

# TEMA 6

## Nanotecnología en el embalaje de alimentos

*Nanotecnología en Alimentos*

*OpenCourseWare*

*UPV/EHU OCW-2016*

*Idoia Ruiz de Larramendi*



# CONTENIDOS

- ❖ **Introducción**
- ❖ **Aplicaciones actuales y próximas de los nanomateriales en embalajes**
- ❖ **Nanotecnología en el embalaje de alimentos**
  - Nanomateriales poliméricos
  - Nanocomposites
  - Materiales activos e inteligentes
  - Efecto del nanoembalaje en alimentos
  - Materiales de embalaje junto nanopartículas
- ❖ **Criterios para la selección de nanomateriales para embalaje**
- ❖ **Ventajas del empleo de nanomateriales en embalaje**
- ❖ **Seguridad para la salud humana y el medio ambiente**
- ❖ **Coste y capacidad para acceder a nuevas tecnologías**



# INTRODUCCIÓN

- Prácticamente todos los alimentos y bebidas que consumimos están preservados dentro de un embalaje.
  - Proteger y preservar el alimento
  - Mantener su calidad y seguridad
  - Reducir el desperdicio de alimentos
- Nuevas tecnologías → mejora de propiedades del embalaje. Por ejemplo, la obtención de materiales con efecto barrera a gases más eficiente, logrando mejoras en la calidad, tiempo de vida, seguridad y trazabilidad del producto.
  - Nanotecnología → nuevas oportunidades para el desarrollo de nuevos materiales con mejores propiedades para su empleo en contacto con los alimentos.
    - Migración de compuestos del embalaje hacia los alimentos que están en contacto con él
      - » Mantener controlada dentro de un límite
    - Daño e impacto ambiental del embalaje cuando el consumidor ya no lo necesita.



# INTRODUCCIÓN

Aplicación	Características
Nanocomposites	Incorporar materiales dentro del propio embalaje para mejorar el comportamiento físico, la durabilidad, las propiedades barrera y la biodegradación.
Nano-recubrimientos	Incorporar materiales en la superficie del embalaje (tanto en la parte exterior como interior) para mejorar las propiedades barrera.
Superficies biocidas*	Incorporar nanomateriales con propiedades antimicrobiales que actúan en la superficie del embalaje.
Embalaje activo	Incorporar nanomateriales con propiedades antimicrobiales u otras (como antioxidantes) que se liberan de forma controlada.
Embalaje inteligente	Incorporar nanosensores para monitorizar e informar de las condiciones del alimento. <input checked="" type="checkbox"/> Posible migración hacia el alimento o bebida <input checked="" type="checkbox"/> Daño al medio ambiente

\*Los **biocidas** pueden ser sustancias químicas sintéticas o de origen natural o microorganismos que están destinados a destruir, contrarrestar, neutralizar, impedir la acción o ejercer un control de otro tipo sobre cualquier organismo considerado nocivo para el hombre.



# APLICACIONES ACTUALES Y PRÓXIMAS DE LOS NANOMATERIALES EN EMBALAJES

- **MEJORA DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS MEDIANTE NANOCOMPOSITES**

- El embalaje debe proteger el alimento de daños físicos y de la suciedad, insectos,...
- Fácil de manejar, para dispensar el alimento y otras muchas propiedades relacionadas con sus características físicas
- Nanofibras y nanobarras

- Fibras: relación entre longitud y espesor:  $\text{relación de aspecto} = \frac{\text{longitud}}{\text{espesor}} > 300$

- NTC o nanofibras de celulosa → + fuerza, rigidez y dureza
- Baja cantidad de nanomaterial para mejorar las propiedades (alrededor del 5 %)
- Nanocomposites: materiales reforzados con nanopartículas.
  - En el envasado de alimentos: polímero + nanopartículas
- Ejemplos:
  - Nanoláminas de alúmina → mejora en propiedades mecánicas
  - $\text{CaCO}_3$  nanoprecipitado → mejora las prop. Mecánicas del polietileno + resistencia al calor + mejora en la impresión
  - NanoZnS → prop. antienviejecimiento → mayor durabilidad del polímero



