

## Nanotecnología

### USO DE NANOMATERIALES EN POLÍMEROS PARA LA OBTENCIÓN DE BIOEMPAQUES EN APLICACIONES ALIMENTARIAS

(Artículo de divulgación)

Melissa Camacho Elizondo<sup>\*1</sup>, José Vega Baudrit<sup>2</sup>, Allan Campos Gallo<sup>3</sup>

#### RESUMEN

La mayor parte de los materiales que se utilizan para el empaque de alimentos no son biodegradables. Con el fin de desarrollar materiales ecológicos se ha investigado distintos biopolímeros que se han limitado debido a que sus propiedades mecánicas y de barrera son pobres. Los nanomateriales tienen mayor área de superficie, lo que favorece las interacciones con la matriz polimérica y su rendimiento. Por lo tanto, este recién desarrollado de nanobiocompuestos a base de polímeros, son conocidos como “nanocompuestos verdes” y se consideran los materiales de la próxima generación.

**Palabras clave:** Biopolímeros, nanomateriales, nanobiocompuestos.

### USE OF NANOMATERIALS IN BIOPOLYMERS FOR FOOD PACKAGING APPLICATIONS

#### ABSTRACT

Most of materials used for food packaging are not biodegradable. Different biopolymers have been investigated, in order to develop eco-friendly materials, at the same time, looking for to improve their mechanical and barrier properties. Nanomaterials have more surface area, which favors interactions with the polymer matrix and performance. Therefore, this newly developed of biopolymer based nanocomposites, known as green nanobiocomposites are considered the next generation materials.

**Key words:** Biopolymers, nanomaterials, nanobiocomposites.

#### INTRODUCCIÓN

Debido al auge de tantos mercados y competencia en diversas áreas y productos como es el caso de las industrias de alimentos, se ha vuelto necesario que las compañías investiguen nuevas maneras de mejorar su productividad en términos de seguridad, uso de materiales de empaque de manera sostenible, implementación de tecnología flexible y estandarizada, entre otras. Recientes avances en la nanotecnología como los nanomateriales le proporcionan a grandes compañías oportunidades de reacomodar sus esquemas de proceso, empaque y manufactura.

---

<sup>1</sup> Laboratorio Nacional de Nanotecnología (LANOTEC-CeNAT), mcamacho@cenat.ac.cr

<sup>2</sup> Laboratorio Nacional de Nanotecnología (LANOTEC-CeNAT); Facultad de Química, Universidad Nacional, Costa Rica.

<sup>3</sup> Gestión Ambiental, Centro Nacional de Alta Tecnología (CeNAT); Facultad de Física, Universidad de Costa Rica.

Existen muchas maneras de definir el término empaque, una de las cuales lo define como un medio seguro y rentable para la distribución de productos de acuerdo con las estrategias de mercadeo de la compañía. Dentro de las funciones básicas que debe cumplir un empaque se encuentran:

- Contención: depende de la naturaleza y forma física del producto; por ejemplo, si es higroscópico, viscoso, ácido, entre otros.
- Prevención: cambios químicos, bioquímicos o deterioro microbiológico.
- Protección: daños mecánicos debido al transporte y manipulación.
- Información del producto: ingrediente, usos o requisitos legales.
- Presentación: tipo de material, color, tamaño, forma.
- Economía: por ejemplo, eficiencia en distribución, producción y almacenamiento.
- Responsabilidad ambiental: en manufactura, uso, reuso, reciclaje y disposición final.

Los materiales de empaque van cambiando constantemente debido al desarrollo de nuevos productos, tecnología y procesos; así encontramos materiales como el vidrio, papel, cartón, hojalata, aluminio y plásticos.

Los plásticos son unos de los materiales más utilizados en esta aplicación ya que presentan características deseables como por ejemplo transparencia, propiedades mecánicas eficientes y estabilidad térmica. Algunos de los plásticos más utilizados se elaboran con productos petroquímicos tales como: tereftalato de polietileno (PET), cloruro de polivinilo (PVC), polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS) y poliamida. Sin embargo, al no ser totalmente reciclables ni biodegradables, impactan negativamente al medio ambiente, además del aumento en el consumo de combustibles fósiles lo que a su vez incrementa los costos en sus procesos de manufactura<sup>1</sup>.

El uso de materiales más amigables con el ambiente como los polímeros biodegradables, se ha visto como una de las muchas estrategias para minimizar el impacto ambiental. Los materiales biodegradables presentan características y campos de aplicaciones muy prometedores. Existen varios polímeros sintéticos que son biodegradables y compostables a la vez; sin embargo, algunos plásticos provenientes de un monómero natural, pueden perder su propiedad de biodegradarse debido a modificaciones químicas, como la polimerización.

No obstante, el uso de polímeros biodegradables se limita un poco debido a problemas que se relacionan con tratamiento, rendimiento (barrera de gas y humedad son muy pobres) y costosos. Mediante la aplicación de nanotecnología se abren nuevas posibilidades para mejorar no sólo las propiedades del material sino también la relación costo-precio-eficiencia<sup>2</sup>.

Los nanocompuestos a base de biopolímeros son temas de investigación en el área de la ciencia de materiales, electrónica y ciencia biomédica. Un nanobiocompuesto es un material híbrido que consiste en una matriz biopolimérica reforzado con una fibra, una plaqueta o partícula que tiene una dimensión en la escala nanométrica. Debido a las partículas de tamaño nanométrico y dispersas en la matriz biopolimérica, estos nanobiocompuestos exhiben una notable mejora en las propiedades mecánicas, térmicas, ópticas y fisicoquímicas en comparación con el polímero puro o los convencionales (microscópico). Esas mejoras incluyen, por ejemplo, el aumento de módulos de elasticidad, fuerza y resistencia al calor, y la disminución de la permeabilidad a los gases y a la inflamabilidad.

Mediante nuevas tecnologías que se complementan con la nanotecnología y materiales sostenibles, se puede desarrollar empaques activos y bioactivos. Por lo tanto, la combinación adecuada de estos tres pilares tecnológicos proporcionará la innovación en el sector de empaque de alimentos en los próximos años<sup>3</sup>.

