



ANTÓNIO A. VICENTE

CENTRO DE ENGENHARIA BIOLÓGICA UNIVERSIDADE DO MINHO LABBELS – LABORATÓRIO ASSOCIADO

RESUMO

Motivada pela crescente preocupação com a qualidade e a segurança dos alimentos, a utilização de embalagens alimentares é uma prática de há muito enraizada na sociedade. As funções solicitadas aos materiais utilizados para produzir embalagens alimentares estão relacionadas com as tendências de consumo e com as evoluções tecnológicas adotadas ao longo dos anos pela indústria alimentar e pela distribuição, o que implica um esforço adicional para encontrar soluções de embalagem que respondam a essas solicitações. Por outro lado, mais recentemente, tem emergido uma grande polémica relacionada com a pegada ambiental deixada pelos materiais plásticos não biodegradáveis, muito comumente utilizados no fabrico de embalagens alimentares, a que urge dar resposta. Estes desafios originaram o aparecimento de novos materiais de embalagem, com novas funcionalidades, que poderão chegar ao mercado mais cedo do que possamos imaginar.

EMBALAGENS ATIVAS E EMBALAGENS INTELIGENTES

As embalagens assumem tipicamente várias funções relevantes em simultâneo: não só têm um papel protetor relativamente a fatores externos (e.g., luz, temperatura, água/vapor de água, contaminantes de origem biológica, química e física) e internos (e.g., redução da perda de água dos alimentos e das trocas gasosas com o exterior) [1], como também permitem um manuseamento e transporte mais eficientes [2]. Para além disso, estão frequentemente associadas à imagem dos alimentos que contêm e possibilitam a veiculação de informação relevante ao consumidor, por exemplo através da rotulagem.

Todas estas funções em conjunto fazem da embalagem um elemento-chave da cadeia que liga a produção de alimentos ao consumidor, passando pela distribuição, e todas elas têm sido objeto de estudo e de desenvolvimentos muito significativos ao longo dos anos. No entanto, os desafios que atualmente se colocam relativamente à qualidade e segurança dos alimentos implicam que seja possível: 1) detetar alterações nos produtos alimentares, de modo a evitar o seu consumo; 2) identificar potenciais riscos para a saúde; e 3) estabelecer estratégias para reduzir ou eliminar a ocorrência de eventos prejudiciais para o alimento e, consequentemente, para a saúde humana. Neste contexto, observou-se nos últimos anos o surgimento de novas embalagens com funções específicas, nomeadamente as *embalagens ativas* e as *embalagens inteligentes*.

MECANISMO DE DETEÇÃO	INDICADOR	MATRIZ BIOPOLIMÉRICA	REF.
Alteração colorimétrica (variação do pH)	Antocianinas (de batata-doce roxa)	Agar/amido (de batata)	[8]
	Antocianinas (de couve roxa)	Quitosano/amido (de milho)	[9]
	Antocianinas (de semente de feijão preto e couve roxa)	Amido (de milho)	[10]
	Antocianinas (de amora)	κ-carragenana	[11]
	Curcumina	κ-carragenana	[12]
 Alteração colorimétrica (variação de ABVT) 	Antocianinas (de amora)	Amido/k-carragenana	[13]
	Antocianinas (de mirtilo) e curcumina	Glucomanano/k-carragenana	[14]
	Pigmento extraído da raiz de Arnebia euchroma	Agar	[15]
	DETEÇÃO Alteração colorimétrica (variação do pH) Alteração colorimétrica	Antocianinas (de batata-doce roxa) Alteração colorimétrica (variação do pH) Antocianinas (de semente de feijão preto e couve roxa) Antocianinas (de amora) Curcumina Antocianinas (de amora) Antocianinas (de mirtilo) e curcumina	Antocianinas (de batata-doce roxa) Alteração colorimétrica (variação do pH) Antocianinas (de amora) Antocianinas (de semente de feijão preto e couve roxa) Antocianinas (de amora) Antocianinas (de amora) Antocianinas (de amora) Curcumina Antocianinas (de amora) Antocianinas (de mirtilo) e curcumina Glucomanano/k-carragenana

