

EMBALAGENS ATIVAS E INTELIGENTES PARA FRUTAS E HORTALIÇAS

*Claire I. G. L. Sarantópoulos
Beatriz Brombal Moraes*

A embalagem tem como funções clássicas conter, proteger e vender o produto nela acondicionado. A função de proteção envolve preservar ao máximo a qualidade do produto, criando condições que minimizem alterações químicas, bioquímicas e microbiológicas que causam sua degradação. Para tanto, há algum tempo, acreditava-se que deveria haver uma interação mínima entre a embalagem e o produto. Este conceito hoje está superado frente às várias tecnologias que vêm sendo desenvolvidas, que têm por princípio justamente uma interação entre a embalagem e o produto, como forma de preservar a qualidade e a segurança do alimento. A estas tecnologias que envolvem embalagens que interagem com o produto dá-se o nome genérico de embalagens ativas. Particularmente, para produtos frescos refrigerados, que se caracterizam por uma vida-de-prateleira curta, a aplicação de embalagens ativas é desejável. Dentro deste conceito também se inclui o uso combinado de embalagens com atmosfera modificada e embalagens ativas.

Embalagens ativas são aquelas que além de atuarem como uma barreira a agentes externos procuram corrigir deficiências presentes na embalagem passiva. Elas podem ser definidas como embalagens em que elementos adicionais foram deliberadamente incluídos no material ou no espaço-livre da embalagem, para melhorar seu desempenho (ROBERTSON, 2006). Um pouco distinto é o conceito de embalagem inteligente, que capta e mede variações no ambiente, na embalagem ou no seu conteúdo e comunica estas alterações (BRODY, 2001). Estes dois novos conceitos de embalagem apresentam algumas sobreposições, o que dificulta a classificação rigorosa de algumas tecnologias.

O desenvolvimento de tecnologias associadas a embalagens ativas / inteligentes resulta das limitações que as embalagens convencionais têm de controlar o ambiente ao redor do produto e permitirá que os alimentos sejam apresentados de novas formas. O futuro desta tecnologia, que já conta com inúmeras patentes, deverá ser promissor, dependendo apenas de um maior número de estudos que comprovem sua eficácia e viabilidade econômica.



FIGURA 1. Exemplos de embalagens ativas e inteligentes.

Absorvedores de etileno

O etileno é um produto natural do metabolismo vegetal, resultante de um processo bioquímico, que ocorre em cada célula viva com o objetivo de gerar energia. Seu efeito sobre o tecido vegetal é dependente da dosagem. Em síntese, o etileno promove o crescimento, a maturação, o envelhecimento e, por fim, a morte do tecido vegetal. Hortaliças com alta taxa respiratória não necessariamente apresentam altas taxas de produção de etileno e vice-versa. Além da produção de etileno, também deve ser considerada a sensibilidade da fruta e hortaliça ao etileno.

À medida que ocorre o aumento da concentração de etileno no interior da embalagem, a taxa de respiração do produto também aumenta, sendo que a concentração relativa do gás na atmosfera ao redor do produto é mais importante do que sua quantidade absoluta. Logo, quando se reduz a concentração de etileno na embalagem, via um adsorvedor de etileno, o processo de senescência se torna mais lento e há um aumento da vida-de-prateleira do produto.

O etileno apresenta uma dupla ligação na molécula, o que a torna altamente reativa. Desta forma, várias alternativas são propostas para a remoção deste gás do interior de embalagens. O meio mais usual de remoção de etileno se dá pela sua oxidação por permanganato de potássio (KMnO_4). Tipicamente utilizam-se sachês de materiais permeáveis ao etileno, com 4 a 6% de KMnO_4 disperso em uma substância inerte e porosa, como a sílica gel ou o carbono ativado (ABELES *et al.*, 1992 *apud* ZAGORY, 1995). As moléculas de etileno ficam presas no substrato, permitindo a ação do permanganato de potássio. O desempenho do sachê ou de mantas e “pads” adsorvedores de etileno depende da área superficial do substrato, do tamanho e volume dos poros e da concentração de KMnO_4 .



FIGURA 2. Sachê absorvedor de etileno.

Os filmes incorporados com minerais podem adsorver gases e umidade, tanto interna quanto externamente. Geralmente, estes filmes são pouco transparentes e possuem textura arenosa, dificultando sua utilização no varejo. Dentre os minerais que vêm sendo utilizados destacam-se a *oya stone*, a cristobalita, carvão ativo e os zeólitos. Existem ainda alguns filmes com incorporação de zeólitos, que possuem atividade bactericida, devido ao uso de metais como prata, cobre, zinco ou platina.