## DISCUSIÓN

### Degradación

El uso de los bioplásticos tiene como fin imitar el ciclo de vida de la biomasa conservando los recursos fósiles y produciendo agua y dióxido de carbono. Uno de los pasos más importantes en este ciclo es la biodegradación, el cual es un proceso donde el carbono se descompone en presencia de enzimas segregadas por organismos vivos y depende de la temperatura, humedad, presencia de oxígeno y tipo de microorganismos. El tipo de enlace químico es el que define en qué momento los microorganismos pueden degradar el material.

Algunos de los bioplásticos utilizados como material de empaque se encuentran en: celulosa, almidón, poli-beta-hidroxialcanoatos, ácido poliláctico, entre otros.  
(<http://ecologycenter.org/ptf/misconceptions.html>)

### Películas de biopolímeros

En general, los biopolímeros se utilizan en forma de películas. Sólo los biopolímeros de alto peso molecular se utilizan debido a que proporcionan una gran fuerza de cohesión y capacidad de fusión. El grado de cohesión de la matriz del biopolímero afecta las propiedades tales como la densidad, compacidad, porosidad, permeabilidad, flexibilidad y fragilidad. Casi todos los biopolímeros naturales pueden ser utilizados para la preparación de películas. Las ventajas de estas películas para ser utilizadas como material de empaque se resumen en la tabla 1<sup>4</sup>.

**Tabla 1.** Usos y beneficios de las películas como materiales de empaque

<ul style="list-style-type: none"> <li>- Mayor plazo de caducidad</li> <li>- Biodegradables</li> <li>- Suplemento de valor nutricional de alimentos</li> <li>- Mejora características organolépticas como olor, apariencia, sabor</li> <li>- Reducción del volumen y residuos de empaque</li> <li>- Incorpora antioxidantes y agentes antimicrobianos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Control sobre la migración de humedad, gases, lípidos y solutos</li> <li>- Envases individuales para alimentos pequeños (nueces y pasas)</li> <li>- Función de soporte de agentes antimicrobianos y antioxidantes</li> <li>- Microencapsulación y la liberación controlada de principios activos</li> <li>- Posible uso de múltiples capas de materiales de empaque junto con películas no comestibles</li> <li>- Bajo costo y abundantes</li> </ul>
--	---

### Películas a base de polisacáridos

Son polímeros hidrofílicos, por lo que presentan propiedades de barrera a la humedad muy bajas. La mayor parte de los esfuerzos de mejora se dedicaron inicialmente a la celulosa y el almidón. Estos polisacáridos son de interés primordial como biopolímeros, debido a su disponibilidad y bajo coste. El principal mecanismo de formación de las películas de polisacáridos es la ruptura de los segmentos del polímero y la reformación de la cadena como película por la evaporación de un disolvente hidrófilo.

### Películas a base de proteínas

Las proteínas tienen propiedades que presentan ventajas por su capacidad de formar redes, plasticidad y elasticidad. La formación de películas con varias sustancias proteicas se ha utilizado en aplicaciones industriales durante mucho tiempo. La caseína ha funcionado en las

pinturas, acabados de cuero y revestimientos de papel. La zeína se ha utilizado como una capa en la fabricación de tintas de impresión, revestimientos, papel resistente a la grasa, recubrimientos de suelos, y las películas fotográficas. Estas películas se forman a través de la desnaturalización parcial de las cadenas de polipéptidos mediante la adición de un disolvente, el pH, la adición de un electrolito y / o aplicación de calor.

### **Películas a base de lípidos**

Los lípidos y ceras se pueden aplicar a los productos alimenticios por medio de recubrimiento directo, inmersión o capa. Lípidos, tales como cera de abejas, cera candelilla, cera de carnauba, alcoholes grasos y ésteres de sacarosa de ácidos grasos, así como resinas tales como resina de goma laca y terpenos se utilizan como materiales de formación de película. La principal ventaja de las películas de lípidos son sus características de alta barrera a la humedad debido a su polaridad relativamente baja. Debido a que estos materiales no son polímeros, por lo general no se forman películas independientes.

### **Métodos para la preparación de películas**

La película biopolimérica es una extensa red de interacción del mismo biopolímero en una estructura tridimensional. Al igual que otros plásticos de origen petroquímico, las películas biopoliméricas naturales pueden ser procesadas por varios métodos. Existen dos procesos base: seco y húmedo, que se utilizan para su preparación. (Han et al, 2005)

#### **Proceso en seco**

Este proceso se basa en las propiedades termoplásticas de algunos biopolímeros. Así, los biopolímeros termoplásticos en condiciones de baja humedad se calientan por encima de su temperatura de transición vítrea mediante extrusión o métodos de compresión, formándose las películas después del enfriamiento. El proceso en seco se ha aplicado principalmente a la elaboración de materiales para bioempaques termo plastificados con almidón y proteínas mediante las técnicas convencionales. (Zhang *et al*, 2001). Aunque el método en seco requiere de más equipo, tiene algunas ventajas importantes como la disminución de la solubilidad de las películas resultantes mediante la creación de una red altamente reticulada.

#### **Proceso en húmedo**

El primer paso es preparar una solución formadora de película mediante la disolución del biopolímero en un disolvente adecuado como el agua, o un disolvente orgánico; los sistemas de calidad en alimentos se limitan a utilizar agua, etanol o una combinación de ambos. Algunas veces la solución se calienta o se ajusta su pH para mejorar la formación de la película. La naturaleza, el tipo y el alcance de la interacción depende de los polímeros y de las condiciones de formación de la película.

### **Nanomateriales y nanocompuestos para empaques**

Se puede definir la nanotecnología como la fabricación y utilización de estructuras con al menos una dimensión en la escala nanométrica. Las estructuras a nanoescala muestran una alta proporción de superficie-volumen, lo que es ideal para aplicaciones que involucran materiales compuestos, reacciones químicas, transporte de drogas, liberación controlada de sustancias en tecnologías de envase activo.

