

Envasado activo.

Aplicación en la industria alimentaria

Prof. Dr. Ramón Catalá

Instituto de Agroquímica y Tecnología de Alimentos. CSIC
Apartado de correos 73; 46100 Burjassot (Valencia)
e-mail: rcatala@iata.csic.es



Envase tradicional: Recipiente fabricado con cualquier material o combinación de materiales cuyo fin es contener el alimento, actuando como barrera pasiva que separa el contenido del medio ambiente, evitando/ retrasando los efectos adversos del entorno para mantener la calidad y seguridad de los alimentos envasados

Envase activo-Envase inteligente: Sistema coordinado entorno//envase//producto envasado que actúa/informa para mejorar/controlar la seguridad y la calidad del alimento envasado y alargar su vida útil

Envase activo \neq Envase inteligente

[Smart packaging : active packaging /intelligent packaging]

❖ **Envase activo:**

- Envase que actúa como un sistema coordinado con el alimento y el entorno para mejorar la seguridad y la calidad del alimento y alargar su vida útil
- Envase al que se han adicionado componentes deliberadamente para mejorar el comportamiento del sistema envase/alimento
- Envase diseñado para realizar un efecto deseado sobre el contenido, diferente a servir de barrera pasiva frente al entorno
- Envase que actúa para corregir los defectos propios de un envase pasivo

❖ **Envase Inteligente**

- Envase que hace algo más que ofrecer protección al contenido, interaccionando con el mismo y respondiendo a posibles cambios
- Envase que contiene algún indicador externo para proporcionar información sobre aspectos de del envase y del producto envasado

Envases activos e inteligentes.Legislación

El Reglamento (CE) N° 450/2009 (29/05/2009)* en su artículo 3 establece las siguientes definiciones:

“materiales y objetos activos: los destinados a prolongar la vida útil o mejorar el estado del alimento envasados. Están diseñados para incorporar intencionadamente componentes que liberarán sustancias en el alimento envasados o en su entorno o absorberán sustancias del alimento o de su entorno

“materiales y objetos inteligentes”: aquellos que controlan el estado de los alimentos envasados o de su entorno

* Modificación del Reglamento (CE) N° 1935/2004 (13/11/2004) que establece los principios generales para los materiales en contacto con alimentos

Envase convencional

Contiene y presenta el producto y le protege de la alteración microbiológica, deterioro físico y contaminación química

+

Envase activo

Altera dinámicamente las condiciones del sistema envase/alimento envasado



Tecnologías de envasado activo

Aumentar la seguridad
Mantener la calidad
Alargar la vida útil

Formas de actuación de los envases activos

- Modificación de la composición del espacio de cabeza
 - Materiales permselectivos
 - Sustancias que emiten o retienen gases o vapores
- Modificación de la composición o características del alimento
 - Liberan sustancias en el alimento
 - Retienen componentes del alimento
- Regulación de la temperatura del producto envasado

Presente en el interior del envase junto con el producto envasado, aunque separado del mismo

El elemento activo se presenta generalmente en pequeñas bolsas o etiquetas de material permeable, que se introducen en el envase

- Presencia de elementos extraños en el interior del envase: posible rechazo por el consumidor
- Mayor complejidad en la tecnología de envasado
- Posible toxicidad por contaminación circunstancial...

Sustancia activa

Formando parte del material de envase

El agente activo forma parte del material de envase

Ventajas

- 👍 No hay ningún dispositivo visible ni manipulable por el consumidor
- 👍 El envasado se realiza con los equipos de envasado convencionales, sin ninguna operación adicional

Inconvenientes

- 👎 El agente activo debe ser compatible con los procesos de elaboración del envase
- 👎 Pueden haber procesos de migración no deseados que pueden inducir toxicidad
- 👎 El agente activo no debe actuar hasta el momento del envasado

Actuación del envase activo. Interacción entorno/envase/alimento

Salvo excepciones los envases con filmes activos actúan mediante mecanismos de transferencia a los que se suman reacciones químicas o enzimáticas.