Tabela 1 Exemplos de aplicações de embalagens inteligentes constituídas por uma matriz biopolimérica e indicadores de origem natural em alimentos

ABVT: azoto básico volátil total

As embalagens ativas exercem um papel dinâmico na conservação dos alimentos, por exemplo atuando na absorção de compostos libertados pelo alimento (e.g., etileno, para evitar a sua acumulação durante o tempo de prateleira) ou de compostos presentes no headspace (e.g., oxigénio, no sentido de contribuir para a sua conservação). Deste modo, contribuem para melhorar ou manter as condições de qualidade e segurança do alimento embalado (no caso dos dois exemplos referidos, evitando o amadurecimento precoce ou a oxidação lipídica, respetivamente), contribuindo para prolongar o seu prazo de validade [3,4].

As embalagens inteligentes surgiram com o objetivo de detetar, monitorizar e informar o consumidor acerca da qualidade dos alimentos ao longo de toda a cadeia alimentar de forma não destrutiva, in situ e em tempo real [2-6]. Tendo em conta esses objetivos, atualmente dividem-se as embalagens inteligentes em três categorias principais: 1) suporte de dados (e.g., códigos de barras, códigos QR, identificador de radiofrequência - RFID); 2) sensores (e.g., biossensores para deteção da formação de CO₂ ou etanol – sinal da ocorrência de deterioração por crescimento microbiano, por exemplo); e 3) indicadores (e.g., indicadores de pH – ver exemplos na Tabela 1 – ou de abuso de temperatura, que mudam de cor por acumulação de exposição a temperaturas acima da temperatura adequada de conservação) [1-3,7].

EMBALAGENS BIODEGRADÁVEIS

Os materiais plásticos são constituídos por polímeros (principalmente de origem sintética, na sua grande maioria derivados do petróleo) e por vários aditivos e possuem propriedades notáveis em termos de leveza, estabilidade, durabilidade, resistência mecânica e térmica e, frequentemente, transparência, que os tornam em materiais de eleição para o fabrico de embalagens alimentares. Estas propriedades, em particular a estabilidade e resistência à degradação são, simultaneamente, a causa da dificuldade em degradar estes materiais quando são lançados no meio ambiente, o que origina um grande desafio no processo de gestão de resíduos,

principalmente quando se pretende a sua gestão sustentável. A produção global de plástico atingiu 359 milhões de toneladas em 2018, sendo que desta produção anual cerca de 79% é descartada em aterros sanitários ou lançada no meio ambiente [16]. Nos dias de hoje, 42% dos polímeros produzidos mundialmente são aplicados em embalagens, sendo que mais de 90% daqueles se utilizam para produzir embalagens para produtos alimentares. A maioria destes polímeros é produzida a partir de combustíveis fósseis (e.g., o polietileno – PE, o polipropileno – PP, e o polietileno tereftalato - PET) e, para além disso, não são suscetíveis ao processo de degradação realizado por microrganismos (biodegradação) [17]. Em alternativa, os bioplásticos são polímeros naturais extraídos de recursos renováveis; fruto de um esforço cada vez mais significativo de investigação e desenvolvimento, os bioplásticos estão paulatinamente a substituir os polímeros à base de petróleo, principalmente em embalagens [18].

Alguns destes bioplásticos são biodegradáveis, destacando-se três famílias: polímeros extraídos diretamente da biomassa (polissacarídeos como amido e celulose; proteínas e vários lípidos), monómeros derivados de biomassa tratados por processos químicos e de produção tradicionais para obter polímeros biodegradáveis/compostáveis (ácido polilático - PLA, biopolietileno) e polímeros produzidos por microrganismos, como por exemplo os polihidroxialcanoatos (PHA) [17].

Os PHA têm atraído um interesse muito particular porque são considerados biodegradáveis quer em ambientes aeróbios, quer em ambientes anaeróbios, não havendo a necessidade de os submeter a um processo de compostagem [19]. Para além disso, a produção de PHA pode fazer-se por fermentação em larga escala a partir de substratos como bagaço de cana-de-açúcar, soro de queijo e outros subprodutos, o que permite perspetivar a possibilidade de produzir PHA de baixo custo recorrendo a culturas microbianas mistas como uma alternativa mais económica à cultura microbiana pura [20].

