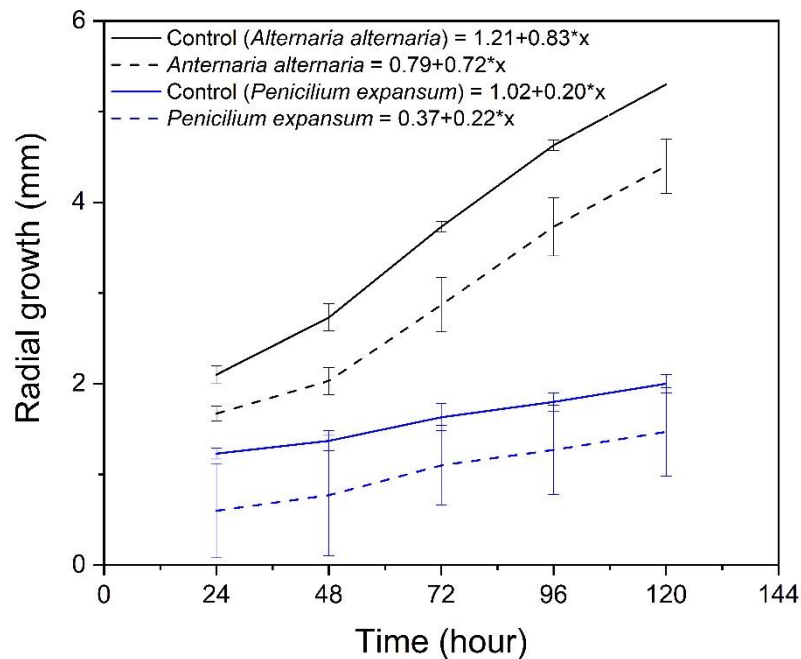


Figure 4. Radial growth rate for *A. alternata* and *P. expansum* in orange oil by the spread plate method. The deceleration phase may be due the D-limonene and minority compounds of orange oil. Reference diameter = 23 mm.

Figure 4 shows the antifungal activity of orange oil solvent can avoid spreading of fungi commonly found in fruits and post-harvest vegetables. This figure shows that the inhibition growth was significant for *A. alternata* as compared to the control (growth without orange oil). After 96 h, the inoculated fungi were significantly different ($p < 0.05$) with respect to control. However, for *P. expansum* no growth difference was observed when it was subjected to orange oil. This indeed happened because *P. expansum* is a pathogen of citrus fruits.³⁶ The antifungal activity of D-limonene against *Trichophytonrubrum* (dermat ophytic nail infection)³⁷ and yeasts (*Sacchadomyces cerevisiae*) are also reported in other studies.³⁸

Characterization of solution blow spun nanofibrous mats

The morphology of polystyrene solution blow spun nanofibrous mats produced from toluene and orange oil solutions is shown in Figure 5, and the mean fiber diameter and distribution in Table 2.

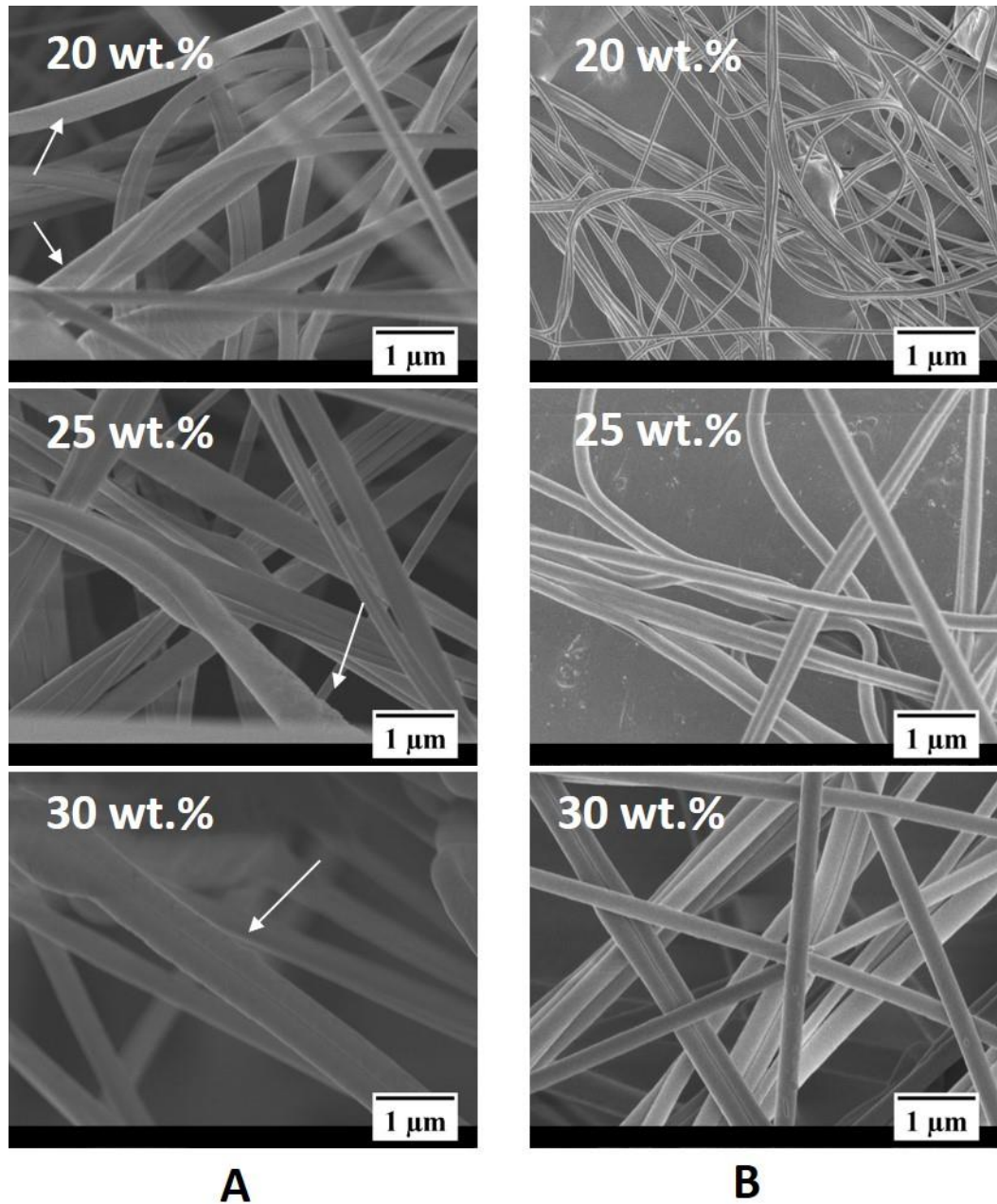


Figure 5. SEM micrographs of PS fibers mats obtained by SBS using (a) toluene and (b) orange oil at different polymer concentrations.

Table 2. Average diameter of non-woven fibers with mean values \pm standard deviation.

PS concentration (wt.%)	Average diameter (nm)	
	Toluene	Orange oil
20	357 \pm 65 ^d	144 \pm 23 ^a
25	456 \pm 100 ^{b,c}	327 \pm 88 ^d
30	510 \pm 167 ^b	447 \pm 112 ^c

Different superscripted small letters denote significant differences among samples ($p < 0.05$) (Tukey's test).

It can be observed in Figure 5 that the nanofibrous mats obtained from toluene solutions were rougher (white arrows in Figure 5a) than for the ones produced from orange oil (Figure 5b). This observation can be explained due the higher evaporation rate of toluene (Figure 1). Non-fibrous areas observed in PS/orange oil can be associated with its low evaporation rate causing wet fibers and/or beads to smash as they reach the collector surface, forming a continuous film.³⁹

Figure 5 shows the changes in nanofiber morphology as a function of polymer concentration. Since nanofibers are produced as a consequence of the polymer chain entanglements and high viscoelastic forces that overcome the surface tension⁴⁰, at a given polymer concentration the differences in fiber morphology can be attributed to differences in rheological behavior (Figure 2 and Figure 3) and to solvent evaporation rate (Figure 1). Viscoelastic properties played an important role in fiber morphology formation since high evaporation rates decrease residual solvent and eliminate coalescence of polymer fibers. Interactions between polymer and solvent can be associated to fiber formation mechanism. Despite the higher viscosity of the PS/orange oil solutions, nanofibers with smaller diameters were obtained as compared to toluene (Table 2) because the lower orange oil evaporation rate overcomes the viscoelastic forces (G' and G'') allowing fibers to stretch even further across the working distance and thus reducing their diameters.^{41,42}

In order to know the role polystyrene-solvent interactions played in nanofibers formation, FTIR spectra of the individual components (PS, toluene and orange oil) were measured and compared to that of spun nanofibers. These spectra are shown in Figure 6.

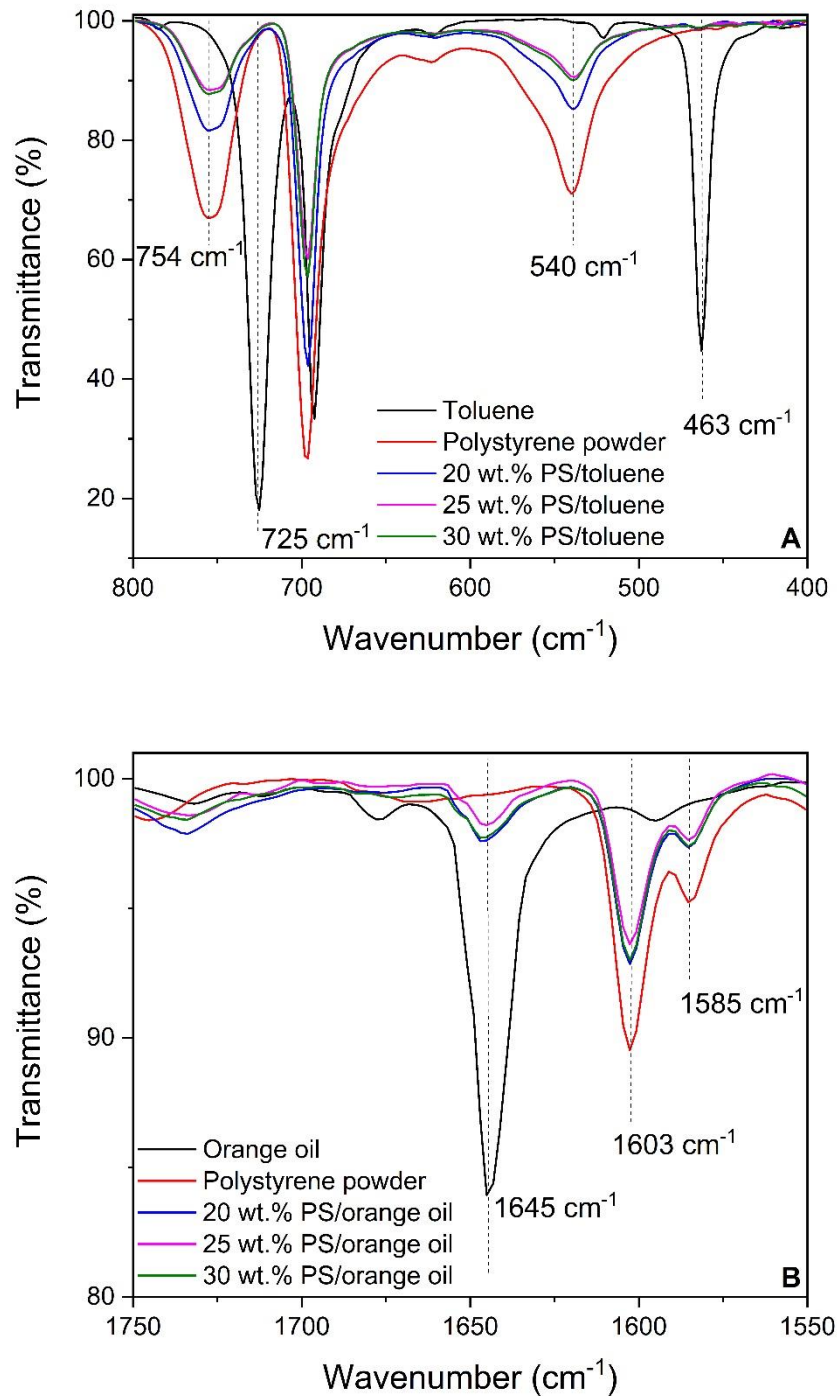


Figure 6. FTIR spectra of PS nanofibers spun from (a) toluene and (b) orange oil.

The atactic nature of PS can be also observed (Figure 6a) at 754 cm^{-1} due to the C–H out-of-plane bending vibration of benzyl rings;²¹ and, 540 cm^{-1} is due to the angular deflection of C–H with H out-of-plane vibration of benzyl ring.^{43–45} The characteristic bands of toluene at 725 and 463 cm^{-1} (Figure 6a), which correspond respectively to the C–H angular deformation attributed to the mono-substituted benzene rings²¹ and to C–H vibration of benzyl ring perpendicular polarized IR bands,^{45,46} were not detected in the spun mats indicating either an absence of residual toluene or a residual concentration below the FTIR detection level .