De acordo com BRODY, STRUPINSK e KLINE (2001), a efetividade é maior quando o absorvedor de etileno é utilizado em embalagens com atmosferas de baixa concentração de oxigênio, pois, nesta situação, a metionina, um precursor do etileno, fica retida nas células do tecido vegetal, reduzindo a formação do gás e, conseqüentemente, a maturação do produto.

Controladores de umidade

A perda de água em frutas e hortaliças minimamente processadas é resultado da respiração, transpiração e atividade microbiana. A utilização de embalagens plásticas pode minimizar a perda de umidade para o ambiente. Contudo, a flutuação de temperatura provoca a condensação do vapor d'água na superfície da embalagem ou no próprio produto, na forma de gotas na superfície mais fria. Ambos os casos são indesejáveis, já que o primeiro compromete a aparência e o apelo comercial da embalagem e o segundo favorece o crescimento microbiano e a solubilização de nutrientes do produto.



FIGURA 3. Filme plástico absorvedor de etileno.

O impacto negativo da condensação sobre a embalagem, dificultando a visualização do produto, tem sido minimizado pelo uso de embalagem com aditivo ou tratamento anti-embaçante (“anti-fog”). Este tipo de aditivo fica na superfície interna da embalagem e reduz a tensão superficial entre o plástico e as gotas de água. Com isto, as gotas coalescem e formam uma película transparente sobre a embalagem. Esta película d'água pode até escorrer pelos cantos da embalagem em casos de excessiva condensação. Assim, a embalagem anti-embaçante é apenas um tratamento cosmético para o problema de condensação e não evita os problemas de deterioração microbiológica.



FIGURA 4. Sachê absorvedor de umidade Condensation Gard®.

Existem embalagens ativas que removem a umidade do contato com o produto, minimizando alterações de qualidade. Técnicas convencionais para a redução da umidade dentro de embalagens, como sachês dessecantes (sílica gel e certos sais) são largamente empregadas quando se desejam ambientes muito secos, mas não

devem ser utilizadas para vegetais, pois tendem a reduzir drasticamente a umidade relativa do ambiente, o que levaria à desidratação do tecido vegetal em níveis indesejados.

O sistema CondensationGard® (W. R. Grace and Co., USA) consiste de um dessecante desenvolvido para produtos que requerem um certo nível de umidade, tornando-se ativo somente quando a umidade no interior da embalagem atinge o ponto de condensação, de forma que ocorra a adsorção somente do excesso de umidade. O sistema consiste de um sachê em material altamente permeável à umidade, com sílica gel, que

difere dos dessecantes convencionais, porque sua capacidade de adsorção é muito baixa a umidades relativas inferiores a 50%. No ponto de orvalho, entretanto, sua capacidade de adsorção é superior a 90% de seu próprio peso. Isto significa que quando a umidade relativa aumenta de 80 para 100% o material adsorve mais que 80% de seu próprio peso. Sendo assim, o sistema caracteriza-se pela habilidade de adsorver o vapor d'água antes que ocorra a condensação.

Outro exemplo de dessecante para vegetais é uma embalagem multicamada composta por cartão externamente, seguido de uma camada de material barreira ao vapor d'água, um material celulósico semelhante a papel e, por fim, uma camada de material permeável ao vapor d'água, a qual está em contato direto com o produto. Com o aumento da umidade relativa no interior da embalagem, devido à respiração do vegetal, o vapor d'água permeia a camada interna, ficando retido no material celulósico, mas não se perde para o exterior por causa da camada barreira à umidade. Se ocorrer um aumento da temperatura e, conseqüentemente, uma queda da umidade relativa no interior da embalagem, o vapor d'água fará o caminho inverso. O ponto crítico da tecnologia é a capacidade de absorção de água pela camada celulósica (BRODY, STRUPINSKY, KLINE, 2001; ROONEY, 1995). O conceito de fazer uma estrutura multicamada, com a camada externa barreira à umidade e a camada interna permeável ao vapor d'água e entre elas um dessecante ou solução que adsorva umidade (glicose, etileno glicol etc.) é utilizado em alguns sistemas comerciais adsorvedores de umidade.

A linha de filmes plásticos *Xtend*® (StePac L. A. Ltd, Israel) atua na eliminação do excesso de umidade e cria uma atmosfera modificada, aumentando o teor de CO₂ e diminuindo o de O₂, além de controlar o nível de etileno.