- Las sustancias se transfieren porque existe un desequilibrio en las diferentes áreas (fases) del sistema entorno/envase/alimento

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\omega$$

$$K = \frac{c_i^\beta}{c_i^\alpha}; \quad o \quad S = \frac{c_i^\beta}{p_i^\alpha}$$



Extensión

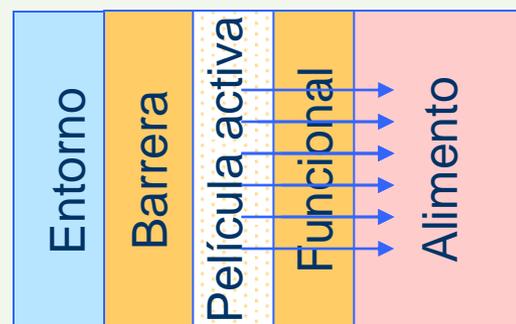
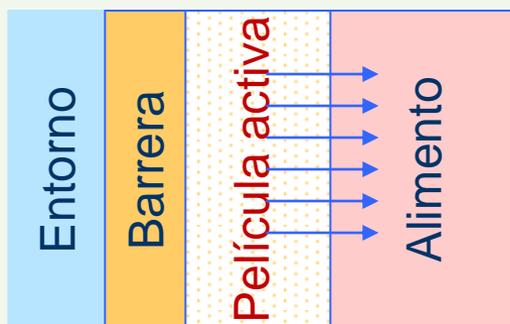
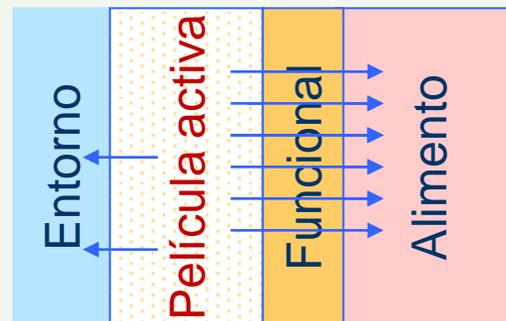
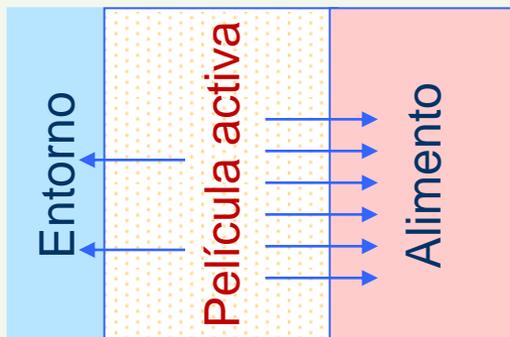
- La cinética del proceso depende de la difusividad de la sustancia de interés en cada fase

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x}; \quad \frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right)$$



Velocidad

Diseños de la estructura activa para control de la actividad



La estructura activa debe:

- liberar sustancia activa en concentraciones mínimas de forma sostenida
- iniciar su actividad en el momento de envasado, no antes
- ejercer su actividad en una dirección determinada