In the FTIR spectrum of PS (Figure 6b), the band at 1585 cm^{-1} represents the C–C in-plane stretching modes of benzyl rings. The peak at 1603 cm^{-1} represents the C–C in-plane symmetric vibrations of monosubstituted benzyl rings.^{43,47,48} It can also be seen (Figure 6b) that there is an absorption peak at 1645 cm^{-1} , attributed to the D-limonene (C=C stretching of aromatic groups with the symmetric deformation of the H–C–H angle),^{49,50} indicating the presence of residual orange oil in the nanofibers. Moreover, the obtained spectra of nanofibrous spun mats from orange oil did not present peak shifts as compared to pure components suggesting that intermolecular interactions were not able to modify the vibration modes of the nanofibrous mats, because the amount of residual solvent was low enough to not cause any spectral changes.

Thermogravimetric analyses are similar to previously reported studies.^{51,52} PS presents two stages of weight loss: the first around $206\text{ }^{\circ}\text{C}$, corresponding to a low weight loss, and a second degradation stage around $410\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Table 3). However, for solution blow spun polystyrene fibers, there is an additional weight loss of about 1.2 wt.% for toluene, and 4.7–5.3 wt.% for orange oil over the temperature range between $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, confirming that there is a residual amount of solvent in the spun fibers in agreement with the differences in solvent volatility.

Table 3. Parameters obtained of TG thermal degradation and DSC from polystyrene powder and PS nanofibers with toluene and orange oil in different concentration.

Sample	T _g (°C)	T _{onset} (°C)	Volatile content (%)
PS powder	100	410	0.0
20 wt.% PS/toluene	100	410	1.2
25 wt.% PS/toluene	100	409	1.3
30 wt.% PS/toluene	100	410	1.3
20 wt.% PS/orange oil	68	410	4.7
25 wt.% PS/orange oil	72	410	5.3
30 wt.% PS/orange oil	76	409	5.1

As corroborated by FTIR, PS powder did not show a melting temperature in DSC (Figure 7), indicating its amorphous nature, as expected. Polystyrene powder and PS nanofibers obtained by toluene solutions exhibited a single glass transition temperature (T_g) around 100 °C that decreased due to the presence of residual orange oil (Table 4) that acted as a plasticizer to PS. A similar polymer-oil behavior was reported in the literature for poly(lactic acid)/poly(vinyl pyrrolidone) blends with copaiba oil (*Copaifera* sp.).¹⁸

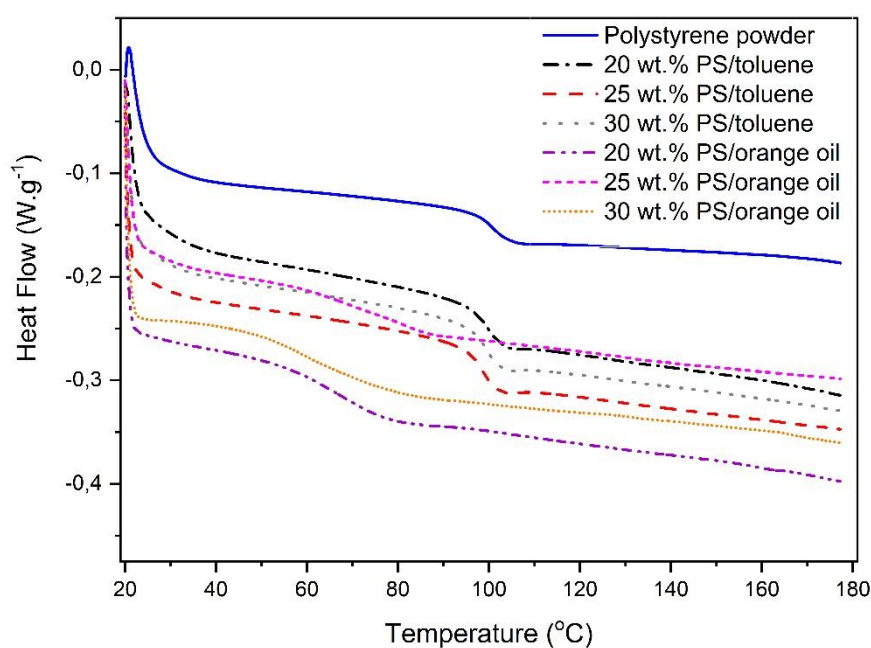


Figure 7. DSC curves of SBS fibers obtained from toluene and orange oil.

Water contact angles (CA) shows the hydrophobic behavior of the nonwoven mats of polystyrene obtained by toluene and orange oil (Figure 8). These results show that the contact angle of the polymeric nanofibers mats increased with increasing polymer concentration for nanofibers obtained by toluene and orange oil.

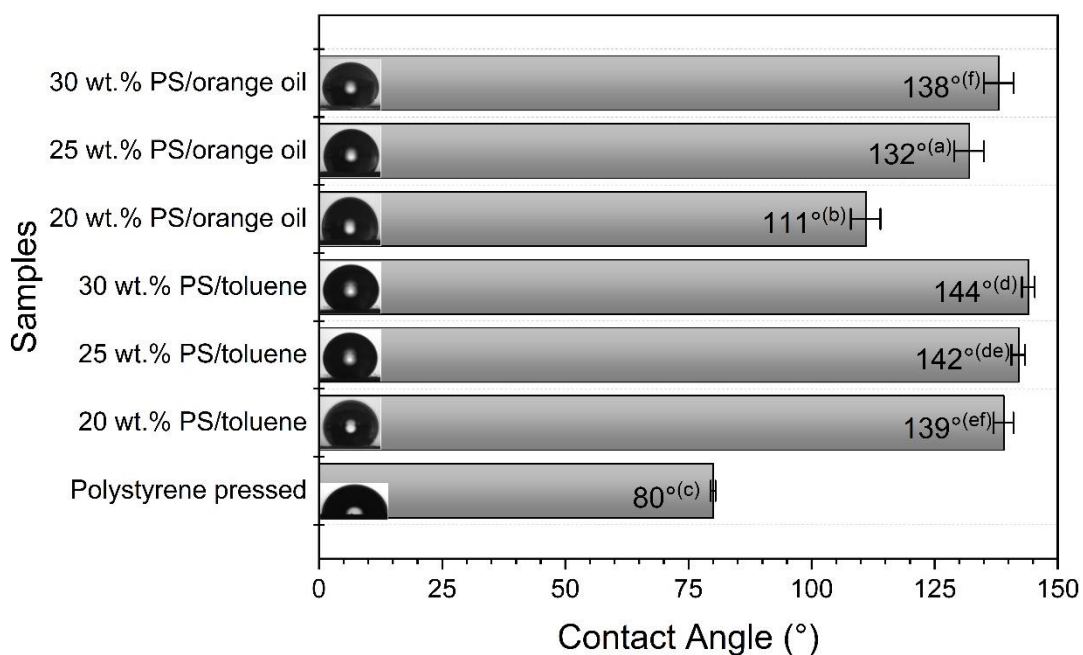


Figure 8. Water CA on pressed PS films and nanofibrous mats SBS from toluene and orange oil.

Contact angles for PS varied from 111 to 138° for PS/orange oil and 139 to 144° for PS/toluene nanofibers. It is reported in the literature that the hydrophobicity of PS nanofiber mats depends on the surface morphology (diameter and pore size) in the inter-space more than other fiber features^{53,54} and that the interaction energy between water and the material surface is proportional to the true contact area.⁵⁵ Thus, the high surface area of polystyrene nanofibers can explain the increase in the observed contact angle due to the presence of large amounts of aromatic groups on nanofiber surface (PS/toluene) that significantly increased surface hydrophobicity.

The result observed in Figure 8 is similar to a previous report⁵⁶ in which the incorporation of 3-aminopropyl-trimethoxysilane on the silica nanofibers increased the amount of amino groups on the surface, changing surface from hydrophilic to hydrophobic. However, in the case of PS/orange oil, nanofiber mats were smoother and therefore had lower contact angles as compared to PS/toluene.

CONCLUSIONS

Orange oil was successfully used as an alternative green solvent to replace toluene to produce solution blow spun fibers of polystyrene. The effect of green solvent on rheological behavior of polystyrene solutions was evaluated and associated with changes in nanofiber morphology. The average diameters of PS fibers increased with polymer concentration and were dependent of the polymer evaporation rate more than on the rheological behavior of the starting solutions. Residual limonene in spun mats acted as a plasticizer, reducing glass transition temperature as compared to the ones spun from toluene solutions. Furthermore, these fibers containing residual orange oil had antimicrobial properties inhibiting *A. alternata* growth. Slightly lower contact angles were found for the mats spun from orange oil as compared to toluene. These results suggest that the ecofriendly nanofibrous mats spun from PS/orange oil can be used in applications such as wound healing and active food packaging.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was financially supported by FAPEMIG (Grant Number: APQ-01505-15, APQ-00906-17), CNPq (402287/2013-4, 302044/2015-9, 403357/2016-0, 302469/2018-4), MCTI-SisNano, CAPES, FINEP, Nanotechnology National Laboratory for Agriculture, EMBRAPA Instrumentação and EMBRAPA Agroindustria Tropical.

REFERENCES

1. Medeiros, E. S.; Glenn, G. M.; Klamczynski, A. P.; Orts, W. J.; Mattoso, L. H. *C. J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *113*, 2322.
2. Cooper, A.; Bhattarai, N.; Zhang, M. *Carbohydrate Polymers* **2011**, *85*, 149.
3. Poornima, B.; Korrapati, P. S. *Carbohydrate Polymers* **2016**.
4. Xue, J.; He, M.; Liu, H.; Niu, Y.; Crawford, A.; Coates, P. D.; Chen, D.; Shi, R.; Zhang, L. *Biomaterials* **2014**, *35*, 9395.
5. Dai, R.; Lim, L.-T. *Food Research International* **2015**, *77*, 467.
6. Noruzi, M. *J. Sci. Food Agric.* **2016**, *96*, 4663.
7. Alexandrino, A. M.; Faria, H. G. de; Souza, C. G. M. de; Peralta, R. M. *Food Science and Technology* **2007**, *27*, 364.
8. Azhdarzadeh, F.; Hojjati, M. *Nutrition and Food Sciences Research* **2016**, *3*, 43.
9. Mira, B.; Blasco, M.; Berna, A.; Subirats, S. *The Journal of Supercritical Fluids* **1999**, *14*, 95.
10. Filley, C. M.; Halliday, W.; Kleinschmidt-DeMasters, B. K. *J. Neuropathol. Exp. Neurol.* **2004**, *63*, 1.
11. Barry, C. P.; Morose, G. J.; Begin, K.; Atwater, M.; Hansen, C. J. *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2017**, *78*, 174.
12. Aissou, M.; Chemat-Djenni, Z.; Yara-Varón, E.; Fabiano-Tixier, A.-S.; Chemat, F. *Comptes Rendus Chimie* **2017**, *20*, 346.
13. García, M. T.; Gracia, I.; Duque, G.; Lucas, A. de; Rodríguez, J. F. *Waste Management* **2009**, *29*, 1814.
14. Bartlett, I. W.; Dalton, A. J. P.; McGuinness, A.; Palmer, H. *The Annals of Occupational Hygiene* **1999**, *43*, 83.
15. Shin, C.; Chase, G. G. *Polym. Bull.* **2005**, *55*, 209.
16. Khirandish, M.; Borhani, S.; Mallakpour, S.; Youssefi, M. *Indian Journal of Fibre & Textile Research* **2016**, *41*, 373.
17. Daristotle, J. L.; Behrens, A. M.; Sandler, A. D.; Kofinas, P. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 34951.
18. Bonan, R. F.; Bonan, P. R. F.; Batista, A. U. D.; Perez, D. E. C.; Castellano, L. R. C.; Oliveira, J. E.; Medeiros, E. S. *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, *134*, n/a.