En la tabla 2 se muestra una visión general de las aplicaciones potenciales y los posibles problemas sobre el uso de los nanomateriales en este campo.

**Tabla 2.** Aplicaciones de embalaje de los nanomateriales, características y preocupaciones.

Aplicación	Características
Nano-compuestos	La incorporación de nanomateriales en los empaques para mejorar el rendimiento físico, la durabilidad, las propiedades de barrera y la biodegradación.
Nano-recubrimientos	La incorporación de nanomateriales sobre superficie del envase (ya sea el interior de la superficie, exterior, o como una capa en un laminado) para mejorar especialmente las propiedades de barrera.
Empaques activos	La incorporación de nanomateriales con propiedades antimicrobianas o de otro tipo (por ejemplo, antioxidante).
Empaques inteligentes	Incorporación de nanosensores para monitorear e informar sobre el estado de los alimentos.

Los nanomateriales se pueden clasificar en tres tipos, dependiendo de las dimensiones nanométricas. Así, encontramos en dos dimensiones como las nanofibras y nanotubos de carbono que pueden conferir propiedades físicas útiles como resistencia y rigidez para los empaques; nanocapas delgadas pueden ayudar a proporcionar mayor rendimiento de las propiedades de barrera. El recubrimiento puede ser alrededor de 50 nm de espesor clasificándolo como un nanomaterial de una dimensión. Del mismo modo, los tratamientos de las superficies de los envases de vidrio para alimentos y los envases de bebidas con organosilanos, usando plasma u otra tecnología de alta temperatura, son bastante comunes.

Y por último, de tres dimensiones, como las nanopartículas que tienen un enorme potencial para liberar o capturar productos químicos. Los ejemplos incluyen nanopartículas utilizadas para la recolección de residuos en la eliminación de oxígeno o de productos químicos o nanoencapsuladas que pueden ser utilizadas para liberar aditivos como conservantes o colores en la superficie del alimento<sup>5</sup>.

### Ventajas de los nanomateriales

Entre los principales beneficios que ofrecen los nanomateriales para ser utilizados en material de empaque se encuentran:

- Innovación: con nuevos productos se puede dar mayores posibilidades de elección a los consumidores, cambios sociales y estilos de vida así como abrir nuevos mercados, impulsando el crecimiento económico.
- Ligeros: se utiliza menos material de empaque, pero con el mismo rendimiento. Esto podría proporcionar un menor contenido en el carbono ambiental a la hora de su fabricación y transporte.
- Mayor protección y conservación de alimentos: mediante la mejora de las propiedades de barrera se puede ayudar a mantener la calidad de los alimentos y aumentar la vida útil, sin conservantes químicos adicionales.

### **Ejemplo de nanomateriales**

#### **Arcilla**

La industria de empaque enfoca su atención en capas de sólidos inorgánicos como arcillas, debido a su disponibilidad, bajo costo, mejoras significantes y la forma de procesarlas es relativamente simple. La presencia de éstas en un biopolímero incrementa la distancia de difusión de alguna molécula que penetre, proporcionando excelentes propiedades de barrera. Dentro de los tipos de arcilla que existen, el más estudiado es la montmorillonita (MMT), es un refuerzo muy efectivo como relleno ya que posee una superficie de área muy alta.

Lograr una dispersión homogénea de la mayoría de las arcillas con biopolímeros no es fácil debido a la superficie hidrofílica que éstos presentan. La organofiliación reduce la energía de la arcilla y mejora su compatibilidad con los biopolímeros. Las organoarcillas son más baratas que otros nanomateriales, ya que éstas se obtienen de recursos naturales disponibles y se producen a escala de una manera fácil.

#### **Celulosa**

Puesto que es renovable, biodegradable y biocompatible, la celulosa tiene un alto potencial para ser utilizada como materia prima en materiales de empaques. Debido a su inmiscibilidad, se suele convertir en derivados para hacerla más procesable tales como: éteres de celulosa como la metilcelulosa (MC), carboximetilcelulosa (CMC), hidroxipropilcelulosa (HPC), hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC).

Como ejemplo están las nanofibras de celulosa que son un material de un bajo costo, ampliamente disponible, amigables con el medio ambiente y se requiere bajo consumo de energía en la fabricación. Esto hace que sean una clase de nanomaterial atractivo para la elaboración de nanobiocompuestos de bajo coste, ligeros y de alta resistencia.

#### **Nanotubos de carbono**

Los nanotubos de carbono (CNT) consisten en un material de un átomo de espesor de pared simple (SWNT), o una serie de tubos concéntricos llamados nanotubos de pared múltiple (MWNT), que tiene altos módulos de elasticidad. Los nanotubos se han modificado mediante la introducción de grupos carboxílicos en su superficie con el fin de mejorar sus interacciones con distintas matrices. Los CNT, incluso en concentraciones tan bajas como 0,1% en peso, han mejorado en gran medida la estabilidad térmica y resistencia a la tracción.

#### **Almidón**

El almidón es uno de los biopolímeros naturales más utilizados para desarrollar los materiales de embalaje amigables con el medio ambiente en sustitución de los plásticos no biodegradables, al ser un material de bajo costo, biodegradable y renovable. Sin embargo, las aplicaciones han sido limitadas debido a la baja propiedad de barrera contra el agua y pobres propiedades mecánicas, como la fragilidad de películas causadas por la fuerza intermolecular. Con el fin de mejorar las propiedades, incluyendo la resistencia a las propiedades del agua y mecánicas de los plásticos de almidón, el refuerzo de almidón con minerales a nano escala se ha considerado, sin interferir en la biodegradabilidad de los materiales compuestos.

#### **Quitosano**

El quitosano es una parte desacetilada derivado de la quitina, que es el segundo biopolímero natural más abundante junto a la celulosa. Debido a que el quitosano es biodegradable, no tóxico y biocompatible con facilidad, se ha estudiado ampliamente para diversas aplicaciones industriales y de empaque. Sin embargo, sus propiedades como material de embalaje también se deben mejorar, al igual que otros materiales hidrofílicos naturales. La adición de estas nanopartículas mejora significativamente las propiedades mecánicas y propiedades de barrera de las películas<sup>6</sup>.