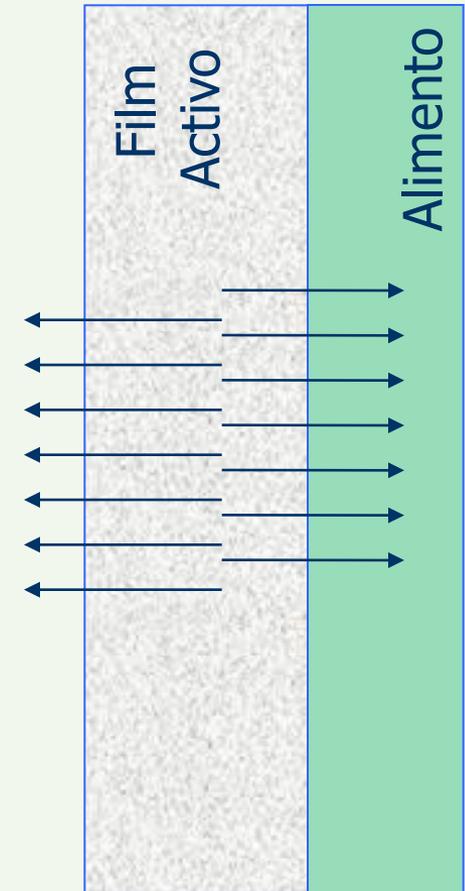
Modos de incorporación del agente activo

□ Mezclado por extrusión

- Adición del agente al polímero y mezclado con el polímero fundido
 - preparación previa de un masterbatch
 - adición y mezclado en tolva
 - adición mediante puertos de líquidos o de sólidos

□ Mezclas en polímeros por extrusión

- Se introduce el agente en un polímero compatible y se mezcla en fundido con otro polímero no miscible
- Se incorpora el agente disuelto o sorbido en una micro/nanopartícula que se mezcla en fundido con un polímero.



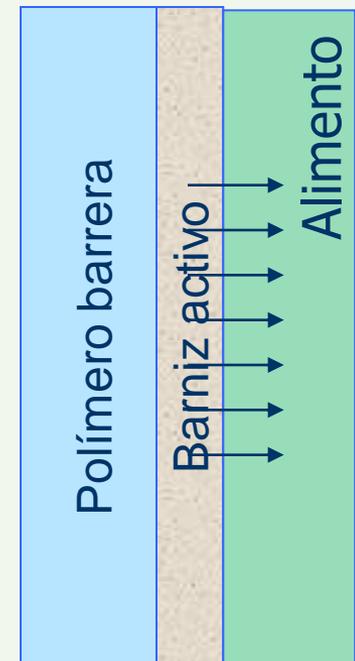
Recubrimientos activos

Los recubrimientos permiten incorporar el agente en una fina capa próxima al alimento

- Barnices en base solvente
- Emulsiones acuosas de polímeros vinílicos y acrílicos

El recubrimiento se obtiene por evaporación del disolvente

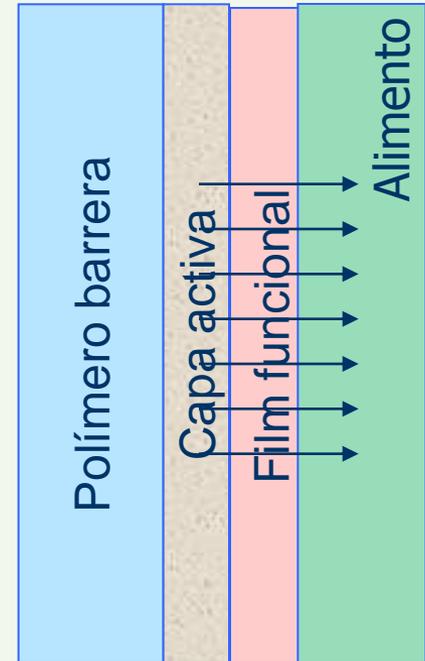
- No experimentan graves degradaciones térmicas
- Pérdida parcial de componentes volátiles.



Multicapas activas

Adición del agente en una multicapa

- La coextrusión y la laminación permiten disponer el agente en una capa intermedia



Tecnologías de envases activos

**eliminación
de O₂**

**liberación de
antioxidantes**

**control
de emisión
de etileno**

**absorción/
generación
de CO₂**

**regulación
de la humedad**

**protección
anti-vaho**

**eliminación
sustancias
indeseables**

**liberación/
absorción
aromas**

**susceptores
microondas**

**adición
conservantes
químicos**

**regulación de
temperatura**

**control de
microorganismos**

**adición
sustancias
funcionales**

.....