# APLICACIONES ACTUALES Y PRÓXIMAS DE LOS NANOMATERIALES EN EMBALAJES

- **MEJORA DE LAS PROPIEDADES BARRERA**

- El embalaje debe mantener el alimento fresco y protegido de posibles daños por la luz, oxígeno, humedad, contaminantes y de la absorción de olores o pérdida del sabor.
- Recubrimientos nanométricos o nanocomposites (polímero + NPs)
- Es común emplear como barrera recubrimientos en vacío de aluminio en films plásticos.
  - 50 nm de espesor → nanomaterial
  - Snacks, pastelería o café
- Organosilanos para recubrir vidrios (plasma u otras técnicas de alta temperatura)
  - Los **compuestos orgánicos de silicio** o **compuestos de organosilicio** son compuestos orgánicos que contienen enlaces covalentes entre átomos de carbono y de silicio.
- Incorporación de nanoplacas de arcillas (2 – 5 %) en polímeros → generar un camino más tortuoso que impide el paso de agua, oxígeno, aroma y compuestos contaminantes.



# APLICACIONES ACTUALES Y PRÓXIMAS DE LOS NANOMATERIALES EN EMBALAJES

Componentes  
**ACTIVOS**

**Nanotecnología**

- Nanoencapsulación
- Nanocomposites
- Nanofabricación
- Auto-organización
- etc

Sistema de transporte  
del componente activo

Factores  
ambientales

**Acción**

- Liberación controlada de antimicrobiales
- Recogida de oxígeno
- Eliminación de vapor
- Adsorción de humedad
- etc

**Entorno**

(O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O,  
Metabolitos  
microbiales,  
orgánicos  
volátiles. ...)

**Alimento**

**Protección**

**Envasado**



# APLICACIONES ACTUALES Y PRÓXIMAS DE LOS NANOMATERIALES EN EMBALAJES

- **EMBALAJE ACTIVO**

- Los embalajes convencionales buscan ser «pasivos» ya que sirven como protección y preservantes.
- EA → cambiar la naturaleza o composición del alimento o de la atmósfera que rodea al alimento.
  - Nanopartículas → gran superficie que les confiere un gran potencial para la liberación o para atrapar compuestos químicos + menor cantidad de pcto.
    - NPS «atrapadoras» (eliminar oxígeno o contaminantes, olores...)
    - Nanocápsulas «liberadoras» (aditivos como preservantes o colorantes)

- **SUPERFICIES BIOCIDAS** (≠ embalaje activo)

- El agente biocida busca ayudar a mantener las condiciones higiénicas de la superficie del alimento reduciendo o previniendo el crecimiento microbiano y ayudando a su «limpieza».
- No debe haber efecto preservante en el alimento.





# APLICACIONES ACTUALES Y PRÓXIMAS DE LOS NANOMATERIALES EN EMBALAJES

- **SUPERFICIES BIOCIDAS** ( $\neq$  embalaje activo)
  - Pueden tener una función útil en los equipos de procesamiento de alimentos (pej. En criaderos de aves) y en los equipos de manipulación de alimentos (pej. Cintas transportadoras) que generalmente son difíciles de limpiar in situ.
  - Utilidad en contenedores de alimentos reutilizables como cajas y en las líneas internas de refrigeradores y congeladores.
  - NPs de plata, óxido de zinc u óxido de magnesio.
- **BIODEGRADABILIDAD Y FUNCIONALIDAD INTELIGENTE**
  - Los nanomateriales también pueden ser aplicados en este campo