19. Silva, T. H.; Oliveira, J. E. de; Medeiros, E. S. de *Polímeros* **2015**, *25*, 229.
20. Huan, S.; Bai, L.; Liu, G.; Cheng, W.; Han, G. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 50756.
21. Huan, S.; Liu, G.; Han, G.; Cheng, W.; Fu, Z.; Wu, Q.; Wang, Q. *Materials* **2015**, *8*, 2718.
22. Chigome, S.; Darko, G.; Torto, N. *Analyst* **2011**, *136*, 2879.
23. Guo, Z.; Wu, X.; Dong, J.; Su, H.; Cai, R. *Anal. Methods* **2014**, *6*, 5120.
24. Li, H. M.; Zhang, Q. G.; Guo, N. N.; Zhu, A. M.; Liu, Q. L. *Chemical Engineering Journal* **2015**, *264*, 329.
25. Liu, X.; Baldursdottir, S. G.; Aho, J.; Qu, H.; Christensen, L. P.; Rantanen, J.; Yang, M. *Pharm. Res.* **2017**, *34*, 738.
26. NCCLS, N. C. for C. L. S. *Methods for Dilution Antimicrobial Susceptibility Tests for Bacteria That Grow Aerobically*; 6th ed.; Pennsylvania, USA, **2003**; Vol. 23.
27. Plascencia-Jatomea, M.; Viniegra, G.; Olayo, R.; Castillo-Ortega, M. M.; Shirai, K. *Macromol. Biosci.* **2003**, *3*, 582.
28. Oliveira, J.; Bricchi, G. S.; Marconcini, J. M.; Mattoso, L. H. C.; Glenn, G. M.; Medeiros, E. S. de *Journal of Engineered Fibers and Fabrics* **2014**, *9*, 117.
29. Belalia, F.; Djelali, N.-E. *Rev. Roum. Chim.* **2014**, *59*, 135.
30. Abdala, A. A.; Wu, W.; Olesen, K. R.; Jenkins, R. D.; Tonelli, A. E.; Khan, S. A. *Journal of Rheology* **2004**, *48*, 979.
31. Mi, H.-Y.; Jing, X.; Jacques, B. R.; Turng, L.-S.; Peng, X.-F. *Journal of Materials Research* **2013**, *28*, 2339.
32. Owlia, P.; Sadari, H.; Rasooli, I.; Sefidkon, F. *Iranian Journal of Pharmaceutical Research* **2010**, *0*, 107.
33. O'Bryan, C. A.; Crandall, P. G.; Chalova, V. I.; Ricke, S. C. *J. Food Sci.* **2008**, *73*, M264.
34. Suhr, K. I.; Nielsen, P. V. *J. Appl. Microbiol.* **2003**, *94*, 665.
35. Torres-Alvarez, C.; González, A. N.; Rodríguez, J.; Castillo, S.; Leos-Rivas, C.; Báez-González, J. G. *CyTA - Journal of Food* **2017**, *15*, 129.
36. Jing, L.; Lei, Z.; Li, L.; Xie, R.; Xi, W.; Guan, Y.; Sumner, L. W.; Zhou, Z. *J. Agric. Food Chem.* **2014**.
37. Chee, H. Y.; Kim, H.; Lee, M. H. *Mycobiology* **2009**, *37*, 243.
38. Ünal, M. Ü.; Uçan, F.; Şener, A.; Dinçer, S. *Turk J Agric For* **2012**, *36*, 576.

39. Garg, K.; Bowlin, G. L. *Biomicrofluidics* **2011**, *5*.
40. Casasola, R.; Thomas, N. L.; Georgiadou, S. *Journal of Polymer Science B Polymer Physics* **2016**, *54*, 1483.
41. Parize, D. D. da S.; Foschini, M. M.; Oliveira, J. E. de; Klamczynski, A. P.; Glenn, G. M.; Marconcini, J. M.; Mattoso, L. H. C. *J Mater Sci* **2016**, *51*, 4627.
42. Li, J.; Song, G.; Yu, J.; Wang, Y.; Zhu, J.; Hu, Z. *Nanomaterials (Basel)* **2017**, *7*.
43. Sheiko, S. S.; Vainilovitch, I. S.; Magonov, S. N. *Polymer Bulletin* **1991**, *25*, 499.
44. Rodbari, R. J.; Wendelbo, R.; Jamshidi, L. C. L. A.; Hernández, E. P.; Nascimento, L. *Journal of the Chilean Chemical Society* **2016**, *61*, 3120.
45. Nyquist, R. A.; Putzig, C. L.; Leugers, M. A.; McLachlan, R. D.; Thill, B. *Appl Spectrosc* **1992**, *46*, 981.
46. Pitzer, K. S.; Scott, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, *65*, 803.
47. Bhutto, A. A.; Vesely, D.; Gabrys, B. J. *Polymer* **2003**, *44*, 6627.
48. Krasovskii, A. N.; Novikov, D. V.; Osmolovskaya, N. A.; Borisova, S. V. *Polym. Sci. Ser. A* **2012**, *54*, 451.
49. Partal Ureña, F.; Moreno, J. R. A.; López González, J. J. *Tetrahedron: Asymmetry* **2009**, *20*, 89.
50. Schulz, H.; Schrader, B.; Quilitzsch, R.; Steuer, B. *Applied Spectroscopy* **2002**, *56*, 117.
51. Suresh, K.; Kumar, R. V.; Pugazhenthii, G. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* **2016**, *1*, 351.
52. Jiao, L.; Sun, J. *Procedia Engineering* **2014**, *71*, 622.
53. Kang, M.; Jung, R.; Kim, H.-S.; Jin, H.-J. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2008**, *313*, 411.
54. Zheng, J.; He, A.; Li, J.; Xu, J.; Han, C. C. *Polymer* **2006**, *47*, 7095.
55. Miwa, M.; Nakajima, A.; Fujishima, A.; Hashimoto, K.; Watanabe, T. *Langmuir* **2000**, *16*, 5754.
56. Chen, W. S.; Hsieh, P. H.; Yang, W. N.; Fan-Jen, P. Z.; Yang, M.-L.; Yeh, J. M.; Wei, Y.; Chin, T. Y.; Chen-Yang, Y. W. *J. Mater. Chem. B* **2014**, *2*, 1205.

ARTIGO 2

**“MANTAS NANOFIBROSAS DE POLIESTIRENO INTELIGENTES OBTIDAS POR
SOLUTION BLOW SPINNING PARA SENSORIAMENTO DE PH EM VINHO”**

**(Artigo escrito de acordo com as normas da NBR 6022 da ABNT. Material a ser
submetido para publicação em periódico)**

*MANTAS NANOFIBROSAS DE POLIESTIRENO INTELIGENTES OBTIDAS POR SOLUTION BLOW SPINNING
PARA SENSORIAMENTO DE PH EM VINHO **

Kelvi Wilson Evaristo Miranda **

Caio Vinícius Lima Natarelli ***

Adriana Coatrini Thomazi ****

Prof. Guilherme Max Dias Ferreira *****

Maryana Melo Frota *****

Dra. Maria do Socorro Rocha Bastos *****

Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso (Co-orientador) *****

Prof. Juliano Elvis de Oliveira (Orientador) *****

RESUMO

Sensores colorimétricos baseados na técnica solution blow spinning (SBS) apresentam resposta rápida quanto à variação de diferentes propriedades físico-químicas, devido aumento da área superficial e grau de porosidade do nanomaterial. Neste estudo, mantas nanofibras de poliestireno (NFPS), 30% (m/v) com tolueno, com diferentes concentrações de azul de bromotimol (BTB), foram obtidas por SBS para sensoriamento de pH por imersão. Aplicadas como sensor de qualidade de vinho dopado com diferentes concentrações de ácido acético, ácido clorídrico e ácido sulfúrico. A incorporação do BTB não promoveu modificações no diâmetro médio das fibras, 606 ± 242 nm, mas foi possível o encapsulamento. A manta NFPS/BTB-0,2 foi a única obtida a apresentar a banda indicadora de desprotonação em 1703 cm^{-1} no espectro do infravermelho. O potencial halocrômico por imersão e acidez volátil da manta foram estudados. Observou-se que a análise por imersão ocorreu mudanças na coloração quando a manta foi submetida a diferentes soluções de pH (2,0, 6,8 e 10,7) com variação na coloração ($\Delta E > 5$) e no ângulo Hue de 297° (controle) para 45° (ácido), indicando protonação da manta; 300° (básico) e 304° (neutro). Além disso, a mudança de coloração da manta induzida pelos voláteis ácidos no vinho dopado, pode-se observar alteração no quadrante colorimétrico, do quarto (cor azul) para o primeiro quadrante (cor amarela), com coloração mais intensificado na amostra de vinho dopada com ácido acético. Estes resultados corroboram com o potencial uso dos nanomateriais em embalagens alimentícias como inovações tecnológicas através de zonas de sensoriamento na manutenção da qualidade alimentícia.

Palavras-chave: Embalagem. Nanofibra. Sensor. Azul de bromotimol. Poliestireno.

* Artigo apresentado para conclusão do curso de pós-graduação em Engenharia de Biomateriais da Universidade Federal de Lavras, Lavras, Minas Gerais.

** Doutorando no curso de Engenharia de Biomaterias pela Universidade Federal de Lavras, Lavras, Minas Gerais.
Endereço: kelviwilmiranda@gmail.com

*** Mestrando no curso de Engenharia de Biomateriais pela Universidade Federal de Lavras, Lavras, Minas Gerais.
Endereço: caionatarelli@poli.ufrj.br

**** Analista do Laboratório Nacional de Nanotecnologia para Agricultura (LNNA) pela EMBRAPA Instrumentação, São Carlos, São Paulo. Endereço: adriana.tomazi@embrapa.br

***** Professor do Departamento de Química pela Universidade Federal de Lavras, Lavras, Minas Gerais.
Endereço: guilherme.ferreira@dqi.ufla.br

***** Graduanda do curso de Engenharia de Alimentos pela Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará.
Endereço: mary.m.frota@gmail.com

***** Pesquisadora do Laboratório de Embalagens pela EMBRAPA Agroindústria Tropical, Fortaleza, Ceará.
Endereço: socorro.bastos@embrapa.br

***** Pesquisador do Laboratório Nacional de Nanotecnologia para Agricultura (LNNA) pela EMBRAPA Instrumentação, São Carlos, São Paulo. Endereço: luiz.mattoso@embrapa.br

***** Professor do Departamento de Engenharia pela Universidade Federal de Lavras, Lavras, Minas Gerais.
Endereço: juliano.oliveira@deg.ufla.br

1. INTRODUÇÃO

A engenharia de materiais nanoestruturados tem desempenhado papel importante no desenvolvimento de técnicas para obtenção de nanomateriais com grande potencial de aplicação na biomedicina (HAQUE et al., 2017), na construção civil (AZEVEDO; GLEIZE, 2018), em cosméticos (BARBIEUX; PADULA, 2018), no agronegócio (SCOTT; CHEN; CUI, 2018), dentre outros. Em especial, as indústrias alimentícias têm se beneficiado das tecnologias envolvendo o uso de nanomateriais (RAMACHANDRAIAH; HAN; CHIN, 2015; YU et al., 2018), com destaque para o desenvolvimento de embalagens ativas e inteligentes (CERQUEIRA; VICENTE; PASTRANA, 2018; JANJARASSKUL; SUPPAKUL, 2018) adotadas comercialmente como solução para o processo de controle de qualidade e extensão da vida útil de produtos alimentícios (AI; LIU; LU, 2009; JANJARASSKUL; SUPPAKUL, 2018).

As embalagens inteligentes incorporam dispositivos capazes de monitorar e informar, em tempo real, a qualidade do alimento e/ou da própria embalagem por meio de alterações químicas do meio, como modificações no pH (JANJARASSKUL; SUPPAKUL, 2018; SHIVAKUMAR; MADHUSUDAN; KIRUBA DANIEL, 2018; YAM; TAKHISTOV; MILTZ, 2005), produção de CO₂ (PULIGUNDLA; JUNG; KO, 2012), frescor do alimento (LEE et al., 2015), indicador tempo-temperatura (PEREIRA; DE ARRUDA; STEFANI, 2015),

dentre outras. Este conjunto de modificações químicas podem ser avaliadas pelo uso adequado de nanomateriais poliméricos na construção de sensores. Entretanto, para gerar nanomateriais poliméricos com propriedades específicas para aplicações em embalagens inteligentes, é preciso a utilização de técnicas que sejam capazes de modular com precisão a estrutura, a dimensão e a composição em escala nanométrica dos materiais e permitir sua adequada interação/mistura.

No contexto dos nanomateriais poliméricos, a técnica de *solution blow spinning* (SBS) é considerada inovadora para obtenção de nanomateriais unidimensionais versáteis, especialmente nanofibras. Nessa técnica, dois fluidos correntes, incluindo uma solução polimérica formada por um solvente volátil e um gás pressurizado (O₂, N₂, etc.), fluem de forma concêntrica e paralela (DARISTOTLE et al., 2016; MEDEIROS et al., 2009). Quando o solvente se evapora, fibras nanométricas são formadas. Esse tipo de nanomaterial pode apresentar uma grande área superficial e uma alta porosidade dependendo do tipo de polímero (PARIZE et al., 2016) e do tipo de solvente, proporcionando uma característica multifuncional de aplicação desses nanomateriais como sensores (OLIVEIRA et al., 2012). Por exemplo, sensibilidade às mudanças de pH em meio aquoso (KHATTAB et al., 2017) e vapor (GOLMOHAMMADI ROSTAMI et al., 2015) e no monitoramento da qualidade de peixes (MORSY et al., 2016).