### Síntesis de nanomateriales y nanobiocompuestos

#### Nanopartículas

La reducción química es el método más utilizado para la preparación de nanopartículas; un ejemplo son las de plata (Ag NPs) que se pueden sintetizar en forma de dispersiones ya sea en agua o en disolventes orgánicos, utilizando reductores como borohidruro, citrato, ascorbato y el hidrógeno elemental. La síntesis verde de Ag NPs involucra tres pasos principales que deben ser evaluados en base a las perspectivas de la química verde: (1) la selección de medio solvente, (2) la selección del agente reductor amigable con el ambiente, y (3) la selección de sustancias no tóxicas para la estabilidad de las nanopartículas.

Otra síntesis verde que se ha investigado es la obtención de nanopartículas de platino mediante aminodextrano como lo muestra la figura 1. Los compuestos de amonio cuaternario y aminoácidos han sido utilizados ampliamente en la síntesis como agentes de dispersión y reductores demostrando que existe una coordinación directa de nanopartículas metálicas con sales de amonio y que las nanopartículas quedan protegidas por los grupos amino exterior del dendrímero. El aminodextrano se puede sintetizar de la reacción entre el dextrano oxidado y 1,3-propanodiamina. Tiene muchos grupos funcionales útiles tales como un aldehído reductor y los grupos amino.

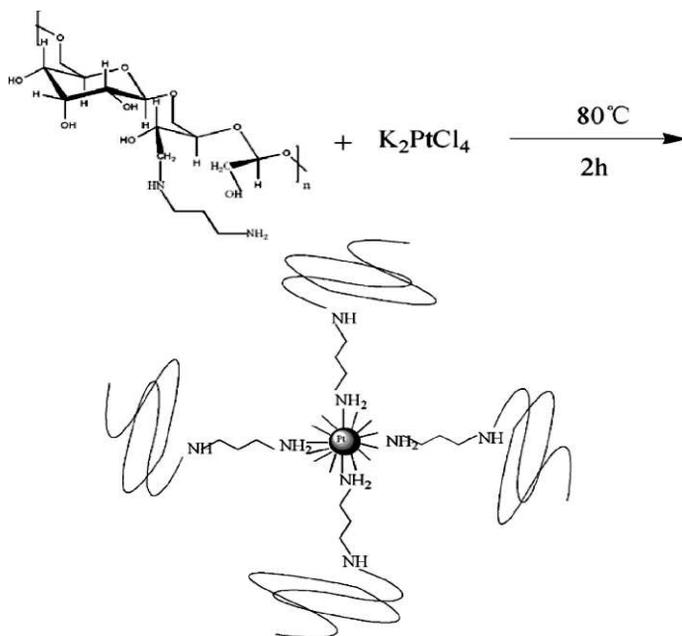


Figura 1. Nanopartículas de Pt sintetizadas por aminodextrano<sup>7</sup>.

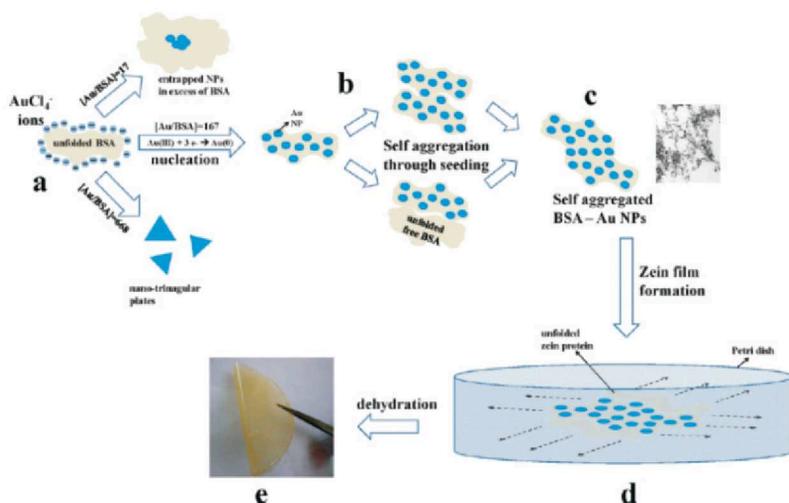
#### Nanobiocompuestos

Los nanobiocompuestos se pueden obtener por distintos métodos y sus propiedades dependerán del método que se utilice para su elaboración. Los tres métodos más utilizados son: polimerización *in situ*, la intercalación o exfoliación por disolvente e intercalación o exfoliación por fusión.

La polimerización *in situ* consiste en la mezcla del nanomaterial y el monómero en disolución, donde se origina la polimerización del monómero, al eliminarse el disolvente. En la intercalación por disolvente, el nanomaterial en disolución y el polímero en otra disolución se combinan, y las cadenas de polímeros se intercalan y desplazan en el disolvente dentro de la lámina del nanomaterial formándose el nanobiocompuesto por eliminación de disolvente. En la intercalación por fusión, el nanomaterial y el polímero se combinan juntos por encima de la temperatura de fusión del polímero; pueden estar a esa temperatura durante un largo período, se someten a un corte u otras condiciones para fomentar la intercalación o exfoliación del nanomaterial.

De estos métodos, la intercalación por fusión es el proceso más atractivo debido a su versatilidad y su compatibilidad con el equipo actual de procesamiento de polímeros, tales como moldeo por extrusión e inyección, y su carácter amigable con el ambiente debido a la ausencia de disolventes. Además, este método permite el uso de polímeros que no son adecuados para la polimerización *in situ* o intercalación del disolvente.