FIGURA 5. Filmes plásticos *Xtend*® com capacidade de absorver umidade.

Na comercialização de frutas minimamente processadas, é comum a exsudação de líquido do produto. Neste caso, pode-se utilizar os absorvedores de líquido (*pads*) no fundo das embalagens rígidas, para remoção do exsudado e controle da umidade relativa, como é comum no caso de carnes e aves refrigeradas. Normalmente estes absorvedores consistem de fibras de celulose ou grânulos de polímeros superadsorventes, como os sais de poliacrilato e copolímeros grafitizados de amido, colocados entre duas camadas de um filme tipo não tecido ("nonwoven"), seladas nas extremidades. Estes materiais são capazes de absorver 100 a 500 vezes seu próprio peso de água (ROBERTSON, 2006).

Filmes com permeabilidade sensível à temperatura

No acondicionamento de alimentos que respiram, é importante para a manutenção da qualidade, vida útil do produto e segurança alimentar que a taxa de permeabilidade do material de embalagem aumente com a temperatura, pelo menos na mesma intensidade que a taxa respiratória, para manter a atmosfera gasosa desejável, evitar o excesso de CO₂ e, principalmente, evitar condições de anaerobiose. Contudo, a respiração normalmente aumenta muito mais rápido do que a permeabilidade, à medida que a temperatura aumenta. Frente a este fato e considerando que muitas alterações de temperatura podem ocorrer durante a distribuição e comercialização do produto, foram desenvolvidos filmes especiais, cuja sensibilidade à temperatura pode ser mudada durante a estocagem.



FIGURA 6. Tecnologia BreatheWay™.

Um exemplo de sucesso tem sido a tecnologia BreatheWay™, da Landec Corp. / Apio, cuja membrana aplicada na embalagem caracteriza-se por apresentar um rápido e significativo aumento na sua permeabilidade, a partir de uma temperatura específica, que pode ser pré-definida, de forma a acompanhar o aumento da taxa de respiração dos vegetais. Os filmes são compostos por membranas porosas,

revestidas por polímeros acrílicos, com cadeias laterais cristalinas, que se transformam em estruturas amorfas, mais permeáveis, em uma temperatura específica, permitindo que os gases da atmosfera interna da embalagem conservem-se em níveis equilibrados e adequados ao produto, atenuando o efeito das variações de temperatura. Assim, o aumento da permeabilidade do filme é resultado da transformação da estrutura cristalina em amorfa, nas cadeias laterais do polímero (YAM, LEE, 1995).

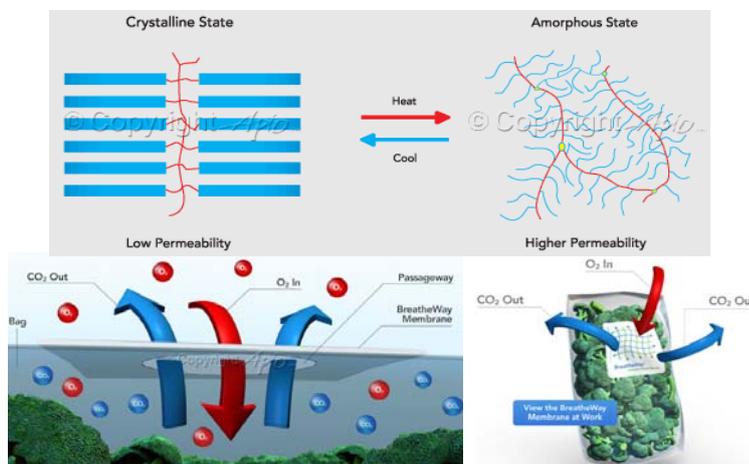


FIGURA 7. Como funciona a Tecnologia BreatheWay™.

Indicadores de tempo-temperatura (TTI- “time-temperature indicator”)

Os indicadores de tempo-temperatura são sistemas inteligentes, que integram a exposição à temperatura ao longo do tempo, registrando o efeito acumulativo desta exposição e exibem ou indicam uma alteração de cor ou de outra característica física. Inicialmente foram desenvolvidos para alimentos congelados, mas atualmente são utilizados para vários tipos de alimentos, especialmente para aqueles cuja deterioração é muito sensível a variações de temperatura.



FIGURA 9. Indicador OnVu™.



Há indicadores de tempo-temperatura que só respondem se determinadas temperaturas forem excedidas. Identificam temperaturas abusivas, mas não há uma correlação direta entre a resposta do indicador e a qualidade do produto.