Apesar de todas as vantagens evidentes do ponto de vista ambiental, estes polímeros enfrentam dois desafios principais para

TEMA DE CAPA ENGENHARIA ALIMENTAR

a sua utilização em embalagens de alimentos: as suas propriedades de barreira a gases, água e vapores orgânicos, que são menos interessantes do que as dos polímeros sintéticos, e a dificuldade de realizar termoformação e moldagem por injeção para gerar, por exemplo, bandejas. Uma das formas mais comuns de resolver parte das limitações de utilizar biopolímeros no fabrico de materiais plásticos é a adição de uma fase secundária mais barata que permite criar um compósito, o que potencialmente melhora algumas das propriedades (por exemplo, rigidez) enquanto reduz o custo do material final. Este processo pode também alterar as propriedades de biodegradação inerentes aos materiais e por isso requer uma nova avaliação da biodegradabilidade dos compósitos e avaliação do ciclo de vida.

A comunidade científica tem focado a sua atenção no uso de fibras vegetais naturais e seus derivados como *fillers* ecológicos para o desenvolvimento de biocompósitos. A utilização deste tipo de bio-*fillers* em matrizes poliméricas permite a valorização de resíduos e subprodutos da agroindústria, reduzindo ainda mais o impacto ambiental das embalagens de alimentos, ao mesmo tempo que promove uma economia circular [21].

A produção de biopolímeros e a valorização de subprodutos alimentares são algumas das tendências de investigação atuais mais relevantes para reduzir potencialmente a pegada ambiental das embalagens e os seus custos [22]. O uso de compósitos à base de polímeros biodegradáveis para embalagens alimentares não só permite proteger os alimentos e aumentar a sua vida útil, mas também pode ser considerada uma solução mais sustentável do ponto de vista ambiental. Os bioplásticos encaixam-se perfeitamente no conceito de economia circular, ajudando a romper com a economia linear caracterizada pela produção, utilização e descarte, e são uma ilustração de circularidade na medida em que regeneram $\mathrm{CO_2}$ e usam matéria-prima renovável para fazer produtos mais sustentáveis para o dia-a-dia.

REFERÊNCIAS

- [1] Biji, KB, Ravishankar, CN, Mohan, CO, Srinivasa Gopal, TK. Smart packaging systems for food applications: a review. J. Food Sci. Technol. 2015, 52, 10, 6125–6135. doi.org/10.1007/s13197-015-1766-7.
- [2] Müller, P, Schmid, M. Intelligent packaging in the food sector: A brief overview. Foods. 2019, 8, 1. doi.org/ 10.3390/foods8010016.
- [3] Fennema, OR. "Concise Reviews and Hypotheses In Food Science" J. Food Sci. 2000, 65, 3, 373–373. doi.org/10.1111/j.1365-2621.2000.tb16009.x
- [4] Realini, CE, Marcos, B. Active and intelligent packaging systems for a modern society. Meat Sci. 2014, 98, 3, 404–419. doi.org/10.1016/j.meats-ci.2014.06.031
- [5] Zhai, X, Li, Z, Zhang, J, Shi, J, Zou, X, Huang, X, Zhang, D, Sun, Y, Yang, Z, Holmes, M, Gong, Y, Povey, M. Natural Biomaterial-Based Edible and pH-Sensitive Films Combined with Electrochemical Writing for Intelligent Food Packaging. J. Agric. Food Chem. 2018, 66, 48, 12836–12846. doi.org/10.1021/acs. iafc.8b04932.
- [6] Qin, Y, Liu, Y, Yong, H, Liu, J, Zhang, X, Liu, J. Preparation and characterization of active and intelligent packaging films based on cassava starch and