Por ejemplo, para lograr el mecanismo de la figura 2 se debe mantener un equilibrio adecuado entre la cantidad de  $\text{HAuCl}_4$  y BSA (albúmina de suero bovino) para obtener nanopartículas de oro bioconjugadas que se presentan auto-ensambladas en películas suaves. Por lo tanto, una adecuada capa de BSA alrededor de las NPs en su estado de auto-ensamblaje (figura 2c) favorece las interacciones BSA-zeína para una mejor asimilación en la película (figura 2d) para no dar lugar a las interacciones pobres entre las nanoplacas y las proteínas de zeína. Además, el alineamiento lateral de la BSA que se desarrolla con la zeína (figura 2d) produce un arreglo cristalino, lo cual tiene mucha importancia en la fuerza de cohesión de la película de proteína resultante. Una vez más, este tipo de asociación es principalmente debido a las interacciones hidrofóbicas entre los dominios no polar de ambas proteínas y el restablecimiento de enlaces de hidrógeno entre los respectivos aminoácidos cargados. Las NPs coloidales auto ensambladas en forma de películas suaves; por lo tanto, ofrecen una mejor orientación de la zeína para interactuar y obtenerse distintas morfologías para producir películas de proteínas fuertes y flexibles (figura 2e)<sup>8</sup>



**Figura 2.** Síntesis de albúmina de suero bovino (BSA) conjugado con nanopartículas de oro y su uso en la formación de películas de zeína<sup>8</sup>.

### **Empaques activos**

La oportunidad de modificar la atmósfera interior del envase del producto o incluso simplemente la incorporación de determinadas sustancias en la pared del empaque ha hecho este grupo de tecnologías muy atractivas, lo que representa un área de investigación cada vez más productiva. A pesar de que los primeros desarrollos de envases activos y la mayoría de las tecnologías comercializadas consisten en tecnologías de la bolsa, -que hacen uso de una pequeña bolsa permeable (sobre) que contiene el principio activo que se inserta dentro del paquete-, las tendencias actuales tienden hacia la incorporación de principios activos directamente en la pared del envase.

Los polímeros, y en particular los derivados de la biomasa, son los materiales preferidos para el empaque activo debido a sus propiedades intrínsecas, que constituyen un soporte ideal para los principios activos, con la ventaja de ser ajustables en términos de liberación controlada y la posibilidad de combinar varios polímeros a través de fusión o de múltiples capas por extrusión.

### **Eliminación de oxígeno**

La mayoría de los sistemas de eliminación de oxígeno existentes son a base de hierro, como el termoformado Oxyguard® (Toyo Seikan Kaisha, Ltd., Tokio, Japón), de uso comercial para el arroz cocido (Day 2008). Los productos químicos a base de hierro reaccionan a menudo con agua suministrada por el producto alimenticio o el proceso (por ejemplo el autoclave que involucra a presión vapor de agua) para producir un agente reductor metálico hidratado que neutraliza el oxígeno en el envase del alimento y de forma irreversible la convierte en un óxido estable.

Los sistemas de eliminación de oxígeno, no metálicos, también se han desarrollado utilizando agentes reductores orgánicos como el ácido ascórbico, sales de ascorbato, o catecol. La inmovilización de enzimas como la glucosa oxidasa o etanol oxidasa sobre superficies de películas de envases, es otra forma de desarrollar los sistemas de eliminación de oxígeno. Un ejemplo de esta tecnología es ZERO<sub>2</sub>®, en el que el ingrediente activo es el ácido ascórbico. Prototipos con este material se han observado para eliminar el oxígeno de los paquetes de jugo de naranja en menos de tres días y reducir a la mitad la pérdida de vitamina C durante un período de almacenamiento de un año.

### **Eliminación de etileno**

El etileno acelera la maduración por el aumento de la frecuencia respiratoria de los productos frescos, como frutas y verduras, disminuyendo así su vida útil. El etileno también acelera el ritmo de la degradación de la clorofila en los vegetales de hoja verde y frutas. En los últimos años, numerosas películas de envases y bolsas para los productos han aparecido en el mercado que se basan en la capacidad de ciertos minerales que eliminan el etileno.

Algunos ejemplos comerciales son Evert-Fresh® Bolsas Verde (Inc. Evert-Fresh, Estados Unidos) y PEAKfresh® (Productos PEAKfresh, Australia). Estos materiales contienen varios minerales, tales como las zeolitas, soya, arcillas o nanoarcillas, mezclada con el polímero (normalmente de polietileno), lo más finamente dispersos en polvo. Estos empaques han demostrado que aumentan la vida útil de las fresas, lechuga, brócoli, y otros productos sensibles al etileno, lo que los hace muy atractivos para la comercialización de productos frescos.

### **Control de dióxido de carbono**

Con el fin de aumentar la vida útil de los productos frescos y mantener su calidad y frescura, el etileno no sólo debe ser eliminado, pero un gas de composición óptima debe también mantenerse en el empaque dependiendo del tipo de producto. Las frutas frescas y verduras,

después de la cosecha, mantienen el consumo de oxígeno y liberan el  $\text{CO}_2$ , y, por tanto, el empaque activo tiene que ser diseñado teniendo en cuenta la tasa de respiración del producto y la permeabilidad del material de embalaje utilizado. La adición de zeolitas a los materiales poliméricos en forma dispersa, además de proporcionar absorción de etileno, también sirve para controlar la concentración de  $\text{CO}_2$  en el empaque. Estas sustancias absorben el gas hasta que se alcanza el equilibrio, y cuando la concentración de  $\text{CO}_2$  disminuye del espacio libre debajo de un valor determinado, el gas comienza a fluir a partir de la absorción en la atmósfera interior.

### Amortiguadores de humedad

El exceso de humedad es la principal causa de deterioro de los alimentos, favoreciendo el crecimiento de microorganismos patógenos. La adición de desecantes en la pared del empaque podría alterar las propiedades ópticas y mecánicas de las películas.