Grande parte das pesquisas envolvendo nanofibras tem direcionado as investigações para o desenvolvimento de materiais para diferentes áreas tais como engenharia de tecidos, catálise e sensores químicos, destacando principalmente o uso da técnica *electrospinning* (FORMO et al., 2008; HASAN et al., 2014; LI et al., 2018). Na área alimentícia, as aplicações ainda têm sido consideradas inovadoras, com destaque para a imobilização de substâncias indicadoras em nanofibras que podem levar ao desenvolvimento de sensores halocrômicos. Agarwal et al. (2012), por exemplo, mostraram que a incorporação de diferentes combinações de substâncias indicadoras (vermelho de metila, verde de bromocresol, azul de bromotimol, vermelho de fenol e fenolftaleína) na formação de fibras de Nylon-6 por *electrospinning* não modificou a morfologia das fibras e nem o perfil halocrômico do indicador. Schoolaert et al. (2016) obtiveram sensores colorimétricos de nanofibras eletrofiadas de blenda polimérica (policaprolactona/quitosana) com a incorporação de vermelho de metila e rosa begala. As mantas de nanofibras responderam rapidamente a mudança de pH. Mais recentemente, a técnica de SBS tem sido explorada para o desenvolvimento de nanofibras indicadoras. Khattab et al. (2017) desenvolveram uma manta com potencial halocrômico reversível, formada por poliacrilonitrila (PAN) e tricianofurano-hidrazona (TCF-H) através da técnica de fiação por

sopro, sensível as modificações do pH do meio (vapor ou aquoso). Os autores propuseram o uso do sensor halocrômico nanofibroso de PAN-TCH-H para detecção de aminas e amônia. Estudos como este abrem campo para aplicações em embalagens inteligentes, visto que aminas biogênicas (histamina, cadaverina, tiramina e triptamina) podem promover intoxicações alimentares (SILLA SANTOS, 1996).

No presente estudo, a técnica *solution blow spinning* foi usada para obter nanofibras halocrômicas de poliestireno (PS) incorporadas com indicador azul de bromotimol (BTB). As mantas nanofibrosas de PS/BTB foram investigadas quanto a morfologia das fibras, migração do indicador (processo de lixiviação do corante) e comportamento halocrômico em função do pH em meio aquoso e a vapores ácidos em amostras de vinho tinto. O nanomaterial obtido foi capaz de indicar alterações de pH no meio (aquoso e vapor) através da alteração visual da coloração.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Material

Poliestireno ($M_w = 1,9 \times 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$) (Sigma-Aldrich, St. Louis, USA) foi usado para obtenção das nanofibras. Tolueno (ACS reagent grade, LS Chemicals, Mumbai, USA) e acetona P.A. (ACS solvents, LabSynth® SP, BR) foram utilizados como solventes de fiação e solubilização do indicador, respectivamente. Azul de bromotimol (Qhemis, São Paulo, SP, Brasil) foi incorporado às nanofibras para obtenção das mantas indicadoras. Ácido fosfórico (ACS solvents, Labsynth® SP, BR), fosfato de sódio monobásico (Dinâmica Ltda., SP, BR), fosfato de sódio dibásico (Cromoline Química Fina Ltda., SP, BR), carbonato de sódio anidro (LabSynth® SP, BR), bicarbonato de sódio (LabSynth® SP, BR) e hidróxido de sódio (LabSynth® SP, BR) foram utilizados no preparado de soluções tampões e ajustes de pH. Na análise de aplicação em alimento, foi utilizado vinho tinto seco do tipo Merlot (teor alcoólico de 12,5% vol.) obtido em supermercado local.

2.2 *Solution blow spinning*

As mantas nanofibrosas de poliestireno indicadoras (NFPS/BTB) foram obtidas por *solution blow spinning*. Soluções de PS (30% m/v) foram preparadas em tolueno, enquanto as soluções de BTB foram preparadas em acetona (0,05, 0,1 e 0,2%, massa seca) e tiveram o pH

ajustado para 13 com solução de NaOH 1 mol.L⁻¹. As soluções de PS e BTB foram misturadas na proporção 3:1 para posterior fiação a temperatura ambiente (25 °C), gerando nanofibras de PS com diferentes teores de BTB-0,05, BTB-0,1 e BTB-0,2. Nanofibras controle foram obtidas utilizando o mesmo procedimento na ausência do indicador BTB.

Para o processo de fiação, um compressor de ar (Schulz, model 10VL/200-2HP, Santa Catarina, Brazil) com 100 kPa, isento de umidade e uma bomba de injeção (NE-300, New Era Pump Systems, NY, US) equipada com uma seringa de vidro (F-5500-A, Ismatec, Wertheim, GER) foram utilizados. O sistema operou com uma taxa de alimentação de 7 mLh⁻¹ e uma agulha para fiação com uma distância de protusão de 0,2 mm com 0,5 mm de diâmetro. As fibras foram coletas em coletor rotativo (420 rpm) com distância de trabalho de 15 cm (distância entre a agulha e o coletor rotativo) durante o tempo de 30 min à temperatura ambiente e umidade relativa (UR) ≤ 55%. As amostras obtidas foram colocadas em dessecador sob vácuo durante 3 dias para posterior análise.

2.3 Caracterização das nanofibras

As mantas nanofibrosas foram caracterizadas por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier utilizando um espectrofotômetro modelo Vertex 70 (Bruker, Germany). Os espectros foram gravados no modo de reflectância total atenuada (ATR), aplicando-se 32 scans em faixa espectral de 4000 a 400 cm⁻¹ com resolução de 4 cm⁻¹. As análises das fibras foram realizadas antes e após 24 horas de imersão dos materiais em soluções com valores de pH iguais a 2,0, 6,8 e 10,7. Estes pH foram determinados através de análises preliminares como valores símbolos de avaliação da degradação de alimentos diversos, além do aspecto de neutralidade.

Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em um microscópio modelo Zeiss DSM960 (USA). As amostras foram previamente revestidas com ouro, utilizando um SCD 050 Bal-Tec sputter coater (BalzersAG, Liechtenstein). Os diâmetros médios das fibras foram calculados utilizando o software Image J (National Institutes of Health, Bethesda, MD, USA), analisando a morfologia de 100 fibras escolhidas randomicamente.

2.4 Estudo da migração e colorimetria

Os ensaios de migração seguiram a metodologia proposta por Agarwal et al. (2012) com modificações, para verificar a ocorrência ou não de transferência do BTB complexado a partir

da manta nanofibrosa de poliestireno sob imersão em meio aquoso. Os ensaios foram realizados imergindo amostras de 1 cm² da manta nanofibrosa de NFPS/BTB em 15 mL de soluções tampão pH 2,0 (H₃PO₄ 0,1 mol.L⁻¹ + NaH₂PO₄ 1,0 mol.L⁻¹); pH 6,8 (Na₂HPO₄ 0,1 mol.L⁻¹ + NaH₂PO₄ 1,0 mol.L⁻¹) ou pH 10,7 (Na₂CO₃ 0,2 mol.L⁻¹ + NaHCO₃ 0,2 mol.L⁻¹) por diferentes intervalos de tempo (0, 30, 60, 120, 180, 480, 540, 600 e 1440 min). As absorvâncias das soluções sobrenadantes nos comprimentos de onda de 430 nm (meio ácido) e 615 nm (meio neutro e básico) foram determinadas em um espectrofotômetro UV-vis (modelo UV-1600, Shimadzu, Japan) utilizando o software UVProbe 2.31. Todos os ensaios foram realizados em estado estacionário sob temperatura de 25 °C.

A variação da coloração das mantas de NFPS/BTB foram determinadas a partir das coordenadas do espaço de cores da Comissão Internacional de Iluminação (CIE), obtidas utilizando um Minolta Chromameter CR-400 (Osaka, Japan). No espaço de cor CIE L*a*b*, L* significa luminosidade, a* representa a posição entre verde (valor negativo) e vermelho (valor positivo) e b* a posição entre amarelo (valor positivo) e azul (valor negativo). Além disso, foi avaliado o ângulo Hue (0 – 360°) para apresentar as medidas dos atributos visuais e sua distribuição nos quadrantes. As medidas de coloração foram realizadas após 24 horas de imersão do nanomaterial nas soluções tampões e para cada análise foi realizada uma média de dez leituras. A diferença total de cor (ΔE) entre as NFPS/BTB submetidas às diferentes condições foi calculada pela equação:

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

em que ΔL é a diferença de luminosidade entre as amostras e Δa e Δb são as diferenças de coloração entre as amostras referente à coloração vermelha e amarela, respectivamente.

2.5 Avaliação halocrômica das mantas nanofibrosas de NFPS/BTB-0,2 em amostras de vinho

A resposta halocrômica da manta NFPS/BT-0,2 a vapores ácidos gerados em amostras de vinho foi avaliada. Para isso, 10 mL da amostra de vinho foram adicionadas a tubos de ensaio e dopados com diferentes ácidos: ácido acético glacial P.A. (AA_v), ácido clorídrico P.A.-ACS (CA_v) e ácido sulfúrico P.A.-ACS (SA_v) nas seguintes concentrações: 0,0, 1,2, 2,4, 4,8, 7,6 e 10,0 gL⁻¹, segundo adaptação das metodologias proposta por Lozano et al. (2011) e Hopfer et al. (2015). Então, amostras de manta de NFPS/BTB-0,2 de diâmetro igual a 1 cm² foram

introduzidas na parte interna das tampas dos tubos de ensaio, que foram então fechados rapidamente e deixados em repouso sob temperatura de 25 °C. Para o estabelecimento do equilíbrio líquido-vapor ficou estabelecido o tempo de 30 min, valor este determinado em análises prévias.

Após o tempo de contato estabelecido, as mantas foram removidas e imediatamente analisadas em um Minolta Chromameter CR-400 quanto ao ângulo Hue (°h) e a diferença total de cor (ΔE). A ΔE das mantas de NFPS/BTB-0,2 foram determinadas a partir da Equação 1.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização morfológica e estrutural das mantas nanofibrosas

As mantas nanofibrosas de poliestireno contendo diferentes concentrações de BTB, obtidas pela técnica de *solution blow spinning*, são apresentadas na **Fig. 1**.

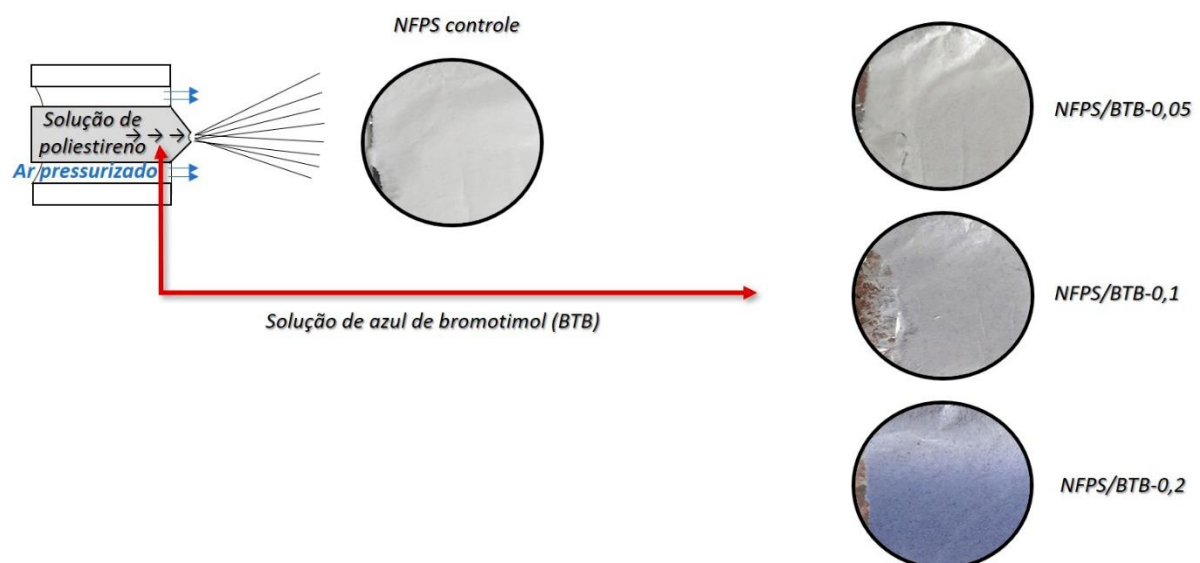


Figura 4. Mantas nanofibrosas de poliestireno contendo diferentes concentrações de azul de bromotimol (0,05, 0,1 e 0,2%, massa seca), obtidas por solution blow spinning (SBS) com tempo de coleta de 30 min à temperatura ambiente e $UR \leq 55\%$.

O aumento da concentração de BTB na solução para fiação resultou em alteração visual na coloração das mantas nanofibrosas do polímero do branco para o azul, sendo que para a maior concentração de BTB (NFPS/BTB-0,2) observou-se maior intensidade da cor azul. Para avaliar o efeito da adição do indicador sobre o perfil morfológico das mantas nanofibrosas de

poliestireno, micrografias de MEV na ausência e presença do BTB foram obtidas e os respectivos diâmetros médios foram calculados, como apresentado na **Fig. 2**.