# APLICACIONES ACTUALES Y PRÓXIMAS DE LOS NANOMATERIALES EN EMBALAJES

Componentes  
INTELIGENTES

Nanotecnología

- Nanoencapsulación
- Nanocomposites
- Nanofabricación
- Auto-organización
- etc

Indicador/sensor

Comunicación

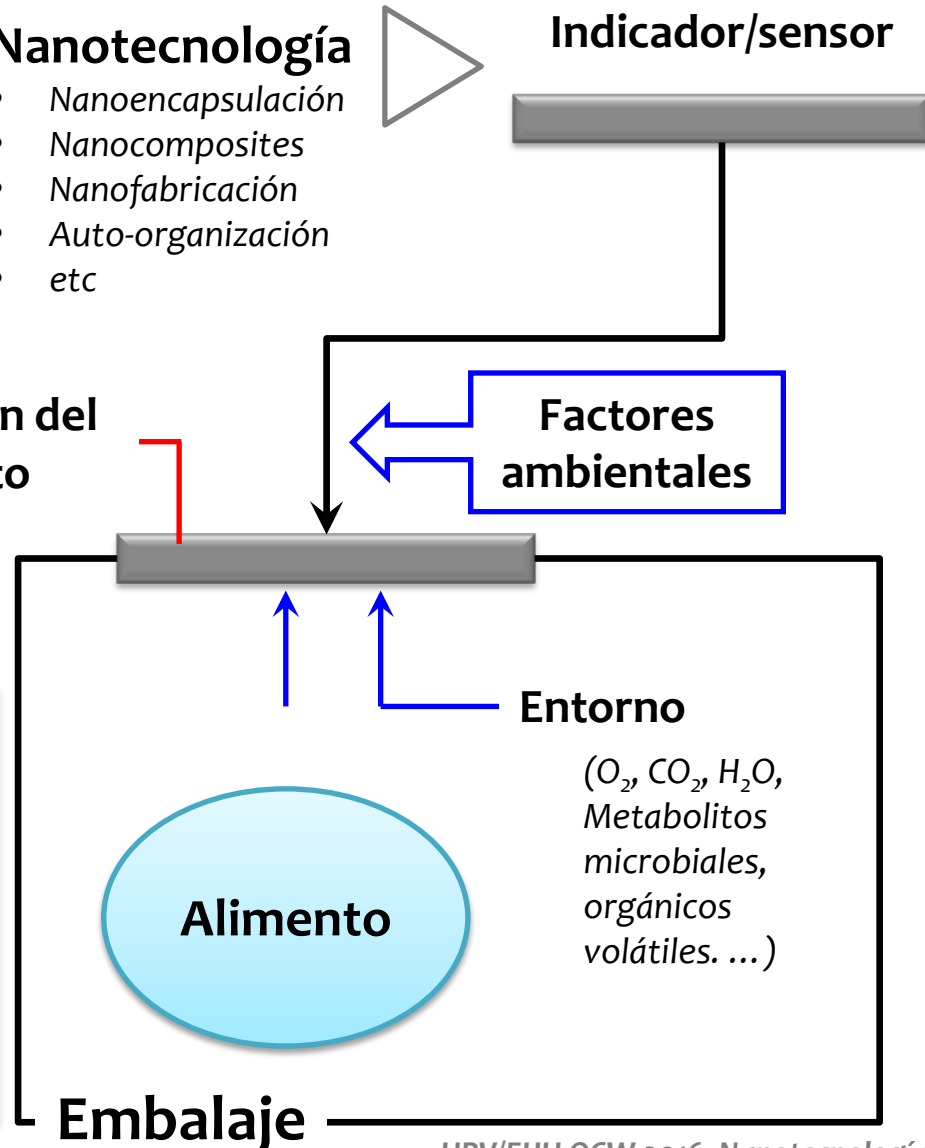
Información del  
producto

Factores  
ambientales

- Aceptación/rechazo del producto

Mejorar aspectos de comunicación sobre el alimento:

- ✓ Reflejar de forma dinámica la calidad del alimento en tiempo real → evitar las fechas de caducidad
- ✓ Mejorar la transferencia de información a lo largo de la cadena de distribución del alimento





# NANOTECNOLOGÍA EN EL EMBALAJE DE ALIMENTOS - NANOMATERIALES POLIMÉRICOS (NMP)

## – Polímeros biodegradables

- POLIÉSTERES:

- Se extraen directamente de la biomasa (proteínas, lípidos, polisacáridos)
- Síntesis clásica (proceso de polimerización)
- Por acción de microorganismos y bacterias

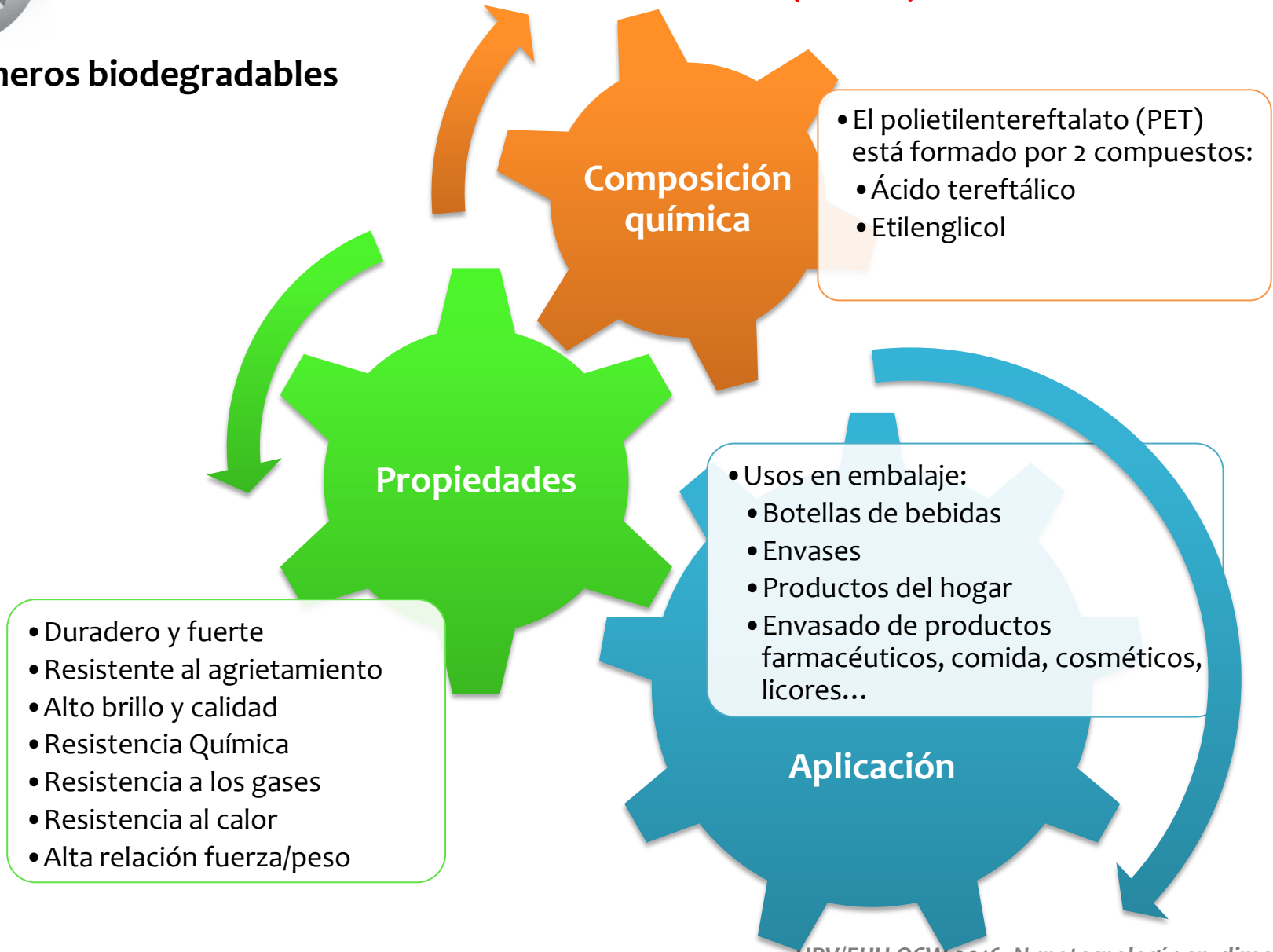
- Copolímeros alifáticos-aromáticos

- Combinación de polietilen tereftalato (PET) –resistente al ataque microbiano- con 3 o más poliésteres alifáticos biodegradables.



# NANOTECNOLOGÍA EN EL EMBALAJE DE ALIMENTOS - NANOMATERIALES POLIMÉRICOS (NMP)

## – Polímeros biodegradables





# NANOTECNOLOGÍA EN EL EMBALAJE DE ALIMENTOS - NANOMATERIALES POLIMÉRICOS (NMP)

## – Polímeros biodegradables

- POLIÉSTERES:

- Se extraen directamente de la biomasa (proteínas, lípidos, polisacáridos)
- Síntesis clásica (proceso de polimerización)
- Por acción de microorganismos y bacterias

- Copolímeros alifáticos-aromáticos

- Combinación de polietilen tereftalato (PET) –resistente al ataque microbiano- con 3 o más poliésteres alifáticos biodegradables.
- Blando, flexible, con buen tacto, pero con punto de fusión alrededor de 200 °C.