El oxígeno participa en los procesos metabólicos y bioquímicos de todos los alimentos

- crecimiento de microorganismos
- respiración en productos vegetales
- reacciones de oxidación
- procesos de pardeamiento
- degradación de colorantes y pigmentos
-

→ La reducción de la presencia de oxígeno limita el desarrollo de estas reacciones

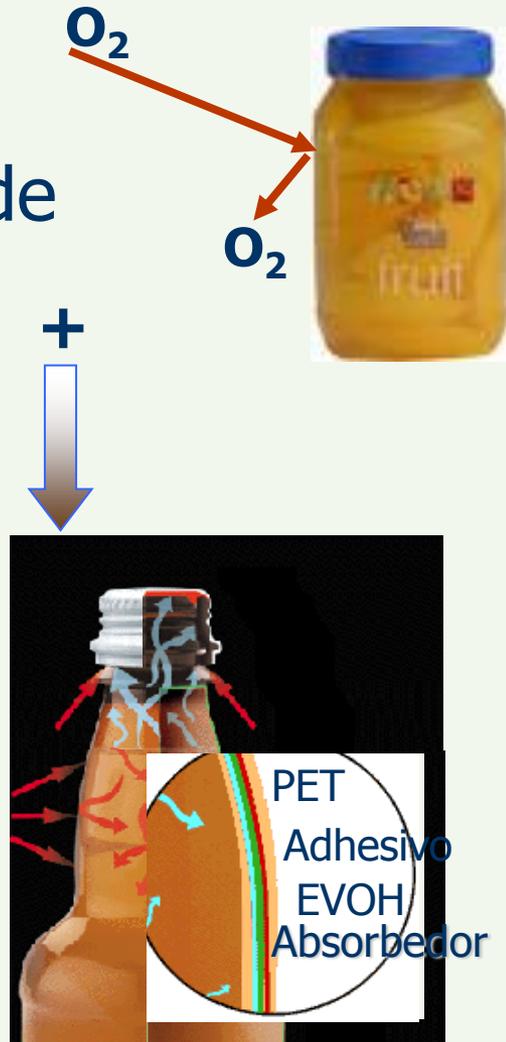
Envases activos para el control de O₂

Formas de control activo del O₂

- Control de la entrada de oxígeno desde el exterior ➔ **Materiales barrera /**
- Eliminación del oxígeno residual en el espacio de cabeza del envase y/o el producto



Absorbedores de O₂



Materiales activos para el control de oxígeno

Agentes activos: Metales y óxidos metálicos -Fe, FeO, Mn, Zn...-; ácido ascórbico; ácidos grasos insaturados; enzimas (glucosa-oxidasa, alcohol oxiadasa..); levaduras inmovilizadas en soporte sólido; compuestos fotosensibles.....

(La mayoría de estos compuestos no pueden entrar en contacto directo con el producto)



Separadas del producto y del envase
bolsas, etiquetas,..



Bolsas/etiquetas conteniendo un
absorbedor/secuestrador ("scavenger") de O₂

Formando parte del envase
plásticos activos



Oxguard (Toyo Seikan)

Materiales activos comerciales para el control de O₂

- Bolsas y etiquetas
 - Ageless. Mitsubishi Gas Chemical Co. Inc., Japón
 - Freshmax. Multisorb Technologies Inc., EE.UU.
 - Freshilizer. Toppan Printing Co. Japón
 -
- Polímeros
 - OS2000-Cryovac. Sealed Air, EE.UU.
 - OSP. Chevron Phillips Chemical Co., EE.UU.
 - Shelfplus. CIBA Specialty Chemicals, Gran Bretaña
 - Oxyguard. Toyo Seikan Kaisha, Japón
 - Amosorb. Colormatrix Corp., Gran Bretaña
 - ZerO2. CSIRO-FSA, Australia
 -