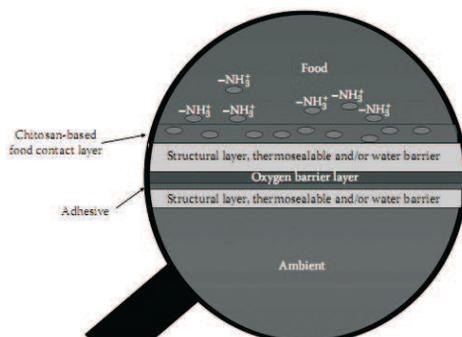
Básicamente consisten en dos capas de una película de plástico microporoso, tales como polietileno o polipropileno, entre los cuales se coloca un polímero superabsorbente con una fuerte afinidad con el agua. Sales de poliacrilato, carboximetilcelulosa, y los copolímeros de almidón constituyen ejemplos de los materiales superabsorbentes utilizados. Estos sistemas son capaces de absorber agua hasta 500 veces de su peso, y se utilizan como absorbentes de goteo bajo los cortes de carne o pescado<sup>3</sup>. Un ejemplo comercial de este concepto de envase activo es Pitchit® (Showa Denko, Japón), que consiste en una capa de propilenglicol intercalada entre dos capas de PVOH. Estos materiales se comercializan para uso doméstico en forma de hoja para envolver la carne fresca o pescado, reduciendo el agua de superficie.

### Liberadores y absorbentes de sabor / olor

La adsorción de los componentes indeseables del sabor de los alimentos por los materiales de empaque polimérico ha sido reconocido. Sin embargo, este atributo negativo de los plásticos puede ser utilizado, a través de un diseño adecuado de la estructura del empaque, para eliminar selectivamente los compuestos indeseables producidos durante la comercialización de los productos alimenticios. La incorporación de ciertas zeolitas o carbón activo en la mezcla del polímero, pueden actuar como tamices moleculares eliminando las sustancias malolientes, como los aldehídos (hexanal y heptanal), desde el espacio superior del empaque.

### Empaques antimicrobianos

El objetivo principal de este empaque es el control de microorganismos indeseables en los alimentos mediante la incorporación o depósito de sustancias antimicrobianas en o sobre los materiales de embalaje. El principio de acción de los envases antimicrobianos se basa en la migración de liberación controlada (figura 3) de las especies biológicas a la fase líquida y/o la cámara de aire o por contacto directo.



**Figura 3.** Posible diseño de sistema de empaques de capas múltiples, donde la capa antimicrobiana está en contacto directo con los alimentos y permite la liberación controlada de grupos de glucosamina protonada<sup>3</sup>.

Otra opción es el uso, dentro de los plásticos y sustratos de cerámica, de sistemas sobre bases biológicas, metales, extractos naturales y otros principios. Esta se encuentra disponible comercialmente por una empresa de nanotecnología con el nombre comercial general de NanoBioTer®. La nanodispersión de estos sistemas en materiales plásticos y bioplásticos conduce a las sinergias con otras propiedades mientras conserva la transparencia y otras propiedades de la matriz polimérica.

También de especial interés es el polímero de quitosano de base biológica. Este sistema ha sido ampliamente investigado; pero no fue hasta hace poco que la fenomenología del polisacárido y sus propiedades biológicas se entienden con mayor claridad, y métodos adecuados de caracterización puestos en marcha con el fin de optimizar la capacidad biológica de este polímero en aplicaciones de envasado de alimentos y recubrimiento. Sin embargo, los nanocompuestos más comunes utilizados como películas antimicrobianas para el empaque de alimentos se basan en la plata, que es bien conocida por su fuerte toxicidad para una amplia gama de microorganismos, con estabilidad a altas temperaturas y baja volatilidad<sup>3</sup>.

Un nanocompuesto formado por una película antimicrobiana es particularmente deseable debido a su integridad estructural y aceptables propiedades de barrera impartida por la matriz del nanocompuesto y las propiedades antimicrobianas aportadas por los agentes antimicrobianos naturales impregnados en su interior.

### **Empaques bioactivos**

Los envases bioactivos es un nuevo concepto en tecnología de los alimentos que busca transformar los alimentos funcionales a los empaques. La idea es utilizar conceptos similares a los de envases activos para entregar sustancias funcionales o bioactivas como vitaminas, pre y probióticos, superando con ello algunas de las desventajas existentes en la fabricación de alimentos funcionales.

El desarrollo de este nuevo concepto se puede llevar a cabo por:

1. Integración y liberación controlada de ingredientes bioactivos a partir de sistemas de empaques sostenibles y/o biodegradables.
2. Micro y nanoencapsulación de estas sustancias bioactivas en el embalaje
3. Embalajes provistos con actividad enzimática que ejercen un beneficio de la salud a través de la transformación de los componentes específicos transmitidos por los alimentos.

Biomateriales poliméricos biodegradables, como el quitosano, policaprolactona y zeína, son los vehículos preferidos para la entrega de las sustancias bioactivas. Sin embargo, hay varios desarrollos comerciales para las bebidas enlatadas. Un ejemplo es la tecnología de FreshCan®, un sistema patentado, desarrollado conjuntamente por Ball Packaging Europe y Degussa FreshTech Bebidas, que permite a los ingredientes secos sensibles, como las vitaminas, que se dispensen en una bebida cuando la lata se abre.

### **Empaques enzimáticos**

A diferencia de la situación actual en la que la mayoría de los alimentos se deterioran en calidad durante el almacenamiento, los productos expuestos a enzimas ligadas a los materiales de envasado podrían mejorar durante el almacenamiento. Muchas enzimas se utilizan actualmente en varios procesos de transformación de alimentos; sin embargo, más recientemente, ha habido una serie de ensayos señalando que estas enzimas también son inmovilizadas en materiales de embalaje<sup>3</sup>.

Cuando las enzimas son inmovilizadas en diferentes soportes, se puede tener una mayor estabilidad a pH y temperatura, resistencia a las proteasas y otros compuestos de desnaturalización, así como un ambiente adecuado para su uso repetido o de liberación

controlada. Con la incorporación de enzimas como la lactasa reductasa o colesterol se puede aumentar el valor de los productos alimenticios y responder a las necesidades de los consumidores con problemas de salud relacionados con éstas.