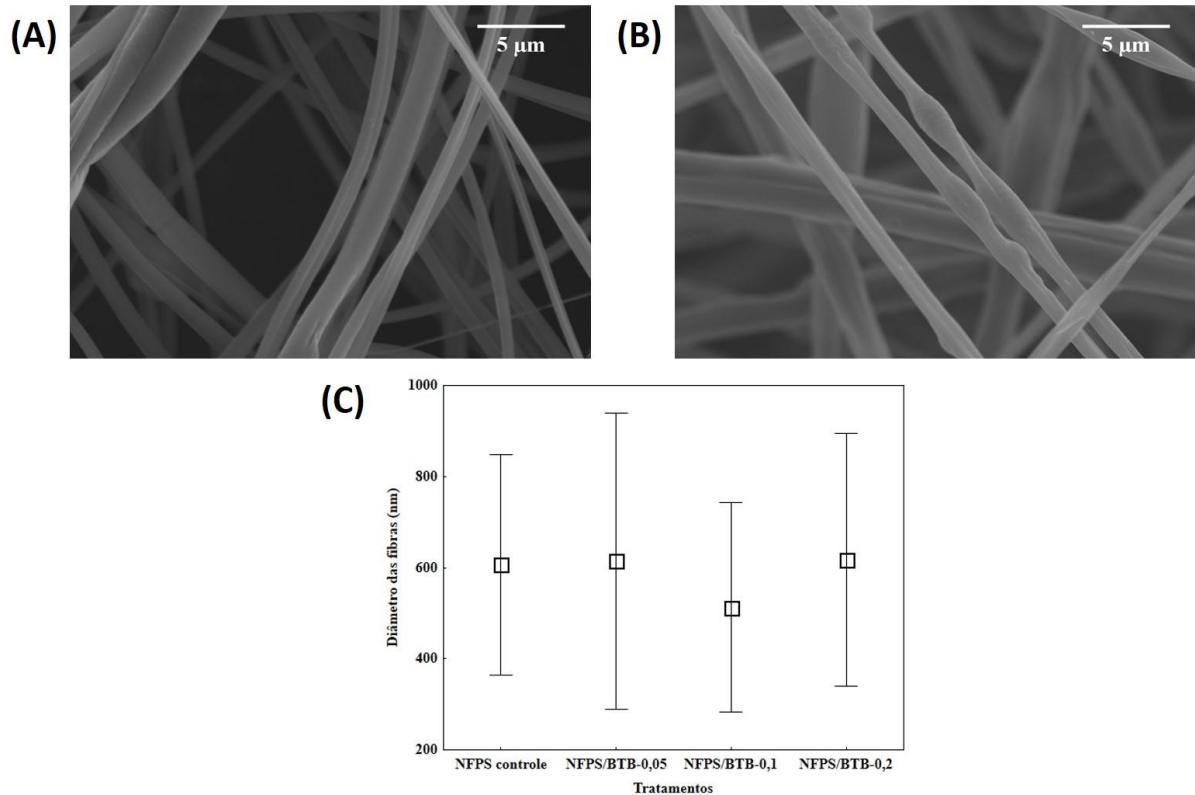


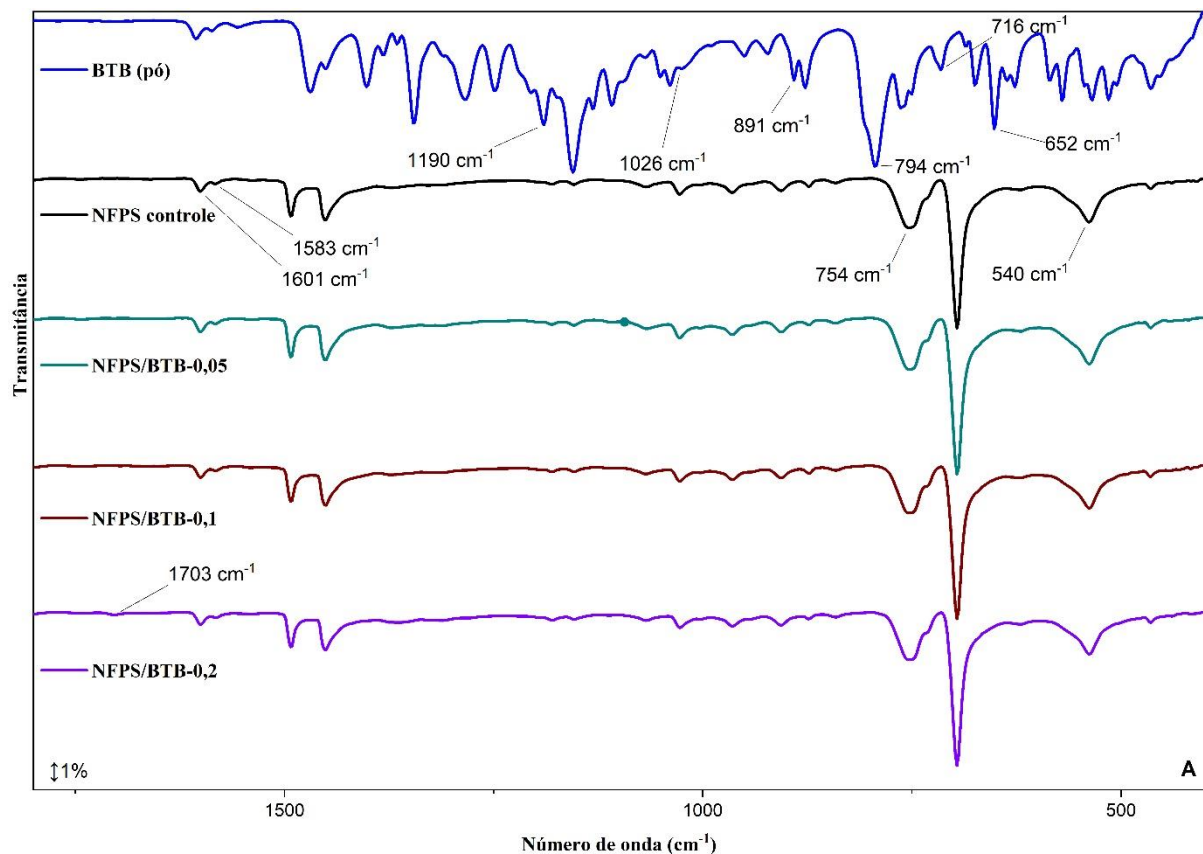
Figura 5. Imagens de MEV das mantas poliméricas nanofibras obtidas por SBS: (A) NFPS controle; (B) NFPS/BTB-0,2 e (C) diâmetros médios das nanofibras em função da concentração de BTB (média \pm desvio padrão; $n = 100$).

Os perfis morfológicos das mantas nanofibras na ausência e presença do BTB foram similares. As micrografias mostraram, entretanto, que a presença do BTB na concentração de 0,2% m/m (**Fig. 2-B**) levou à formação de imperfeições na morfologia das fibras poliméricas. Apesar disso, os diâmetros médios das fibras obtidas (**Fig. 2-C**) não apresentaram diferenças nos valores do diâmetro médio, para as diferentes concentrações de indicador utilizada. NFPS controle apresentaram uma variação nos diâmetros médios de 606 ± 242 nm, enquanto a NFPS/BTB-0,2 de 618 ± 277 nm.

Segundo a literatura, o uso de indicadores de pH para obtenção de nanofibras poliméricas não resulta em alterações no diâmetro médio das fibras (AGARWAL et al., 2012; VAN DER SCHUEREN et al., 2010). Neste trabalho, não foram observadas formações de beads. A literatura reporta que a incorporação de indicadores promove a formação de beads nas nanofibras poliméricas (AGARWAL et al., 2012; BENITO et al., 2017; MEDEIROS et al., 2009). Agarwal et al. (2012), por exemplo, observaram a presença de beads em mantas

nanofibras de Nylon-6 contendo uma combinação dos indicadores vermelho de metila, verde de bromocresol, azul de bromotimol, vermelho fenol e fenolftaleína, obtidas por eletrofiação. Khattab et al. (KHATTAB et al., 2017) observaram na morfologia das nanofibras de poliacrilonitrila (PAN) que o aumento da concentração do indicador, 5% de triciano-furano-hidrazona (TCF-H), promoveu a formação de beads, indicando a presença de corante na matriz polimérica. A formação dos beads pode ser decorrente de duas situações: ajuste nos parâmetros da fiação por sopro, como pressão do gás e taxa de injeção da solução poliméricas (BENITO et al., 2017; MEDEIROS et al., 2009) e/ou instabilidade do jato polimérico ejetado da fiação devido à alta concentração do indicador utilizado. Dessa forma, as mantas NFPS podem ter atuado como reservatórios ou encapsuladores do indicador BTB nas fibras de PS, como evidenciado visualmente na **Fig.1**.

A adição de componentes à matriz polimérica durante o processo de fiação para obtenção das fibras pode promover alterações ou surgimento de novas bandas nos espectros de FTIR das fibras, indicando possíveis interações químicas entre os componentes formadores das mantas nanofibras (WU et al., 2009). Assim, a fim de avaliar como ocorreu a incorporação do indicador durante o processo de formação das nanofibras, espectros de infravermelho das mantas nanofibras de PS, na presença e ausência de BTB, foram obtidos e comparados com os espectros do PS e do BTB puros (**Fig. 3**).



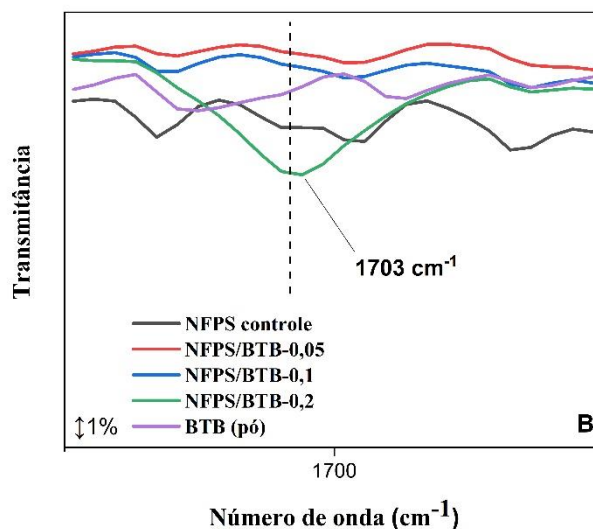


Figura 6. Espectros de FTIR das mantas nanofibras de PS controle (NFPS), PS com BTB (NFPS/BTB) em diferentes concentrações de indicador e BTB puro (A) ampliação do número de onda 1703 cm^{-1} (B).

O espectro do polímero PS puro (espectro não apresentado) não apresentou diferença em relação ao espectro do PS na forma de nanofibra, na ausência do BTB, indicando que o processo de fiação por sopro para formação das nanoestruturas não afetou a estrutura do polímero. No espectro da nanofibra de PS controle, observa-se que o polímero é atático, indicado pelas bandas em 754 cm^{-1} e 540 cm^{-1} referentes a vibração de flexão e deflexão angular fora do plano da ligação C-H dos anéis aromáticos, respectivamente (HUAN et al., 2015; NYQUIST et al., 1992; RODBARI et al., 2016; SHEIKO; VAINILOVITCH; MAGONOV, 1991). A banda em 1601 cm^{-1} é associada à vibração simétrica C=C no plano do anel aromático monosubstituído e em 1583 cm^{-1} , ao estiramento no plano C=C do anel benzênico (BHUTTO; VESELY; GABRYS, 2003; KRASOVSKII et al., 2012; SHEIKO; VAINILOVITCH; MAGONOV, 1991). No espectro de FTIR do BTB puro foram identificadas as bandas características em regiões próximas de 1190 cm^{-1} e 1026 cm^{-1} , correspondentes às vibrações do grupamento $-\text{SO}_3$ (RAHMAN et al., 2017). As bandas em 891 cm^{-1} e 794 cm^{-1} estão associadas ao estiramento simétrico e assimétrico de S-O-C, respectivamente (AZMI et al., 2015). Em 716 cm^{-1} uma banda pouco intensa associada à vibração de alongamento de C-S pode ser observada (COATES, 2006). Em 652 cm^{-1} , uma banda estreita apareceu resultante do estiramento vibracional da ligação C-Br alifático (RAHMAN et al., 2017).

A adição do BTB às fibras de PS não levou ao aparecimento de bandas características do indicador nos espectros das fibras modificadas NFPS/BTB-0,05 e NFPS/BTB-0,1. Além

disso, o processo de incorporação do BTB não promoveu deslocamento das bandas associadas ao PS nos espectros das fibras, indicando que a incorporação do indicador se deu por interações intermoleculares de intensidade fraca, provavelmente interações do tipo Forças de London entre os grupamentos hidrofóbicos do BTB (anéis benzênicos e ligações $-CH_3$) e a superfície hidrofóbica do polímero (QI et al., 2003). Além disso, apenas uma nova banda de baixa intensidade em 1703 cm^{-1} (**Fig. 3B**), ausente no espectro do BTB puro, apareceu no espectro da NFPS/BTB-0,2 comparado ao espectro da fibra na ausência do indicador.

A presença de quantidades crescentes de um ou mais componentes em uma amostra pode tornar mais evidenciada uma banda no espectro no infravermelho (CARPENTER; CROWE, 1989). Entretanto, as baixas concentrações do indicador utilizadas podem ter resultado na ausência de bandas associadas ao BTB nos espectros das fibras NFPS/BTB-0,05 e NFPS/BTB-0,1. Khattab et al. (KHATTAB et al., 2017) também observaram que a incorporação do indicador TCF-H nas mantas nanofibrosas de PAN não levaram ao aparecimento de novas bandas espectrais em relação a manta na ausência do indicador, propondo que não houve ocorrência de reações químicas durante o processo de incorporação.