- Reducción/eliminación del oxígeno
 - Control de la entrada de oxígeno desde el exterior
 - Eliminación del oxígeno residual en el espacio de cabeza del envases y/o producto envasado

- Reducción/eliminación de especies reactivas de oxígeno
 - Adición de antioxidantes
 - En el alimento envasado
 - En el material de envase

Adición de antioxidantes naturales en polímeros en contacto con alimentos

- En la formulación de polímeros para envases se emplean sustancias antioxidantes para evitar problemas de degradación por acción de la temperatura, radiación UV, proceso de obtención de los envases, etc.
- Los antioxidantes naturales representan una alternativa que está siendo empleada con buenas perspectivas
 - Se ha usado vitamina E, BHT, BHA., en poliolefinas para envasado de alimentos
 - Se han probado mezclas de flavonoides conteniendo el grupo catecol para la protección de degradación de poliolefinas durante la extrusión
- ➔ Los antioxidantes naturales en el polímero pueden tener paralelamente una acción positiva actuando como antioxidantes del alimento envasado

El dióxido de carbono está presente en muchos sistemas envase-producto

- ✓ En frutas y hortalizas frescas se genera por la actividad fisiológica del producto
- ✓ En muchos productos de elevada humedad se introduce como fungistático
- ✓ En producto tostados (café...) sigue desprendiéndose tras el envasado

Materiales activos

➤ Generadores o emisores de dióxido de carbono

Bicarbonato cálcico

Ácido ascórbico (desprende CO₂ al fijar O₂)

- Aplicación en envasado de carnes y vegetales

➤ Secuestradores o absorbedores

Hidróxido de calcio

- Aplicación en envasado de café y vegetales



El etileno forma parte de la actividad fisiológica de los vegetales

- ✓ Su presencia en bajas concentraciones acelera la maduración de frutas y hortalizas.
- ✓ Su eliminación o reducción puede llevar a alargar la vida útil del producto al reducir su senescencia
- ✓ Su presencia puede tener efectos positivos para algunos productos (desverdización de cítricos, maduración de tomates, etc.)

Materiales activos

- ❑ Basados en KMnO_4 inmovilizado en un absorbente (4-6% de KMnO_4 sobre alúmina, sílica gel, grafito, zeolita, ...)
- ❑ Basados en carbón activo
- ❑ Basados en mezclas de zeolitas con óxidos metálicos dispersos en polímeros

Materiales activos comerciales para el control de etileno

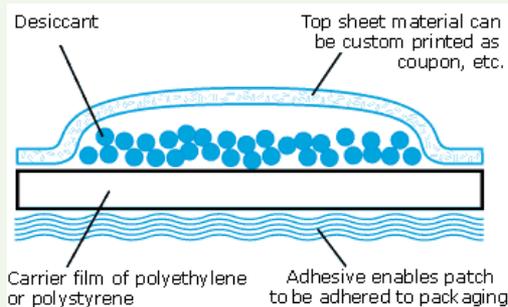
- En base KMnO_4 en bolsitas
 - Ethylene Control. Ethylene Control Inc., EE.UU.
 - Green Keeper. PFS Inc., EE.UU.
 - Retader. Bioconservación, España

- Componente activo en el polímero
 - Biofresh. BioFresh Ltd, Gran Bretaña
 - Everfresh. Everfresh Group AG, Suecia
 - Peakfresh. Peakfresh, Multiflex Packaging PTy Ltd., Australia
 - Longlife, Long Life Solutions Ltd., Gran Bretaña

Envases activos frente al agua

➤ Eliminación de agua y líquidos exudados

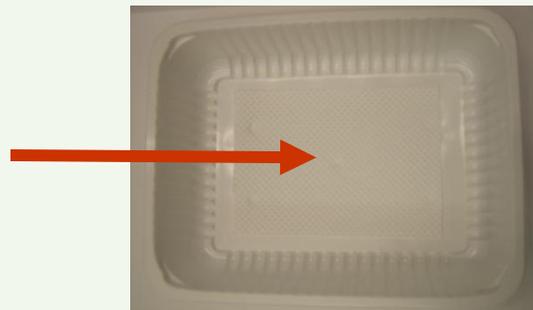
Materiales permeables con absorbentes (gel de sílice, arcillas, cloruro cálcico, derivados de almidón, carbón activado....)