- anthocyanins from *Lycium ruthenicum* Murr Int. J. Biol. Macromol. 2019, 134, 80–90. doi.org/10.1016/i.iibiomac.2019.05.029.
- [7] Poyatos-Racionero, E, Ros-Lis, JV, Vivancos, JL, Martínez-Máñez, R. Recent advances on intelligent packaging as tools to reduce food waste. J. Clean. Prod., 2018, 172, 3398–3409. doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2017.11.075.
- [8] Choi, I, Lee, JY, Lacroix, M, Han, J. Intelligent pH indicator film composed of agar/potato starch and anthocyanin extracts from purple sweet potato. Food Chem. 2017, 218, 122–128. doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.09.050.
- [9] Silva-Pereira, MC, Teixeira, JA, Pereira-Júnior, VA, Stefani, R. Chitosan/corn starch blend films with extract from *Brassica oleraceae* (red cabbage) as a visual indicator of fish deterioration. LWT, 2015, 61, 1, 258–262, 2015. doi. org/10.1016/j.lwt.2014.11.041.
- [10] Prietto, L, Mirapalhete, TC, Pinto, VZ, Hoffmann, JF, Vanier, NL, Lim, L-T, Dias, ARG, Zavareze, ER. pH-sensitive films containing anthocyanins extracted from black bean seed coat and red cabbage. LWT, 2017, 80, 492–500. doi. org/10.1016/j.lwt.2017.03.006.
- [11] Liu, Y, Qin, Y, Bai, R, Zhang, X, Yuan, L, Liu, J. Preparation of pH-sensitive and antioxidant packaging films based on κ -carrageenan and mulberry polyphenolic extract. Int. J. Biol. Macromol. 2019, 134, 993–1001. doi.or-g/10.1016/j.ijbiomac.2019.05.175.
- [12] Liu, J, Wang, L, Wang, P, Guo, M, Jiang, S, Li, X, Jiang, S. Films based on κ-carrageenan incorporated with curcumin for freshness monitoring. Food Hydrocoll. 2018, 83, 134–142. doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.05.012.
- [13] Zhang, C, Sun, G, Cao, L, Wang, L. Accurately intelligent film made from sodium carboxymethyl starch/k-carrageenan reinforced by mulberry anthocyanins as an indicator. Food Hydrocoll. 2020, 108, 106012. doi.org/10.1016/j. foodhyd.2020.106012.
- [14] Zhou, X, Yu, X, Xie, F, Fan, Y, Xu, X, Qi, J, Xiong, G, Gao, X, Zhang, F. pH-responsive double-layer indicator films based on konjac glucomannan/camellia oil and carrageenan/anthocyanin/curcumin for monitoring meat freshness. Food Hydrocoll. 2021, 118, 106695. doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.106695.
- [15] Huang, S, Xiong, Y, Zou, Y, Dong, Q, Ding, F, Liu, X, Li, H. A novel colorimetric indicator based on agar incorporated with *Arnebia euchroma* root extracts for monitoring fish freshness. Food Hydrocoll. 2019, 90, 198–205. doi. org/10.1016/j.foodhyd.2018.12.009.
- [16] Suzuki M, Tachibana Y, Kasuya Kichi. Biodegradability of poly(3-hydroxyalkanoate) and poly(ϵ -caprolactone) via biological carbon cycles in marine environments. Polym J. 2021. doi:10.1038/s41428-020-00396-5
- [17] Vroman I, Tighzert L. Biodegradable polymers. Materials (Basel). 2009. doi:10.3390/ma2020307
- [18] Darder M, Aranda P, Ruiz-Hitzky E. Bionanocomposites: A new concept of ecological, bioinspired, and functional hybrid materials. Adv Mater. 2007. doi:10.1002/adma.200602328
- [19] Fernandes M, Salvador A, Alves MM, Vicente AA. Factors affecting polyhydroxyalkanoates biodegradation in soil. Polym Degrad Stab. 2020;182:109408. doi:https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109408
- [20] Serafim LS, Lemos PC, Oliveira R, Reis MAM. Optimization of polyhydroxybutyrate production by mixed cultures submitted to aerobic dynamic feeding conditions. Biotechnol Bioeng. 2004. doi:10.1002/bit.20085
- [21] Väisänen T, Haapala A, Lappalainen R, Tomppo L. Utilization of agricultural and forest industry waste and residues in natural fiber-polymer composites: A review. Waste Manag. 2016. doi:10.1016/j.wasman.2016.04.037
- [22] Lagaron JM, Lopez-Rubio A. Nanotechnology for bioplastics: Opportunities, challenges and strategies. Trends Food Sci Technol. 2011. doi:10.1016/j. tifs 2011.01.007