- El monómero alifático crea debilidades en la cadena polimérica aromática que los hace susceptibles a la degradación a través de la hidrólisis.
- Si es totalmente biodegradable → impacto por la eliminación de residuos.
  - » Eliminación correcta → degradación en 8 semanas
  - » Eliminación incorrecta → durabilidad de hasta 50 años
- Empleado para utensilios de cocina y botellas
- Caro



# NANOTECNOLOGÍA EN EL EMBALAJE DE ALIMENTOS - NANOMATERIALES POLIMÉRICOS (NMP)

## – Polímeros biodegradables

### • Poliésteres alifáticos

- Propiedades similares al polietileno (PE) o el polipropileno (PP)
- A partir de la reacción de policondensación del glicol y el ácido alifático dicarboxílico.
- Carentes de olor y empleables para botellas
- Biodegradables en tierra o agua (CO<sub>2</sub> y agua) en unos 2 meses

### • Copolímero alifático polilactida (CPLA)

- Mezcla de lactida y poliésteres alifáticos (ácido dicarboxílico o glicol) con propiedades de dureza (poliestireno-PS) y flexibilidad (PP) dependiendo de la cantidad de poliéster presente en la mezcla.
- Fácil de obtener y estable hasta los 200 °C.
- Generan menos CO<sub>2</sub> que los convencionales (PE o PP) y su incineración no da lugar a sustancias tóxicas.
- En entorno natural empieza a degradar a las 5-6 semanas y se completa a los 12 meses.