Desimax (Multisorb Technologies Inc.)



Dri-LOC (Criovac-Sealed Air)



❑ Agentes Anti-vaho

Substancias ambifílicas que migran hacia la superficie del envase y rebajan la tensión superficial entre el agua condensada y el plástico, formando una película de agua continua y transparente



Bolsas *PEAKfresh*[®]
(*PEAKfresh* Products, Australia,
<http://www.peakfresh.com>)

Envases que liberan o retienen componentes en el producto o envase

➤ Liberación de elementos activos

- Antioxidantes (control del oxígeno residual y procesos de oxidación...)
- Antimicrobianos (control de la contaminación microbiológica)
- Componentes aromáticos para corregir la retención por el envase o para potenciarlo
- Conservantes químicos
-

➤ Retención de componentes

- Gases y vapores orgánicos (H_2O , CO_2 , etileno, olores a aminas en pescado, aldehídos de aceites y fritos.....)
- Absorción de sustancias indeseables (limonina en zumos cítricos, colesterol y lactosa en leches)
-

Polímeros que incorporan adsorbedores específicos (zeolita, tamiz molecular, alúmina..) en las capas interiores del material de envase para eliminar la sustancia indeseable

- Olores a aminas en pescado (ac. cítrico+ sal ferrosa en un polímero adsorbente)
- Aldehídos de aceites y fritos (ac. cítrico+ sal ferrosa en film termoplástico)
- Limonina (principio amargo) en zumos cítricos (recubrimientos de celulosa)
- Colesterol y lactosa en leches (enzimas específicos)

El desarrollo de microorganismos es la principal causa de deterioro de gran número de alimentos

La aplicación directa de agentes antimicrobianos sobre la superficie (por pulverización ó inmersión) no siempre es efectiva. Su rápida difusión al interior limita su efectividad sobre la microbiota superficial

Alternativa  envases activos antimicrobianos

- Envases con capacidad de emisión o eliminación de compuestos volátiles antimicrobianos
 - Secuestradores de oxígeno
 - Emisores de óxido de cloro
 - Fungicidas (etanol, imazalil, 2-nonanona...)

- Envases que liberan sustancias en el alimento
 - Bacteriocinas (nisina, lacticina, pediocina...)
 - Isocianato de alilo
 - Benzoato, sorbato ...

- Envases que evitan el crecimiento de microorganismos por contacto
 - Sales de plata en zeolitas

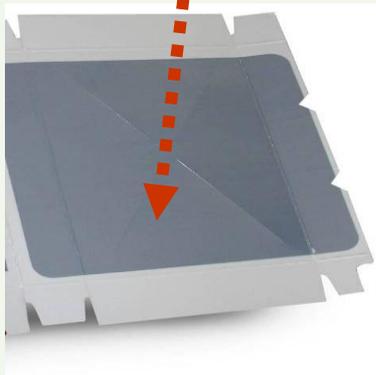
- Materiales antimicrobianos (quitosano, alginatos, poliamidas irradiadas...)