Outros indicadores respondem continuamente a todas as temperaturas a que o produto foi exposto e esta resposta está associada à sua qualidade e vida útil. A norma ASTM F 1416-96 (2203)- “Standard Guide for Selection of Time-Temperature Indicators” auxilia na seleção de produtos comerciais para esta aplicação.



Este tipo de embalagem inteligente dá aos produtores e consumidores maior garantia quanto à segurança alimentar e, por isto, o interesse neste tipo de produto vem crescendo.



Os indicadores baseiam-se em sistemas físicos, químicos, enzimáticos ou microbiológicos que se alteram, irreversivelmente, a partir de sua ativação. O tipo de resposta deve ser visual e costuma ser uma alteração de cor, de movimento ou ambas. A velocidade da mudança aumenta com a elevação da temperatura. São

características fundamentais dos indicadores a facilidade de ativação e uso, a reprodutibilidade de resposta, a precisão, a irreversibilidade, a correlação com a deterioração, com a vida útil do produto e com o tempo/temperatura da cadeia de distribuição (BARNETSON, 1995; SELMAN, 1995).



FIGURA 10. Indicador TT Sensor™.

Exemplos destas embalagens inteligentes são: MonitorMark® (3M, USA) , VITSAB® / CheckPoint® (Vitsab International, Suécia) , OnVu™ (Ciba Specialty Chemicals, Inc. e FreshPoint, Suíça), TT Sensor™ (Avery Dennison Corporation, USA) e Fresh-Check® (TEMPTIME Corporation, USA). O primeiro baseia-se em uma polimerização química com formação de compostos escuros. O segundo baseia-se na difusão de um

composto químico, que leva a uma alteração de cor. Já no VITSAB® tem-se a hidrólise enzimática de um lipídio, que também leva a uma alteração de coloração. No sistema OnVu™, pigmentos ativados por fonte de luz UV mudam de cor com o tempo e quando a temperatura flutua.

Os indicadores são fixados externamente na embalagem de transporte ou em cada uma das embalagens primárias. Para vendas no varejo, esta última opção é a preferida, pois permitirá ao próprio consumidor avaliar o estado do produto que está adquirindo.

O custo dos indicadores de tempo-temperatura tem sido uma das limitações para seu emprego na área alimentícia, especialmente na embalagem de varejo.

Indicadores de amadurecimento e frescor



FIGURA 11.
ripeSense®.

Várias frutas não apresentam alteração na coloração cor ao amadurecer, dificultando a identificação do seu grau de maturação. Além disso, outros sinais perceptíveis de amadurecimento mudam de acordo com a variedade de cada fruta, dificultando as decisões de compra e consumo pelos consumidores. Contudo, as frutas produzem compostos voláteis ao amadurecer, que podem ser usados como indicadores de amadurecimento. Assim, os sensores de amadurecimento exibem sinais visuais de alerta ao consumidor, com a mudança de cor, por meio de reações com esses voláteis liberados pelas frutas. Através da coloração do sensor é possível que o consumidor escolha o grau de maturação da fruta de sua preferência, sem risco de cometer enganos.

Um exemplo dessa tecnologia é o ripeSense® (Jenkins Group Ltd e The Horticulture and Food Research Institute of New Zealand Ltd, Nova Zelândia).

O Toxin Guard™ (Toxin Alert Inc., USA) é um exemplo de indicador de frescor. Inicialmente foi criado com o intuito de indicar a presença de patógenos, através da mudança de coloração. Entretanto, devido à divergência nas legislações quanto aos níveis aceitáveis de microrganismos patogênicos, o foco inicial do desenvolvimento do produto foi alterado para indicador de frescor. O frescor é uma exigência básica do consumidor e, geralmente, os alimentos perdem o frescor antes de atingirem níveis de patógenos inaceitáveis. O resultado é mostrado por meio de círculos azuis impressos na embalagem plástica em que foi acondicionado o alimento. A cor azul é usada pelo fato de os alimentos não apresentarem essa coloração, o que produz um contraste suficiente para a visualização do indicador. Enquanto o produto está fresco o círculo azul permanece cheio. Após perder o frescor um "X" torna-se visível dentro do círculo (Figura 12).



FIGURA 12. Toxin Guard™.