A banda com absorção em 1703 cm^{-1} provavelmente refere-se ao estiramento do grupamento $C=O$ (COATES, 2006), indicando que o BTB encontra-se desprotonado, fornecendo a coloração azul à manta nanofibrosa (**Fig. 1**) com potencial ação indicadora para sensoriamento de pH.

3.2 Avaliação da capacidade indicadora de pH das NFPS/BTB-0,2

O efeito da variação do pH do meio apresenta importante ação indicadora de qualidade nos alimentos durante o armazenamento, visto que esse parâmetro depende da alteração química dos alimentos por meio de reações de deterioração (BALDERAS-HERNÁNDEZ et al., 1998; DOWDING et al., 2005; QI et al., 2003). Os diferentes tipos alimentos podem apresentar variações quanto aos níveis de pH durante o processo de deterioração. Por exemplo, alimentos de baixa acidez $pH > 4,5$ (carnes, pescado e ovos) apresentam mais atividade deteriorante por ação microbiana, enquanto os alimentos com alta acidez (frutas, hortaliças e bebidas), possuem uma ação deteriorante de ordem fúngica e bioquímica. Nesse sentido, foi verificada a capacidade de sensoriamento da manta NFPS/BTB-0,2 submetida a diferentes pH.

As amostras de nanofibras NFPS/BTB-0,2 foram submersas em soluções com pH iguais a 2,0, 6,8 e 10,7. A **Fig. 4** mostra as alterações visuais da coloração das mantas, que foram quantificadas quanto ao ângulo Hue e por meio das diferenças totais de cor (ΔE) (**Tabela 1**).

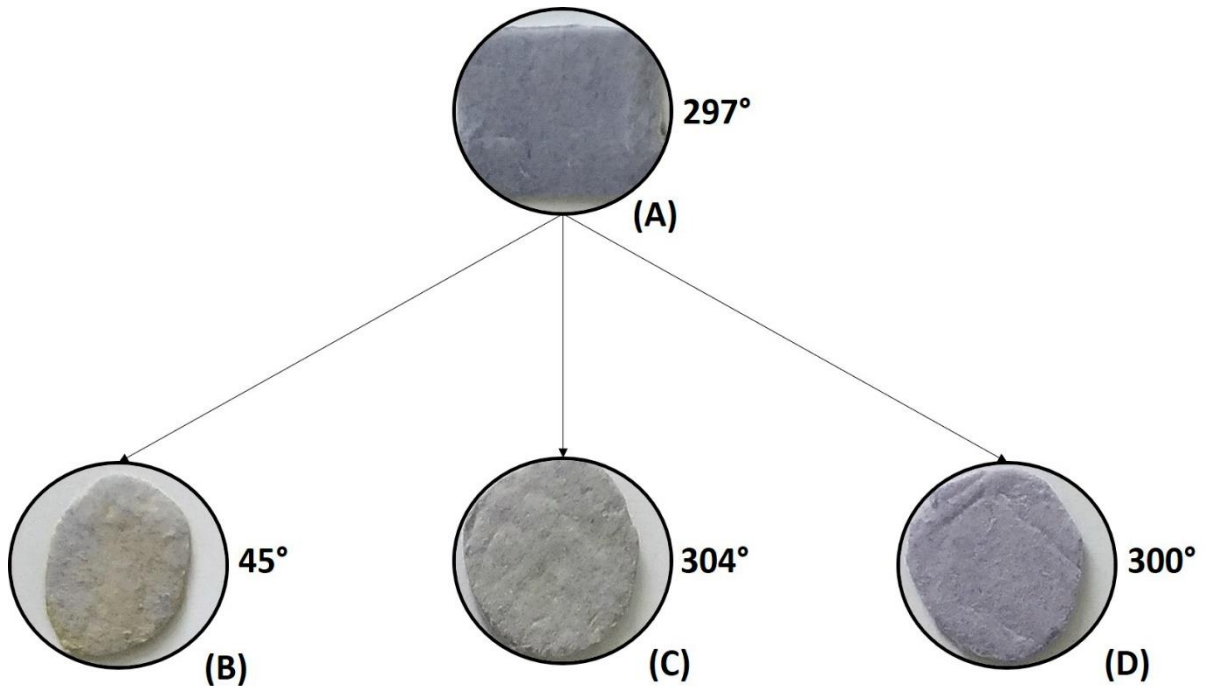


Figura 7. Mantas nanofibrosas de poliestireno com 0,2% (m/m) de azul de bromotimol obtidas por solution blow spinning (SBS): NFPS/BTB-0,2 (referência) (A) imersa em soluções tampão com pH 2,0 (B), 6,8 (C) e 10,7 (D) após 24 horas, com os respectivos valores do ângulo Hue.

Tabela 4. Diferença total de cor (ΔE) observada entre as nanofibras NFPS/BRB-0,2 submetidas aos meios ácido (pH 2,0), neutro (pH 6,8) e básico (pH 10,7).

ΔE		
Condição do meio	Neutro	Básico
Ácido	8,26	14,66
Neutro	-	7,45

Observa-se que a manta NFPS/BTB-0,2 (referência) ao ser adicionada em meio ácido, ocorreu mudança na cor da manta de azul para amarelo. Em termos de angulação colorimétrica, variou de 297° para 45° em relação ao ângulo Hue. Os valores de ΔE obtidos foram superiores a 5 para todas as combinações de amostras, indicando que há diferença entre as colorações das mantas submetidas aos diferentes tipos pH, podendo ser facilmente identificada a olho nu (TASSANAWAT et al., 2007). Além disso, a diferença de cor entre as mantas submetidas ao meio ácido e básico foi superior a 12, mostrando que as cores dos dois materiais pertencem a quadrantes de cor distintos (AGARWAL et al., 2012). Estes materiais apresentaram uma variação de quadrantes do I para o IV, ou seja, 45° e 300° do ângulo Hue.

O BTB é um corante com valor de pK_a igual a 7,1 que em meio ácido ($pH < 6$) encontra-se completamente protonado, apresentando-se na cor amarela. Em meio básico ($pH > 7$) o corante encontra-se em sua forma desprotonada e tem coloração azul (DOWDING et al., 2005). As estruturas do BTB nos diferentes valores de pH são apresentadas na **Fig. 5**. A alteração da cor da manta NFPS/BRB-0,2 de azul para amarelo quando submetida ao meio ácido resultou da protonação da molécula de azul de bromotimol na superfície da nanofibra.

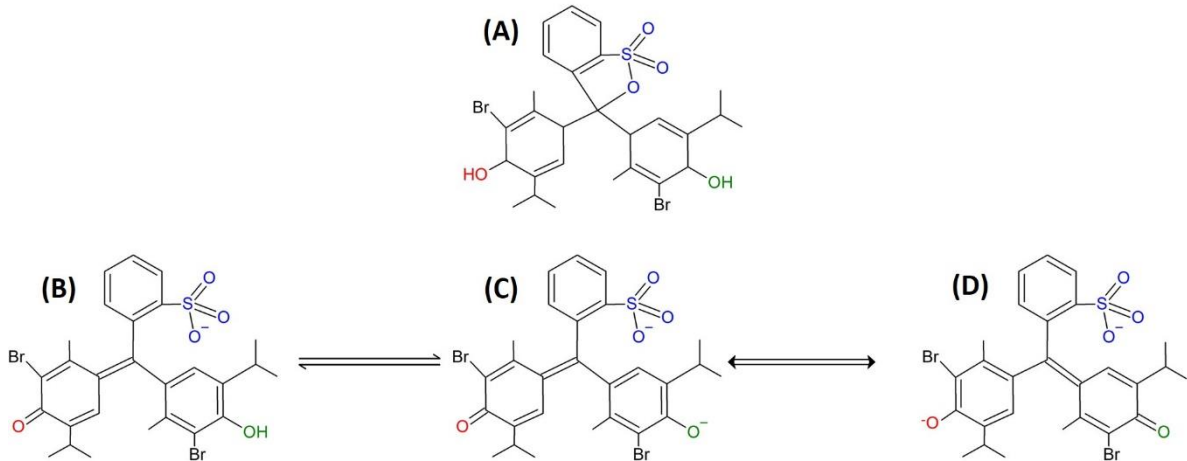


Figura 8. Estrutura da molécula de BTB (A) em meio ácido (B) e em meio básico (C). (D) é uma estrutura ressonante da espécie C.

A **Fig. 6** apresenta os espectros de FTIR das fibras após a imersão nas soluções aquosas de diferentes valores de pH.

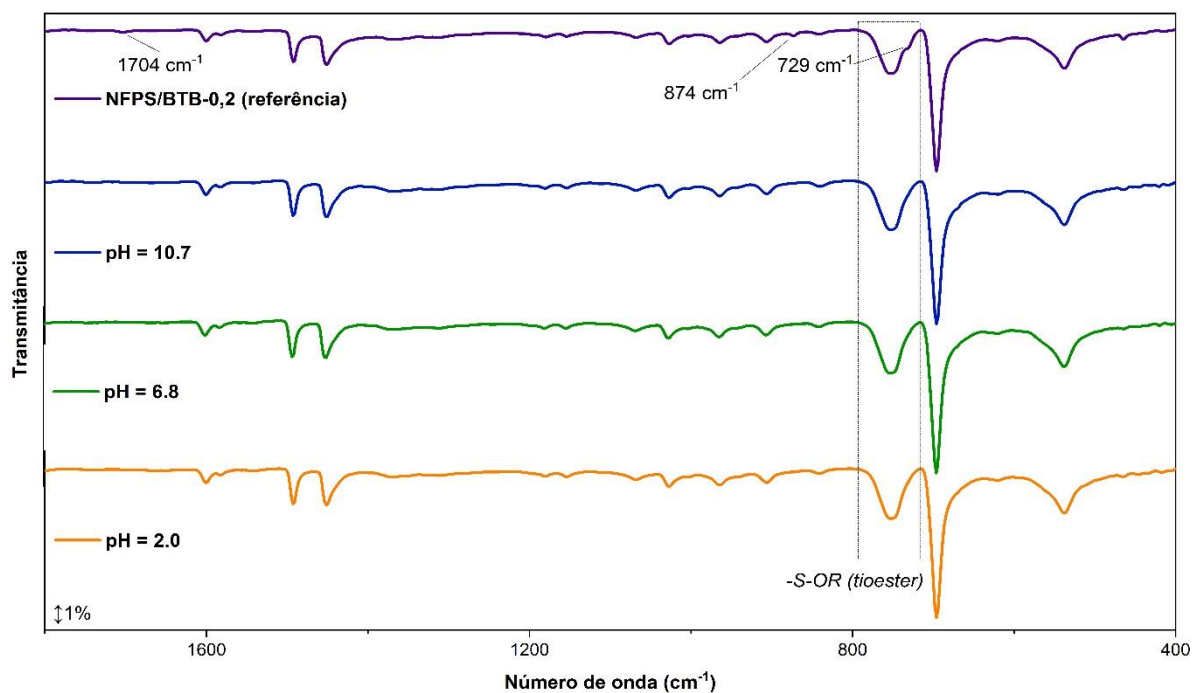


Figura 9. Espectro de FTIR das mantas de NFPS/BTB-0,2 (referência) antes e após imersão de 24 horas em soluções de pH 2,0, 6,8 e 10,7. As mantas foram secas em dessecador por 48 horas.

A imersão da manta NFPS/BTB-0,2 nos diferentes meios aquosos levou ao desaparecimento de algumas bandas no espectro de FTIR. A banda em 1704 cm^{-1} , referente ao estiramento de C=O (COATES, 2006) característico da manta de referência NFPS/BTB-0,2 não apareceu nos demais espectros (Fig. 6).

As bandas entre $900\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ estão associadas ao estiramento vibracional simétrico S-O-C (tioester) do BTB com formação de duas bandas (COATES, 2006; LAKSHMI et al., 2016; SAHIL et al., 2012). Provavelmente a imersão no meio aquoso levou à quebra da ligação O-C do tioester (estrutura A da Fig. 5) induzida pela desprotonação do grupo hidroxila que ocorre quando o BTB foi colocado em meio aquoso, levando ao desaparecimento da banda em 729 cm^{-1} . Isto pode ter sido proporcionado devido as alterações na estrutura do indicador devido a protonação/desprotonação do grupo sulfonato e fenílico (DOWDING et al., 2005).

Apesar das alterações importantes observadas nos espectros de FTIR da manta NFPS/BTB-0,2 após imersão em meio aquoso com diferentes valores de pH, o desaparecimento de algumas bandas pode estar associado a migração do indicador a partir das fibras para a solução, reduzindo a concentração do BTB na manta indicadora.