# NANOTECNOLOGÍA EN EL EMBALAJE DE ALIMENTOS - NANOMATERIALES POLIMÉRICOS (NMP)

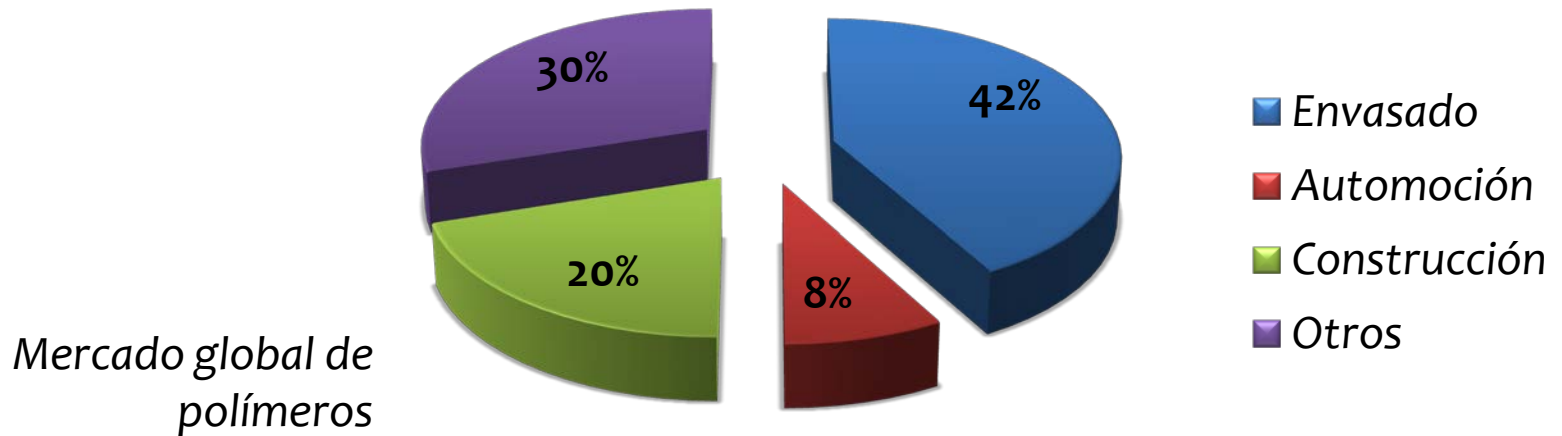
## – Polímeros biodegradables

- Policaprolactona (PCL)
  - Totalmente biodegradable
  - Polímero termoplástico con buena resistencia al agua, aceite, disolventes y cloro.
  - Funde a 58-60 °C, baja viscosidad, fácil de procesar y con tiempo de degradación corto.
  - Por sí solo no se emplea en alimentos, pero mezclado con almidón da lugar a un material biodegradable barato que se emplea en bolsas de basura
- Ácido poliláctico (PLA)
  - Uno de los biopolímeros más prometedores.
  - Versátil, reciclable y compostable con elevada transparencia, alto peso molecular, buena procesabilidad y resistencia a disolver en agua.
  - En proceso de estudio...



# NANOTECNOLOGÍA EN EL EMBALAJE DE ALIMENTOS - NANOMATERIALES POLIMÉRICOS (NMP)

## – Nanopolímeros para embalaje de alimentos (NPEA)



- NPEAs mejorados – la presencia de NPs en la matriz polimérica mejoran las propiedades como flexibilidad efecto barrera o estabilidad temperatura/mezcla.
- NPEAs activos – NPs permiten la interacción con el alimento y el medio dando lugar a mejores preservaciones
- NPEA inteligentes – el uso de nanodispositivos para monitorizar las condiciones del alimento y del medio en el embalaje