Materiales activos antimicrobianos comerciales

Material activo	Nombre comercial	Fabricante/ distribuidor
Etanol vapor (sachets)	Oitech	Nippon Kayaku, Japón
Etanol vapor (sachets)	Negamold, Ethicarp	Freund Industrial, Japón
Plata en zeolita (sachets, plásticos, papel)	AglON	Agion Technologies Inc., USA
Triclosan (material plástico)	Microban	Microban Products, UK
Isotiocianato de alilo (hojas)	WasaOuro	Lintec Corp., Japón
Glucosa oxydasa (sachets)	Bioka	Bioka Ltd., Finlandia
Cl ₂ O (sachets, plásticos..)	Microsphere	Bernard Technologies, USA
CO ₂ (sachets)	FreshPax	Multisorb Technologies, USA

Susceptores o receptores de microondas son materiales que convierten la energía microondas en calor aumentando la temperatura por encima de 100 °C, produciendo secado, tostado, asado, como si estuviera en un horno IR. Deben calentarse rápidamente y mantener la T. Están basados en aplicación de finas capas de metal (Al, materiales ferromagnéticos ...) sobre PET o papel

Lámina de PET metalizado



- Bolsa para palomitas de maíz
- Bases para pizza microhorneable
- Tartas, galletas, panes
- Patatas fritas
- Rebozados....

Envase inteligente: Envase capaz de efectuar una función inteligente (detectar, mostrar, comunicar,...) para facilitar una decisión que permita extender la vida útil, aumentar la seguridad, mejorar la calidad, proporcionar información y avisar de posibles problemas.

El envase inteligente implica al sistema completo envase/producto/ entorno. El envase inteligente analiza el sistema, procesa la información y la presenta. El envase activo realiza la acción.

Ambas funciones no son excluyentes

Etiquetas o rótulos que facilitan la información y comunicación para tomar las decisiones adecuadas par mantener la calidad, seguridad y vida útil

➤ **Sistemas portadores de datos:**

- » Códigos de barras
- » Identificación por radio frecuencia

➤ **Indicadores en el envase:**

- » Indicadores tiempo/temperatura
- » Indicadores de gases
- » Biosensores

Los códigos de barras son la forma más barata y extendida de facilitar información desde su introducción en los año 70's

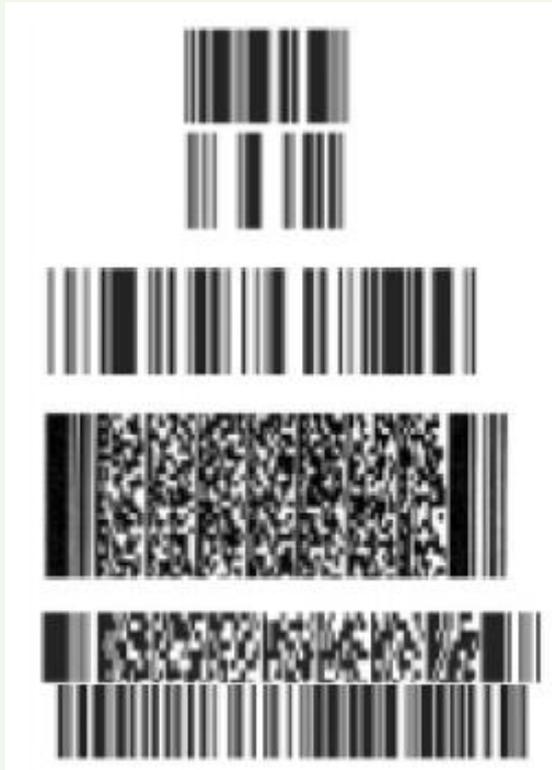
Recientes desarrollos

RSS-14 Omni-direccional

RSS expandido

PDF 417

Simbología compuesta

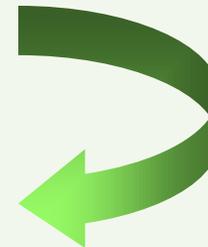


Identificación por radio frecuencia (RFID)

Un emisor de radio frecuencia emite ondas para captar información en un dispositivo de radio frecuencia en el envase, pasando la información a un sistema de control

Pueden almacenar información técnica y comercial del producto, y también la información de otros dispositivos inteligentes- indicadores de temperatura, biosensores, etc.)