Embalagens antimicrobianas

Vários compostos naturais e sintéticos têm tido seu potencial antimicrobiano analisado para aplicação em embalagens ativas para alimentos, a exemplo de íons metálicos, ácidos orgânicos e seus sais, bacteriocinas, fungicidas, enzimas, álcoois, gases inorgânicos, vapores orgânicos, extratos naturais e outros (LaCOSTE *et al.*, 2005). O agente antimicrobiano a ser incorporado na embalagem ativa pode ser um soluto ou um gás, sendo que o soluto não migra para o espaço-livre da embalagem (HAN, 2003). Assim, as embalagens antimicrobianas podem ser classificadas em dois tipos, ou seja, aquela na qual o agente ativo migra para a superfície do alimento e aquela que é efetiva sem a necessidade de migração (SUPPAKUL *et al.*, 2003).

São exemplos de agentes antimicrobianos: ácidos, anidridos e sais orgânicos, como ácidos benzóico e sódico, sorbatos e propionatos, anidrido sórbico; enzimas como lisozima e nisina; bacteriocinas como a nisina; fungicidas como benomil e imazalil; polímeros como quitosana e poliamida irradiada; extratos naturais como alil-isotiocianato, extrato de cravo da Índia, de alho; gases como etanol e ClO₂; e metais como a prata (zeólito de prata e nitrato de prata).

A atividade do agente antimicrobiano, geralmente, está relacionada a alterações na membrana celular, inativação de enzimas essenciais ou destruição ou inativação do material genético. Os agentes podem ter ação bactericida ou bacteriostática e, neste caso, para se preservar a ação antimicrobiana, a concentração do agente deve se mantida acima do mínimo necessário para inibir o crescimento do microrganismo alvo,

durante toda a vida útil do produto. Como os agentes antimicrobianos apresentam diferentes mecanismos de ação, a mistura de compostos pode aumentar a atividade por meio de uma sinergia entre eles.

Inúmeros fatores afetam o desempenho da embalagem com agente antimicrobiano, tais como: características/ natureza química do agente microbiano e do produto, características sensoriais e de toxidez do agente, método de incorporação, permeação e evaporação. No desenvolvimento e especificação de embalagens ativas também devem ser considerados fatores como atividade e resistência dos microrganismos, mecanismo e controle de liberação, condições de transformação/conversão do material de embalagem, suas propriedades físicas e mecânicas e condições de estocagem e distribuição do alimento embalado (HAN 2003).

São descritos abaixo dois exemplos de embalagens antimicrobianas: emissores de ClO_2 e emissores de SO_2 .

Emissores de dióxido de cloro (ClO_2)

Os emissores de dióxido de cloro (ClO_2) controlam o crescimento de fungos e bactérias, sendo eficazes em amplo espectro antimicrobiano. Também contribuem para a eliminação de odores indesejáveis, aumentando a vida-de-prateleira de produtos minimamente processados.



FIGURA 13. Rótulo emissor de ClO_2 aplicado em embalagem de fruta.

O modo de inativação microbiana pelo ClO_2 ocorre primeiramente através da ruptura das membranas celulares, o que impede o transporte de nutrientes, e não há conhecimento de resistência a esse efeito (SCULLY *et al.*, 2007).

A Avery Dennison Corporation comercializa um tipo de rótulo com ação antimicrobiana, com base no ClO_2 : *Anti-microbial active label*. O mecanismo de emissão do gás ClO_2 contido no rótulo é ativado pela umidade e a liberação é gradativa, em pequenas quantidades, até 30 dias (*time-release*).

Emissores de SO_2 (dióxido de enxofre)

O dióxido de enxofre (SO_2) é um gás que atua na inibição de reações não enzimáticas e enzimáticas: controla o desenvolvimento de microorganismos e age como antioxidante.

Os emissores de SO_2 são atualmente empregados em embalagens de uva. Estes emissores possuem como agente ativo o metabissulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), que libera o SO_2 ao entrar em contato com a umidade, que é liberada pela própria respiração do produto.

O SO_2 elimina esporos de fungos (*Botrytis cinerea*) da superfície da uva, causador do bolor cinza, regenera cortes e injúrias produzidos enquanto as uvas são embaladas e retarda a senescência durante o armazenamento e transporte.

Os emissores têm a capacidade de liberar SO_2 em fase rápida ou lenta, no caso do *single-releasing*. Já o *dual-releasing* produz SO_2 em ambas as fases. O propósito da fase rápida é o controle imediato da qualidade da fruta e a fase lenta atua durante o processo de estocagem da uva, evitando o desenvolvimento de doenças.