Apesar das alterações importantes observadas nos espectros de FTIR da manta NFPS/BTB-0,2 após imersão em meio aquoso com diferentes valores de pH, o desaparecimento de algumas bandas pode estar associado a migração do indicador a partir das fibras para a solução, reduzindo a concentração do BTB na manta indicadora. Ao mesmo tempo, esse fenômeno de migração possui grande importância para determinar a aplicação das mantas indicadoras. Assim, a migração de BTB a partir das mantas NFPS/BTB-0,2 para o meio aquoso em função do tempo foi investigada para os diferentes valores de pH e os resultados são mostrados na Fig.7.

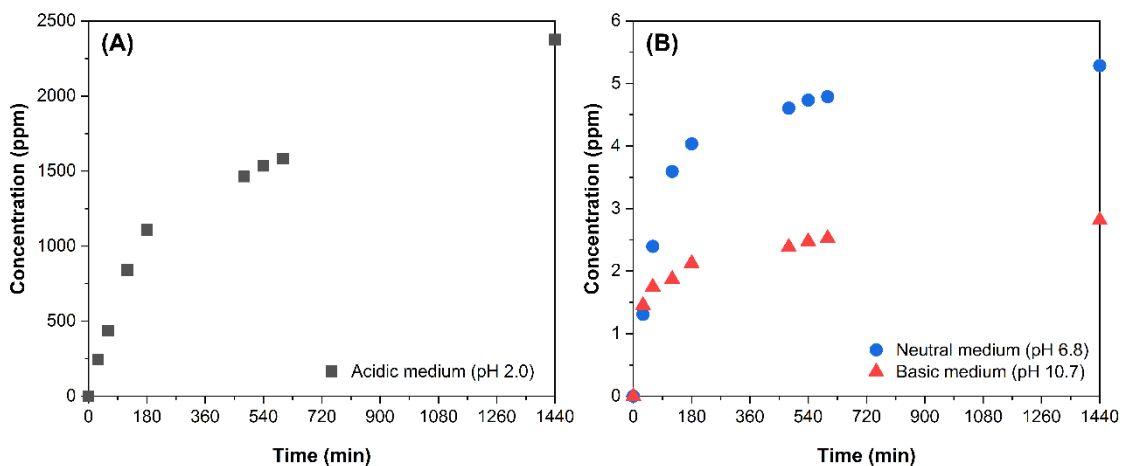


Figura 10. Migração do BTB a partir da manta referência, NFPS/BTB-0,2, para meio aquoso em diferentes valores de pH: 2,0 (A), 6,8 e 10,7 (B).

Em meio ácido (**Fig. 7A**) pode-se observar uma elevada migração do BTB para a solução aquosa, com tempo de equilíbrio superior a 1440 min de ensaio. Para os meios neutro e básico (**Fig. 7B**), a migração do indicador para o meio aquoso também aumentou com tempo. Entretanto, em concentrações muito baixas de indicador na solução (menores do que 6 ppm) em condições de equilíbrio, ficando assim dentro do limite máximo estabelecido pela EU Commission Regulation n.º 10/2011 (10 mg.dm⁻²) (EUROPEAN COMMISSION, 2011). Esse resultado demonstra a aplicabilidade do sistema em alimentos de pH básico e neutro.

A migração elevada do corante para a solução em meio ácido pode ser explicada por uma menor estabilidade da interação PS-BTB quando expostos a soluções ácidas, induzindo assim a liberação do BTB incorporado na nanofibra.

3.3 Aplicação das NFPS/BT-0,2 halocrômicas em vinho

O Padrão de Identidade e Qualidade (PIQ) dos vinhos depende do teor de açúcar (suave, seco, demi-seco, etc.), do tipo de uva (cabernet sauvignon, malbec, merlot, etc.) e da cor (tinto, branco ou rosé), promovendo uma construção multifacetada para a definição de qualidade de vinhos (HOPFER et al., 2015; LOZANO et al., 2011). A perda da qualidade do vinho gera alteração nos principais atributos sensoriais (aroma e sabor), pode ser identificada de forma rápida pelos odores desagradáveis formados pelos compostos voláteis produzidos durante o processo fermentativo (LOZANO et al., 2011). Durante o processo de degradação do vinho, são formados aromas característicos de acetato de etilo, compostos relacionados à cortiça, enxofre e, principalmente, ácido acético (LOZANO et al., 2011).

O ácido clorídrico é bastante utilizado na hidrólise de amido e proteínas nas indústrias de alimentos (WANG; COPELAND, 2015). Já o ácido sulfúrico, quando muito diluído, pode ser utilizado pelas indústrias de alimentos como acidulante, aditivo alimentar reconhecido pelo número E513, por exemplo nas indústrias de laticínios para a produção de queijo (SCORDINO et al., 2018) e nas usinas de açúcar para obtenção de etanol (COSTA; CERRI; CECCATO-ANTONINI, 2018). Além disso, é utilizado nas indústrias de vinho para acidificação do tartarato de cálcio para obtenção do ácido tartárico livre (LOURENÇO et al., 2018). A Figura 8 apresenta o potencial halocrômico das mantas nanofibrosas de NFPS/BTB-0,2 em amostras de vinho dopadas com diferentes tipos de ácidos.

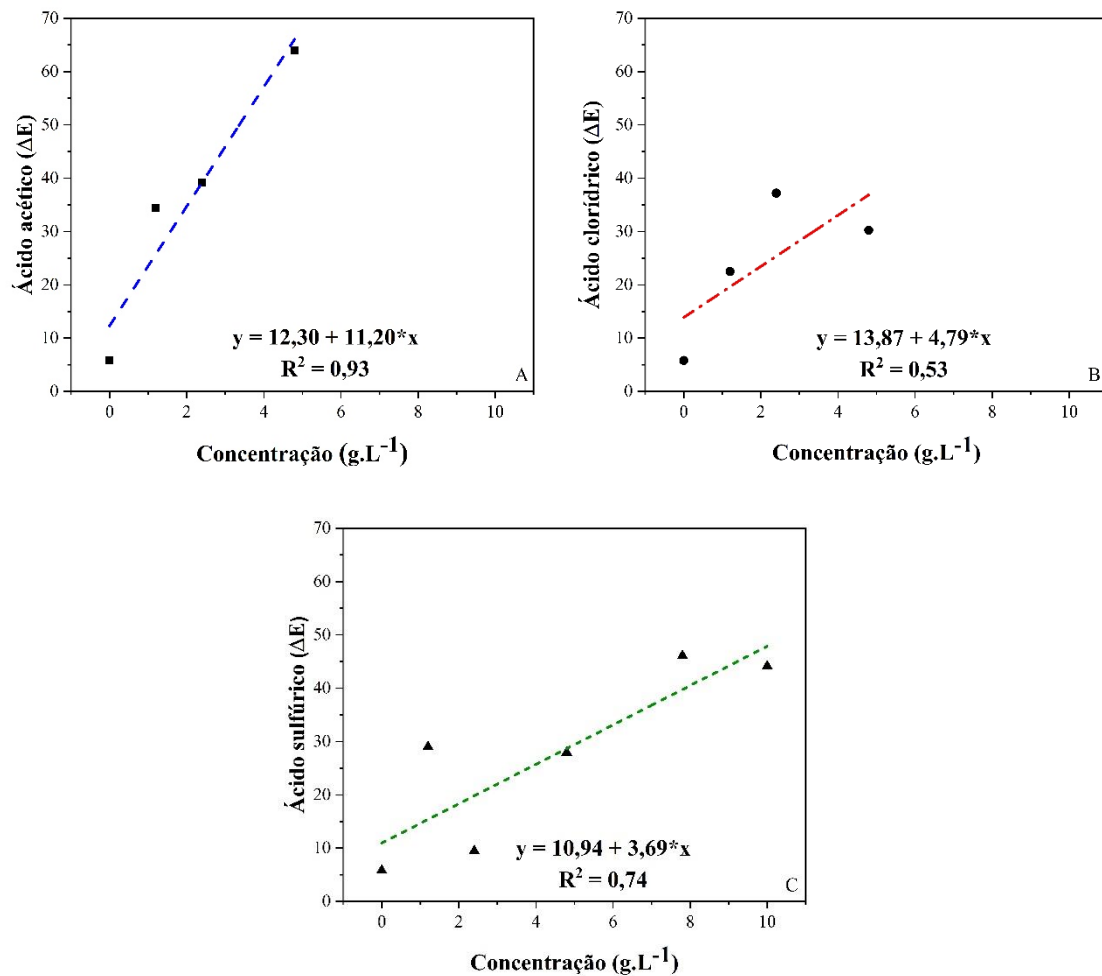


Figure 11. Variação de cor (ΔE) das mantas nanofibras NFPS/BTB-0,2 em vapores ácidos produzidos em amostras de vinho dopados com diferentes concentrações de ácidos (0, 1,2, 2,4, 4,8, 7,6 e 10 g.L^{-1}): ácido acético (A), ácido clorídrico (B) e ácido sulfúrico (C), após 30 minutos de equilíbrio líquido-vapor.

Os resultados mostram mudanças na coloração da manta nanofibrosa aos compostos voláteis ácidos, indicando ΔE de azul para amarelo (**Fig. 8**). Esta mudança na coloração ocorre devido ao processo de protonação do BTB (**Fig. 6**) com a interação dos ácidos voláteis ao material indicador encapsulado na nanofibra. As alterações de cor foram observadas a olho nu em concentrações de ácido superiores a 1,2 g.L^{-1} para as dopagens com ácido acético (AA) (**Fig. 8A**). A variação no ângulo Hue ocorreu de 300° (NFPS/BTB-0,2 referência) de coloração azul, variando de 82° a 95° para coloração amarelo intenso, proporcional ao aumento da concentração de BTB na manta.

Para os voláteis de ácido clorídrico (CA) (**Fig. 8B**), a mudança de coloração iniciou em concentrações superiores a 1,2 g.L^{-1} , com variação do azul (300°) a faixas de cor amarela de 68° a 87° do ângulo Hue. Já para a dopagem com ácido sulfúrico (SA) (**Fig. 8C**), a mudança na coloração só foi perceptível em valores superiores a 4,8 g.L^{-1} . A angulação variou de 81° a 89°

para a cor amarela. Diferentemente, para a curva de SA, cuja variação de coloração da manta nanofibrosa não atingiu uma constância nos valores na faixa de concentração investigada, indicando que este ácido teve menos capacidade de induzir a formação de vapores ácidos que interagissem com a manta. As mantas submetidas aos vapores ácidos de AA e CA apresentaram uma estabilidade nas concentrações $\geq 7,6 \text{ g.L}^{-1}$.

Segundo a FAO (Food Administration and Organization of the United Nations) em colaboração com FAO's Rural Infrastructure and Agro-Industries Division, a qualidade do vinho é mensurada através de análises químicas, inclusive o teor de ácido volátil (FAO, 2009). Neste caso, o teor deve ser inferior a $1,1 \text{ g.L}^{-1}$ para vinhos (FAO, 2009). Já para a legislação brasileira, os vinhos de mesa, vinho fino e vinho nobre podem apresentar até $1,2 \text{ g.L}^{-1}$ de acidez volátil (MAPA, 2018). O material desenvolvido nesta pesquisa apresentou um potencial indicador qualitativo na qualidade do vinho, através da mudança de coloração e intensidade da cor (ângulo Hue) da manta nanofibrosa de 300° (cor azul) da manta controle para 82° ($1,2 \text{ g.L}^{-1}$ de ácido acético), intensificando para 95° ($10,0 \text{ g.L}^{-1}$ de ácido acético).

4. CONCLUSÃO

A incorporação de indicador universal de pH, azul de bromotimol (BTB), nas soluções poliméricas para obtenção de nanofibras de poliestireno (NFPS) por *solution blow spinning* (SBS) foi excelente. No aspecto visual, as mantas obtidas apresentaram diferentes colorações ao longo que aumentava a concentração do BTB. A incorporação do BTB às NFPS não promoveu alterações no diâmetro médio, mas promoveu suaves modificações na morfologia das nanofibras. Tais modificações, podem estar relacionados ao encapsulamento do BTB pela nanofibra polimérica. Além disso, apenas na manta fiada com 0,2 % (m/m) de indicador, apresentou a banda 1703 cm^{-1} no espectro de FTIR, indicando que o material estava no estado desprotonado. Em vista disso, foram realizados testes de imersão em diferentes soluções de pH (ácido, básico e neutro) para avaliar a variação da coloração do material. Dessa forma, a manta apresentou variação na coloração ($\Delta E > 5$) e mudança do matiz de 297° da manta referência (NFPS/BTB-0,2) para 45° (meio ácido), 300° (meio básico) e 304° (meio neutro). Dessa forma, o potencial halocromico da manta se apresentou como uma excelente alternativa no desenvolvimento de nanomaterial inteligente, tendo em vista a sua mudança de coloração visual às modificações do pH no meio. Em vista disso, a NFPS/BTB-0,2 foi aplicada para verificar o seu potencial como indicador de acidez volátil em vinho dopado com ácido acético, ácido clorídrico e ácido sulfúrico. A manta nanofibrosa apresentou rápida resposta através da

mudança de coloração de azul (300°) para amarelo (82° a 95°) para vapores ácidos de ácido acético. Em vista dos ácidos clorídricos e sulfúrico que apresentaram respostas mais lentas, devido o processo de interação com o vinho e baixa produção de voláteis ácidos capazes de promover uma modificação na coloração da manta a olho nu. Estes resultados, sugerem que as mantas nanofibras de NFPS/BTB-0,2 podem ser utilizadas como nanomateriais indicadores multiaplicáveis desde avaliação por contato/imersão e/ou vapores (voláteis ácidos) com utilidade em embalagens inteligentes de alimentos para avaliar a qualidade de bebidas, como o vinho ao longo do tempo de vida útil durante o transporte e armazenamento.