Trazabilidad



- Control de stocks de productos envasados en almacenes
- Localización de productos en almacenes
- Control de compra y cobro en puntos de venta
- Información de productos disponibles en los frigoríficos (¿fecha de caducidad?)

Etiquetas que proporcionan información visual de la temperatura a que ha estado sometido el envase, o si ha sufrido algún abuso térmico (no alcanzó la temperatura de esterilización, no ha estado a la temperatura de congelación adecuada, se rompió la cadena de frío, etc...)

- ❑ Indicadores de temperatura crítica
- ❑ Indicadores de historia térmica parcial
- ❑ Indicadores de historia térmica completa

Indicadores de tiempo/temperatura

Fresh Check[®] Indicator (Temptimecorp, USA)

Etiqueta autoadhesiva que contienen un polímero sensible al tiempo y a la temperatura, que oscurece gradualmente y de forma irreversible con la exposición acumulativa a la temperatura (más rápido a más temperatura). Se pueden diseñar específicamente para cada producto.



Indicadores de presencia de gases en el interior del envase

Indicadores de los cambios de la atmósfera del envase, en el espacio de cabeza o en el exterior.

Los más extendidos son los indicadores de exposición al oxígeno, pero también hay para CO₂, etanol y otros gases

Indicadores de exposición al O₂



Indicador de exposición al CO₂



Etiquetas indicadoras de contaminación microbiológica

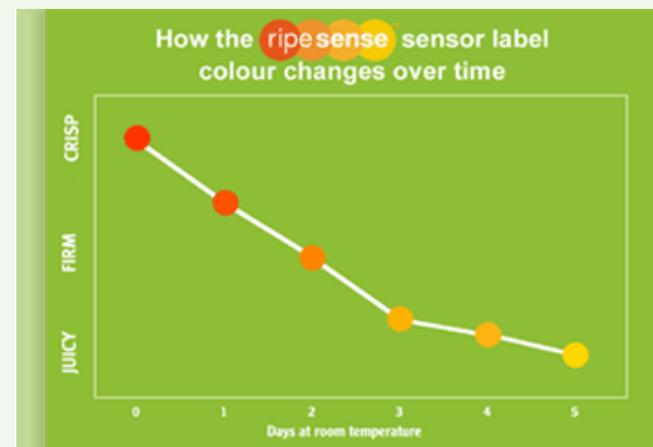
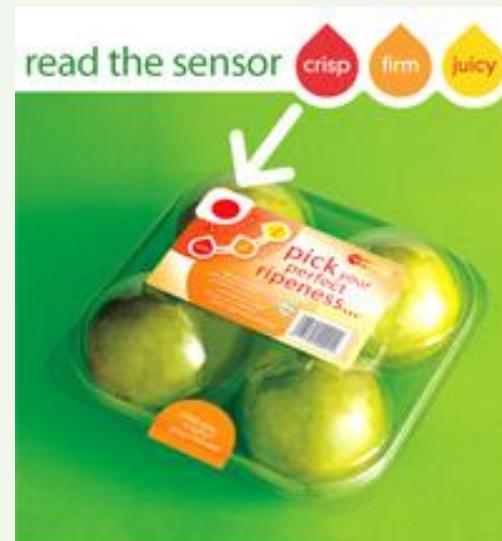


Complejo con Pd que reacciona con volátiles que contienen compuestos con S ó N. Al reaccionar el complejo induce un cambio de ligando y crea una fluorescencia provocando un cambio de color de la etiqueta de rosa a amarillo

Sensor ripeSense™

(<http://www.ripesense.com>)

El sensor ripeSense cambia de color reaccionando con los aromas emitidos por la fruta en su maduración. El sensor es inicialmente de color rojo y pasa gradualmente a naranja y finalmente a amarillo. El consumidor puede así conocer el estado de madurez de la fruta y selecciona el que desea



Indicador de madurez en peras