Los sistemas a nanoescala de inmovilización pueden mejorar el rendimiento, ya que se aumenta la superficie de contacto disponible y se modifica la transferencia de masa, que representan, probablemente, uno de los factores más importantes que afectan la eficacia de estos sistemas. Numerosos materiales han sido desarrollados como apoyo para las biomoléculas, por ejemplo, las arcillas que tienen una alta afinidad para la adsorción de proteínas y eficacia en el transporte de enzimas. Las expectativas en los próximos años se ocupan de la adsorción de enzimas en las arcillas incorporados a los polímeros, con el fin de controlar la liberación de enzimas.

### NANOSENSORES

Las nanopartículas se pueden aplicar en forma de partículas reactivas en los materiales de empaque. Los llamados nanosensores son capaces de responder a los cambios ambientales (por ejemplo, temperatura o humedad en el almacenamiento, habitaciones, los niveles de exposición al oxígeno), productos de degradación o contaminación microbiana. La fecha de caducidad de alimentos se estima por las industrias de distribución y teniendo en cuenta las condiciones de almacenamiento (especialmente la temperatura).

Cuando los nanosensores se integran en el empaque de alimentos, pueden detectar ciertos compuestos químicos, patógenos y toxinas en los alimentos, siendo entonces útiles para eliminar la necesidad de las fechas de vencimiento incorrectas, proporcionando el tiempo real del estado de frescura de los alimentos. Dentro de las ventajas que poseen se puede mencionar la detección rápida y de alto rendimiento, la simplicidad y rentabilidad, los requisitos de ahorro de energía y más fácil de reciclar, y la no necesidad de moléculas exógenas o etiquetas.

Existen muchas preocupaciones sobre la seguridad de los nanomateriales, ya que su tamaño les permite penetrar en las células y, finalmente, permanecer en el sistema. No hay consenso acerca de la categorización de los nanomateriales como nuevo (o no natural). Por un lado, las propiedades y la seguridad de los materiales en su forma a granel son generalmente bien conocidos, pero las contrapartes de tamaño nanométrico con frecuencia presentan propiedades diferentes a las que se encuentran a macro escala.

Hay pocos datos científicos sobre la migración de la mayoría de los tipos de nanopartículas del material de empaque a los alimentos, así como sus posibles efectos toxicológicos. Es razonable suponer que la migración puede ocurrir; de ahí que la necesidad de información precisa sobre los efectos de las nanopartículas para la salud humana después de la exposición crónica es imprescindible<sup>6</sup>.

### ASPECTOS TERMODINÁMICOS

La concentración de la migración de ENPS tanto en el polímero como en el alimento se supone que es pequeño. Si el empaque no está en contacto con los alimentos, las ENPS se distribuyen uniformemente dentro de la matriz del polímero. Otro aspecto importante es que a medida que se mueven ENPS en todas direcciones, éstas se reflejan en mayor parte en el polímero al llegar a la pared del empaque. De esta manera, las ENPS migran dentro de la matriz polimérica, pero su concentración se mantiene sin cambios.

Después de ponerse en contacto con el empaque del alimento, las ENPS pueden no reflejarse en la pared de los empaques y entrar en la matriz del alimento. Se supone que el límite de la interface entre el polímero y el alimento no representa ningún obstáculo para la circulación de ENPS; por lo que cada ENP que incide en la pared del empaque, ésta puede entrar en la matriz del alimento.

Un factor que contribuye al rápido desarrollo comercial en los materiales de empaque de alimentos a base de nanocompuestos es la expectativa de que, debido al carácter estable de las ENPS en polímeros, no presentan ningún riesgo significativo para el consumidor. La migración de ENPS de los empaques a los alimentos se ha detectado principalmente en el caso de ENPS muy pequeñas, con el radio en el orden de magnitud de 1 nm de las matrices poliméricas que tienen una viscosidad dinámica relativamente baja y que no interactúan con la ENPS. Estas condiciones podrían cumplirse en el caso de nanocompuestos de plata con poliolefinas (LDPE, HDPE, PP).

Para mayores ENPS que se enlazan en matrices de polímeros con viscosidades dinámicas relativamente alta, la migración no se detecta. Esto corresponde a compuestos con nanopartículas y polímeros como el PET y PS, y la superficie de montmorillonita modificada e incrustada en diferentes matrices poliméricas.

Sin embargo, más pruebas sobre otros tipos de nanocompuestos se necesitarán para construir un panorama más amplio y lograr confirmar los patrones de migración previstos para otros nanocompuestos. No obstante, cabe señalar que, sobre la base de la migración prevista de ENPS y nanocompuestos basados en los datos de migración disponibles, son limitados; parece que esta área de aplicación de la nanotecnología no lleva a un riesgo significativo de las ENP<sup>9</sup>.

### **SEGURIDAD PARA LOS SERES HUMANOS Y EL MEDIO AMBIENTE**

Hay dos temas de relevancia. El primero es la seguridad alimentaria, la calidad y el impacto potencial sobre los consumidores. La segunda es acerca del impacto ambiental; inicialmente en la producción del material de embalaje, pero también cuando se desechan. Una de las preguntas es, si se hace posible el reciclaje cuando se utilizan los nanomateriales o si se pondría en peligro el funcionamiento de los sistemas de reciclaje existentes.

En la actualidad, con base en consideraciones teóricas y el carácter fijo o integrado de las nanopartículas en el empaque de alimentos, la expectativa es que no es probable la migración y se plantea un riesgo significativo para el consumidor. Pero no tenemos las herramientas analíticas de medición para confirmar esta predicción<sup>9</sup>.

Hay una falta de conocimiento sobre el impacto de los nanomateriales en la eliminación de los flujos de residuos. Estos incluyen la reutilización, el reciclado, incineración para recuperación de energía y relleno simple. La pregunta específica sobre el reciclaje y embalaje, si los nanomateriales se utilizan en los plásticos, papel o vidrio o metal, es que la recuperación existente y los procesos de reciclado de estos materiales sea capaz de hacer frente. Cualquiera que sea la ruta elegida, la eliminación de residuos o la recuperación para el reciclaje es importante ya que debe abordarse el destino de los nanomateriales cuando son expuestos a las interacciones del medio ambiente.