AGRADECIMENTOS

This work was financially supported by FAPEMIG (Grant Number: APQ-01505-15, APQ-00906-17), CNPq (402287/2013-4, 302044/2015-9, 403357/2016-0, 302469/2018-4), MCTI-SisNano, CAPES, FINEP, Nanotechnology National Laboratory for Agriculture, EMBRAPA Instrumentação and EMBRAPA Tropical Agroindustry.

REFERÊNCIAS

AGARWAL, A. et al. Development of universal pH sensing electrospun nanofibers. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 161, n. 1, p. 1097–1101, 3 jan. 2012.

AI, K.; LIU, Y.; LU, L. Hydrogen-bonding recognition-induced color change of gold nanoparticles for visual detection of melamine in raw milk and infant formula. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 27, p. 9496–9497, 15 jul. 2009.

AZEVEDO, N. H. DE; GLEIZE, P. J. P. Effect of silicon carbide nanowhiskers on hydration and mechanical properties of a Portland cement paste. **Construction and Building Materials**, v. 169, p. 388–395, 30 abr. 2018.

AZMI, S. N. H. et al. Determination of Buspirone HCl in Commercial Dosage Forms by Extractive Spectrophotometric Method and Comparison by HPLC Method. **Science Journal of Analytical Chemistry**, v. 3, n. 6, p. 91, 23 out. 2015.

BALDERAS-HERNÁNDEZ, P. et al. Determination of pK(a)'s for thymol blue in aqueous medium: evidence of dimer formation. **Talanta**, v. 46, n. 6, p. 1439–1452, ago. 1998.

BARBIEUX, D.; PADULA, A. D. Paths and Challenges of New Technologies: The Case of Nanotechnology-Based Cosmetics Development in Brazil. **Administrative Sciences**, v. 8, n. 2, p. 16, 11 maio 2018.

BENITO, J. G. et al. Solution Blow Spinning and Obtaining Submicrometric Fibers of Different Polymers. **International Journal of Nanoparticles and Nanotechnology**, 1. v. 3, n. 7, p. 1–10, 24 jun. 2017.

BHUTTO, A. A.; VESELY, D.; GABRYS, B. J. Miscibility and interactions in polystyrene and sodium sulfonated polystyrene with poly(vinyl methyl ether) PVME blends. Part II. FTIR. **Polymer**, v. 44, n. 21, p. 6627–6631, 1 out. 2003.

CARPENTER, J. F.; CROWE, J. H. An infrared spectroscopic study of the interactions of carbohydrates with dried proteins. **Biochemistry**, v. 28, n. 9, p. 3916–3922, 2 maio 1989.

CERQUEIRA, M. A.; VICENTE, A. A.; PASTRANA, L. M. Nanotechnology in Food Packaging: Opportunities and Challenges. In: CERQUEIRA, M. Â. P. R. et al. (Eds.). **Nanomaterials for Food Packaging**. Micro and Nano Technologies. [s.l.] Elsevier, 2018. p. 1–11.

COATES, J. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. In: **Encyclopedia of Analytical Chemistry**. [s.l.] American Cancer Society, 2006.

COSTA, M. A. S.; CERRI, B. C.; CECCATO-ANTONINI, S. R. Ethanol addition enhances acid treatment to eliminate *Lactobacillus fermentum* from the fermentation process for fuel ethanol production. **Letters in Applied Microbiology**, v. 66, n. 1, p. 77–85, 2018.

DARISTOTLE, J. L. et al. A Review of the Fundamental Principles and Applications of Solution Blow Spinning. **ACS applied materials & interfaces**, v. 8, n. 51, p. 34951–34963, 28 dez. 2016.

DOWDING, C. E. et al. A new method for gaining insight into the chemistry of drying mineral surfaces using ATR-FTIR. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 292, n. 1, p. 148–151, 1 dez. 2005.

EUROPEAN COMMISSION. ° 10/2011. Commission Regulation (EU) n.° 10/2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food. . 15 jan. 2011, p. 1–89.

FAO. **Agribusiness Handbook - Grapes Wines**. Rome, Italy: FAO Investment Center Division, 2009.

FORMO, E. et al. Functionalization of Electrospun TiO₂ Nanofibers with Pt Nanoparticles and Nanowires for Catalytic Applications. **Nano Letters**, v. 8, n. 2, p. 668–672, 1 fev. 2008.

GOLMOHAMMADI ROSTAMI, S. et al. Multi-layer electrospun nanofiber mats with chemical agent sensor function. **Journal of Industrial Textiles**, v. 45, n. 3, p. 467–480, 1 nov. 2015.

HAQUE, F. et al. RNA versatility, flexibility, and thermostability for practice in RNA nanotechnology and biomedical applications. **Wiley Interdisciplinary Reviews: RNA**, v. 9, n. 1, p. e1452, 3 nov. 2017.

- HASAN, A. et al. Electrospun scaffolds for tissue engineering of vascular grafts. **Acta Biomaterialia**, v. 10, n. 1, p. 11–25, 1 jan. 2014.
- HOPFER, H. et al. Correlating wine quality indicators to chemical and sensory measurements. **Molecules (Basel, Switzerland)**, v. 20, n. 5, p. 8453–8483, 12 maio 2015.
- HUAN, S. et al. Effect of Experimental Parameters on Morphological, Mechanical and Hydrophobic Properties of Electrospun Polystyrene Fibers. **Materials**, v. 8, n. 5, p. 2718–2734, 20 maio 2015.
- JANJARASSKUL, T.; SUPPAKUL, P. Active and intelligent packaging: The indication of quality and safety. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 58, n. 5, p. 808–831, 24 mar. 2018.
- KHATTAB, T. A. et al. Fabrication of PAN-TCF-hydrazone nanofibers by solution blowing spinning technique: Naked-eye colorimetric sensor. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 3, p. 2515–2523, 1 jun. 2017.
- KRASOVSKII, A. N. et al. ATR IR spectra and structure of boundary layers of atactic polystyrene. **Polymer Science Series A**, v. 54, n. 6, p. 451–458, 1 jun. 2012.
- LAKSHMI, D. et al. Application of infra-red spectroscopy in corrosion inhibition studies. **International Journal of Nano Corrosion Science and Engineering**, v. 3, n. 4, p. 181–203, 2016.
- LEE, S. Y. et al. Current topics in active and intelligent food packaging for preservation of fresh foods. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 95, n. 14, p. 2799–2810, 1 nov. 2015.
- LI, Y. et al. Humidity sensing properties of the composite of electrospun crosslinked polyelectrolyte nanofibers decorated with Ag nanoparticles. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 273, p. 133–142, 10 nov. 2018.
- LOURENÇO, A. S. et al. Voltammetric determination of tartaric acid in wines by electrocatalytic oxidation on a cobalt(II)-phthalocyanine-modified electrode associated with multiway calibration. **Analytica Chimica Acta**, v. 1008, p. 29–37, 30 maio 2018.
- LOZANO, J. et al. Detection of Acetic Acid in wine by means of an electronic nose. **AIP Conference Proceedings**, v. 1362, n. 1, p. 176–177, 6 set. 2011.
- MAPA. 14. Instrução Normativa nº 14, Complementação dos Padrões de Identidade e Qualidade do Vinho e Derivados da Uva e do Vinho. . 8 fev. 2018.
- MEDEIROS, E. S. et al. Solution blow spinning: A new method to produce micro- and nanofibers from polymer solutions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 113, n. 4, p. 2322–2330, 2009.
- MORSY, M. K. et al. Development and validation of a colorimetric sensor array for fish spoilage monitoring. **Food Control**, v. 60, p. 346–352, 1 fev. 2016.

NYQUIST, R. A. et al. Comparison of the Vibrational Spectra and Assignments for α -Syndiotactic, β -Syndiotactic, Isotactic, and Atactic Polystyrene and Toluene , Comparison of the Vibrational Spectra and Assignments for α -Syndiotactic, β -Syndiotactic, Isotactic, and Atactic Polystyrene and Toluene. **Applied Spectroscopy**, v. 46, n. 6, p. 981–987, 1 jun. 1992.

OLIVEIRA, J. E. et al. Poly(lactic acid)/Carbon Nanotube Fibers as Novel Platforms for Glucose Biosensors. **Biosensors**, v. 2, n. 1, p. 70–82, 27 fev. 2012.

PARIZE, D. D. DA S. et al. Solution blow spinning: parameters optimization and effects on the properties of nanofibers from poly(lactic acid)/dimethyl carbonate solutions. **Journal of Materials Science**, v. 51, n. 9, p. 4627–4638, 1 maio 2016.

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

PULIGUNDLA, P.; JUNG, J.; KO, S. Carbon dioxide sensors for intelligent food packaging applications - Review. **Food Control**, v. 25, p. 328–333, 2012.

QI, Z. et al. A Study of Molecular Adsorption of Bromothymol Blue by Optical Waveguide Spectroscopy. **Langmuir**, v. 19, n. 2, p. 214–217, 1 jan. 2003.

RAHMAN, N. et al. Optimized and validated spectrophotometric methods for the determination of amiodarone hydrochloride in commercial dosage forms using N-bromosuccinimide and bromothymol blue. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 21, n. 1, p. 25–34, 1 jan. 2017.

RAMACHANDRAIAH, K.; HAN, S. G.; CHIN, K. B. Nanotechnology in Meat Processing and Packaging: Potential Applications — A Review. **Asian-Australasian Journal of Animal Sciences**, v. 28, n. 2, p. 290–302, fev. 2015.

RODBARI, R. J. et al. Study of physical and chemical characterization of nanocomposite polystyrene/graphene oxide high acidity can be applied in thin films. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 61, n. 3, p. 3120–3124, set. 2016.

SAHIL, K. et al. Interpretation of infra red spectra. **International Journal of Pharmaceutical and Chemical Sciences**, v. 1, n. 1, p. 174–200, mar. 2012.

SCHOOLAERT, E. et al. Blend electrospinning of dye-functionalized chitosan and poly(ϵ -caprolactone): towards biocompatible pH-sensors. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 4, n. 26, p. 4507–4516, 28 jun. 2016.

SCORDINO, M. et al. Dehydroacetic acid in cheese and cheese coating, results of official control in Italy. **Food Additives & Contaminants: Part B**, v. 11, n. 1, p. 75–81, 2 jan. 2018.

SCOTT, N. R.; CHEN, H.; CUI, H. Nanotechnology Applications and Implications of Agrochemicals toward Sustainable Agriculture and Food Systems. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 66, n. 26, p. 6451–6456, 5 jul. 2018.

SHEIKO, S. S.; VAINILOVITCH, I. S.; MAGONOV, S. N. FTIR spectroscopy of polymer films under uniaxial stretching. **Polymer Bulletin**, v. 25, n. 4, p. 499–506, 1 abr. 1991.

SHIVAKUMAR, N.; MADHUSUDAN, P.; KIRUBA DANIEL, S. C. G. Nanomaterials for smart food packaging. In: **Nanomaterials for industrial applications**. Micro & Nano Technologies Series. 1. ed. [s.l.] Elsevier, 2018.

SILLA SANTOS, M. H. Biogenic amines: their importance in foods. **International Journal of Food Microbiology**, v. 29, n. 2–3, p. 213–231, abr. 1996.

TASSANAWAT, S. et al. **pH-Sensitive PP/Clay Nanocomposites for Beverage Smart Packaging**. 2007 2nd IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems. **Anais...** In: 2007 2ND IEEE INTERNATIONAL CONFERENCE ON NANO/MICRO ENGINEERED AND MOLECULAR SYSTEMS. jan. 2007

VAN DER SCHUEREN, L. et al. The development of polyamide 6.6 nanofibres with a pH-sensitive function by electrospinning. **European Polymer Journal**, v. 46, n. 12, p. 2229–2239, 1 dez. 2010.

WANG, S.; COPELAND, L. Effect of acid hydrolysis on starch structure and functionality: a review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 55, n. 8, p. 1081–1097, 2015.

WU, Y. et al. Effect of agar on the microstructure and performance of potato starch film. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, n. 2, p. 299–304, 17 mar. 2009.

YAM, K. L.; TAKHISTOV, P. T.; MILTZ, J. Intelligent Packaging: Concepts and Applications. **Journal of Food Science**, v. 70, n. 1, p. R1–R10, 1 jan. 2005.

YU, H. et al. An Overview of Nanotechnology in Food Science: Preparative Methods, Practical Applications, and Safety. **Journal of Chemistry**, 2018.