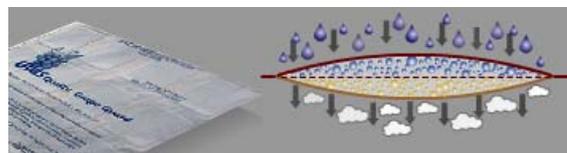


FIGURA 14. Como funciona um emissor de SO_2 .

Assim que a caixa de uva é embalada e a umidade é produzida dentro dela, a fase rápida é ativada produzindo alta concentração de SO_2 por um curto período de tempo. Então, quando a caixa é armazenada a baixas temperaturas a fase lenta produz SO_2 a baixa velocidade, por várias semanas. A velocidade da liberação é controlada pela taxa de permeabilidade ao vapor d'água do material do sachê ou *pad*, ou seja, quanto mais permeável, mais rápida é a liberação do agente antimicrobiano.

Altos níveis de SO_2 podem resultar num indesejável branqueamento da fruta, tornando-a inaceitável para comercialização. Além disso, é importante ressaltar que existe um limite de tolerância residual de SO_2 no fruto, pois algumas pessoas, em especial as asmáticas, podem ser sensíveis a resíduos de sulfito.

Exemplos de emissores de SO_2 : OSKU - VID® (Osku, Chile), Uvasys (Uvasys, África do Sul), Grapage (Grapage, USA), Uvas Quality® Grape Guard (Uvas Quality Packaging Inc., Chile).

Referências Bibliográficas

BARNETSON, A. Intelligent packaging of foods. In: MODIFIED ATMOSPHERE PACKAGING (MAP) AND RELATED TECHNOLOGIES, 1995, Chipping Campden. **Proceedings...**, Chipping Campden: Campden & Chorleywood, 1995. 18p.

BRODY, A. L. What's active about intelligent packaging. **Food Technology**, Chicago, v. 55, n. 6, p. 75-78, June 2001.

CIBA SPECIALTY CHEMICAL. **Plastic Additives-Irgaguard**. Disponível em: <<http://www.ciba.com>>. Acesso em: 04 Abr. 2008.

HAN, J. H. Antimicrobial food packaging. In: AHVENAINEN, R. (Ed.). **Novel food packaging techniques**. Boca Raton: CRC, 2003. Chapter 4, p. 50-70, 590 p.

LACOSTE, A.; SCHAICH, K. M.; ZUMBRUNNEN, D.; YAM, K. L. Advancing Controlled Release Packaging through Smart Blending. **Packaging Technology and Science**, West Sussex, 2005. p. 77-87. Disponível em: <<http://www.ces.clemson.edu/mmpl/publication/PTS2005.pdf#search=%22triclosan%20films%20food%20package%22>>. Acesso em: 04 Abr. 2008.

MILLIKEN CHEMICAL **Antimicrobial Alphasan**. Disponível em:<<http://www.millikenchemical.com/chemical/chemdivp.nsf/Index?OpenForm>>. Acesso em: 04 Abr. 2008.

RICE, J. Zeolite - Antibacterial packaging technology could get FDA nod in '92. **Food Processing**, Chicago, v. 52, n. 9, p. 40, Sept. 1991.

ROBERTSON, G. L. **Food packaging: Principles and Practice**. Boca Raton - FL: CRC Press, 2006. 550 p.

ROONEY, M. L. Active packaging in polymer films. In: _____. **Active food packaging**. London: Blackie Academic & Professional, 1995. Chapter 4, 1995. p. 74-110.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; FERNANDES, T. Embalagens ativas: uma nova geração de embalagens. **Informativo CETEA**, Campinas, v. 13, n. 3, p. 4-6, jul./ago./set. 2001.

SCULLY, A.D.; HORSHAM, M.A. Active packaging for fruits and vegetables. In: WILSON, Charles L. (Ed.). **Intelligent and active packaging for fruits and vegetables**. Boca Raton, FL: CRC Press, cap. 4, p. 57-72, 2007.

SELMAN, J. D. Time-temperature indicators. In: ROONEY, M. L. (Ed.). **Active food packaging**. London: Blackie Academic & Professional, 1995. Chapter 10, 1995. p. 215-237.

YAM, K. L.; LEE, D. S. Design of modified atmosphere packaging for fresh produce. In: ROONEY, M.L.(Ed.) **Active food packaging**. London: Blackie Academic & Professional, 1995. Chapter 3, p. 55-73.

ZAGORY, D. Ethylene-removing packaging. In: ROONEY, M.L. (Ed.). **Active food packaging**. London: Blackie Academic & Professional, 1995. Chapter 2, p. 38-54.