Por el momento, el único ejemplo de la aprobación previa a la comercialización fue de las nanopartículas de nitruro de titanio utilizado en botellas de PET (tereftalato de polietileno). La base de la evaluación fue que el nitruro de titanio es químicamente inerte y completamente insoluble en todos los alimentos y simulantes de alimentos. Por otra parte, las nanopartículas de nitruro de titanio no migran del plástico a niveles detectables y por lo tanto, ya que no hubo exposición, los datos toxicológicos para esta aplicación no se requieren.

### **COSTOS Y LA CAPACIDAD PARA ACCEDER A LA TECNOLOGÍA**

Las aplicaciones principales que se describen en la literatura provienen de los Estados Unidos de América, Japón, varios miembros de la UE, Nueva Zelanda, Australia, China, Corea y Taiwán. Teniendo en cuenta la rápida evolución en este ámbito y la naturaleza global de las empresas internacionales de los alimentos, no es razonable anticipar que el empaque de

alimentos que se mejora con las nanopartículas, podrían comenzar a aparecer en muchos otros mercados en los próximos años.

Una de las primeras aplicaciones que surgen en el mercado son los nanocompuestos de polímero con nanopartículas de arcilla. El mineral de las nanopartículas de arcilla utilizado en estos nanocompuestos es la montmorillonita (también conocido como bentonita); es una arcilla natural, comúnmente obtenida a partir de cenizas volcánicas / rocas. Otros nanocompuestos de polímero se le han incorporado nanopartículas de metales (óxidos) o nanocelulosa. Estos aditivos se pueden comprar libremente en el mercado.

Otros ejemplos de alta tecnología incluyen revestimientos de nanocompuestos híbridos orgánicos-inorgánicos de los precursores de híbridos y sistemas de sol-gel. Algunas capas son producidas utilizando la tecnología de plasma atmosférico con descargas de barrera dieléctrica. Otros, como los híbridos polímero de silicona, se fabrican mediante procesos sol-gel. Estos sistemas son de propiedad y los costes de desarrollo no se hacen públicos<sup>5</sup>.

### CONCLUSIONES

- El uso de biopolímeros en la industria alimentaria se ha enfrentado a problemas de viabilidad relacionados principalmente a su costo, relativamente alto, y el rendimiento, generalmente pobre en comparación con los de polímeros sintéticos. Sin embargo, dado que las industrias están interesadas en el desarrollo sostenible, el costo de producción de biopolímeros ha disminuido permitiendo que esta clase de materiales se vayan desarrollando día a día.
- Los nanobiocompuestos tienen perspectivas muy fuertes en el futuro, aunque el bajo nivel actual de la producción y el alto costo limita su alcance a partir de una amplia gama de aplicaciones. A pesar de las mejoras en las propiedades de barrera mecánica y contra el agua de varios biopolímeros naturales a través de la nanotecnología, estas mejoras no son suficientes para los plásticos derivados del petróleo que se sustituye. En lo particular, la resistencia al agua es demasiado pobre como para utilizar los nanocompuestos como material de empaque, especialmente en condiciones húmedas.
- Para la reducción de costos de la producción industrial de nanobiocompuestos, el método de fusión con la intercalación de moldeo por extrusión o inyección es lo más óptimo. La utilización de este método es esencial para minimizar la degradación térmica de la matriz del polímero. Es un requisito para desarrollar un plastificante térmicamente estable o compatible, que podría llevar a una mejora en las propiedades de elongación del polímero.
- Hay un enorme potencial de los nanocompuestos a base de polímeros naturales para mejorar la calidad y la seguridad de los alimentos envasados, mediante el aumento de las propiedades barrera de los materiales de embalaje con actividad antimicrobiana. Éstos parecen tener un futuro muy brillante para una amplia gama de aplicaciones de esta industria de alimentos, incluido el envasado de alimentos, innovadores activos con propiedades biofuncionales.

### BIBLIOGRAFÍA

1. Mahalik, N & Nambiar, A. Trends in food packaging and manufacturing systems and technology. *Trends in Food Science & Technology*, Volume 21, Issue 3, March 2010, 117-128.
2. Sorrentino, A., Gorrasi, G., & Vittoria, V. Potential perspectives of bionanocomposites for food packaging applications. *Trends in Food Science & Technology*, (2007) 18(2), 84-95.

3. Lagaron, J.M., López-Rubio, A. Latest Developments and Future Trends in Food Packaging and Biopackaging. *Innovation in Food Engineering. New Techniques and Products*. 2010.
4. Rhim, J. W., & Ng, P. K. W. Natural biopolymer-based nanocomposite films for packaging applications. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, (2007). 47(4), 411–433.
5. Bradley, E.L., Castle, L., Chaudhry, Q. Applications of nanomaterials in food packaging with a consideration of opportunities for developing countries. *Trends in Food Science & Technology* (2011).
6. De Azeredo, H. Nanocomposites for food packaging applications. *Food Research International* 42 (2009) 1240-1253.
7. Yang, W., Ma, Y., Tang, J., Yang, X. “Green synthesis” of monodisperse Pt nanoparticles and their catalytic properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 302 (2007) 628–633.
8. Bakshi, M., Kaur, H., Khullar, P., Banipal, T., Kaur, G., Sing, N. Protein Films of Bovine Serum Albumen Conjugated Gold Nanoparticles: A Synthetic Route from Bioconjugated Nanoparticles to Biodegradable Protein Films. *J. Phys. Chem. C* 2011, 115, 2982-2992.
9. Tiede, K. – Boxall, A. B. A. – Tear, S. P. – Lewis, J. – David, H. – Hassellöv, M.: Detection and characterization of engineered nanoparticles in food and the environment. *Food Additives and Contaminants*, 25, 2008, pp. 795–821.