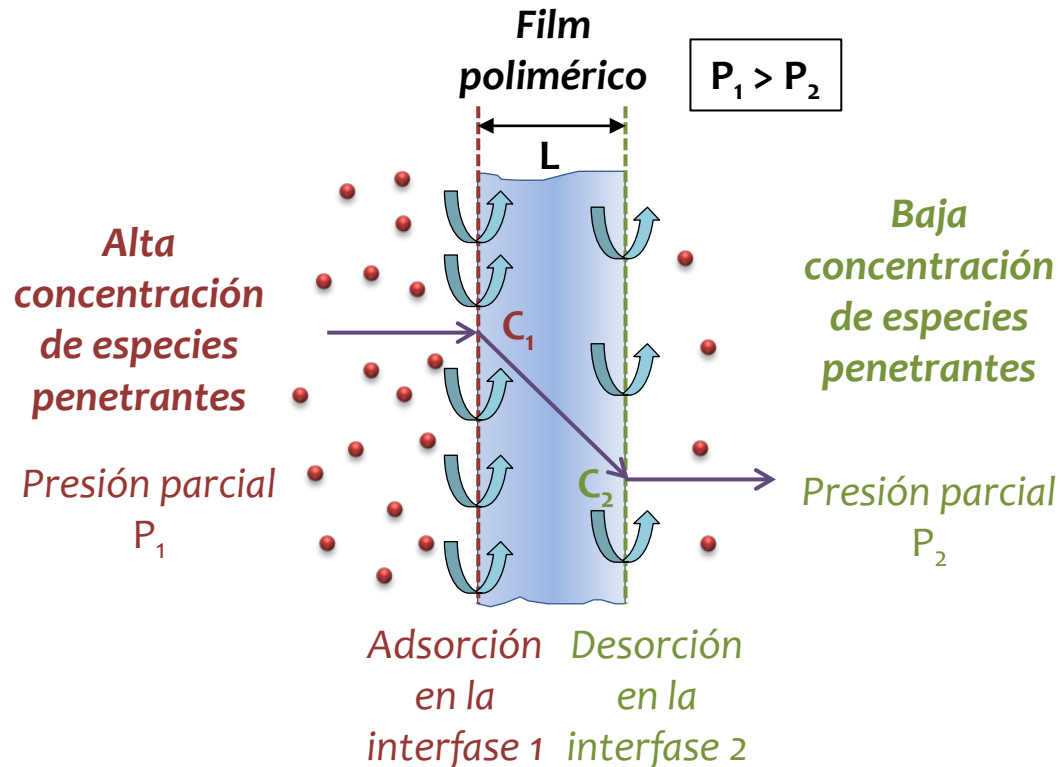
# **NANOTECNOLOGÍA EN EL EMBALAJE DE ALIMENTOS - NANOMATERIALES POLIMÉRICOS (NMP)**

- **Permeabilidad hacia gases y/o humedad a través de films poliméricos**
  - El mecanismo general de paso de gases o vapor de agua a través de los films poliméricos es complejo en función de la morfología del film, el área expuesta, su espesor, el tamaño de la molécula penetrante.
  - En la mayoría de los casos se produce un proceso de tres pasos:
    - 1) La molécula penetrante se adhiere a una cara del film y se “disuelve” a continuación en la capa superficial del film.
    - 2) La molécula penetrante difunde físicamente a través del espesor del film hasta llegar a la otra cara.
    - 3) La molécula penetrante se desorbe de la superficie del film.



# NANOTECNOLOGÍA EN EL EMBALAJE DE ALIMENTOS - NANOMATERIALES POLIMÉRICOS (NMP)

- Permeabilidad hacia gases y/o humedad a través de films poliméricos
  - En la mayoría de los casos se produce un proceso de tres pasos:



Factores que afectan a la permeabilidad:

1. Presencia de defectos
2. Temperatura
3. Efecto del substrato y de las condiciones de procesado

Ley de Henry para adsorción

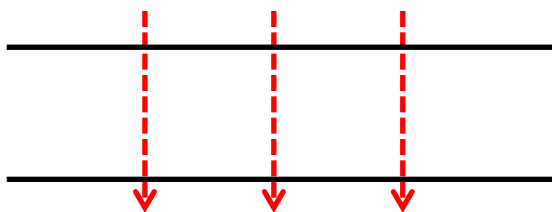
Ley de Fick para difusión

Ley de Henry para desorción

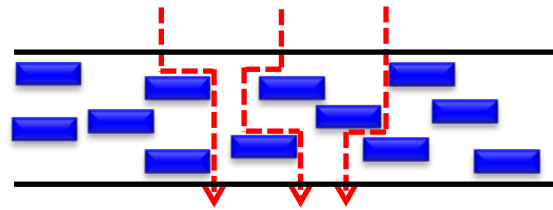


# NANOTECNOLOGÍA EN EL EMBALAJE DE ALIMENTOS - NANOCOMPOSITES

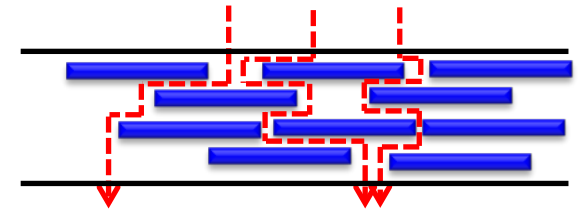
- Existen 2 caminos para producir nanomateriales poliméricos:
  1. Manufacturar los materiales poliméricos en nanoescala
  2. Introducir nanomateriales particulados en una matriz polimérica dando lugar a un nanocomposite
- El relleno nanométrico puede conferir al nanocomposite de flexibilidad, propiedades barrera, control de la temperatura y estabilidad, además de reforzar la matriz.
- La cantidad de relleno es baja (menor al 5 %)
- No suele haber cambio en la densidad o transparencia del film, pero se dan mejoras en las propiedades de superficie y en su reciclabilidad.
- Mejora en las propiedades barrera:



*Polímero convencional*



*Nanocomposite polímero - silicato laminar*



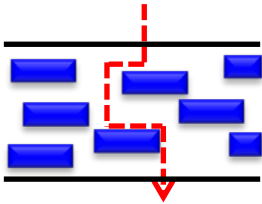
*Nanocomposite polimérico con relleno de elevada relación de aspecto*



# NANOTECNOLOGÍA EN EL EMBALAJE DE ALIMENTOS - NANOCOMPOSITES

- Films barrera con aditivos/rellenos → dinámicas de permeabilidad gas/vapor diferentes
  - Diferente tortuosidad por la presencia del relleno
- Dos modelos semi-empíricos para explicar y evaluar las propiedades barrera:

## Tortuosidad clásica (Nielsen)



Diluído ( $\Phi \ll 1$  y  $\alpha \Phi < 1$ )

$$P \propto \alpha^{-1} \Phi^{-1}$$

$\Phi$  = fracción del volumen ocupada por el relleno

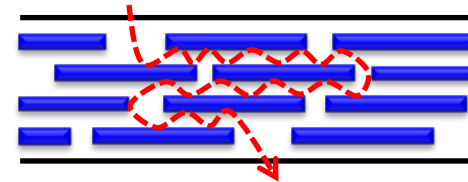
$\alpha$  = relación de aspecto

$P$  = permeabilidad

## Nielsen

- Incluye la tortuosidad a través del relleno
- Bajas concentraciones del relleno

## Tortuosidad reflectiva (Cussler)



Semi-diluído ( $\Phi \ll 1$  y  $\alpha \Phi < 1$ )

$$P \propto \alpha^{-2} \Phi^{-2}$$

## Cussler

- Más apropiado en semi-diluciones
- Mayor camino de difusión debido a las reflexiones del gas



# NANOTECNOLOGÍA EN EL EMBALAJE DE ALIMENTOS - NANOCOMPOSITES

- INFLUENCIA DEL RELLENO SOBRE LA PERMEABILIDAD

$$\text{Permeabilidad relativa} = \frac{P_S}{P_P}$$

$P_S$  = permeabilidad del composite

$P_P$  = Permeabilidad del polímero puro

- LONGITUD DE LAS LÁMINAS

- A mayor longitud de las láminas, menor será la permeabilidad, aunque a longitudes muy elevadas puede aparecer cierta opacidad en los films.

- ORIENTACIÓN DEL RELLENO (denotado por S)

- Existe una clara relación entre el ordenamiento de las láminas de relleno entre sí (se denota por S) y la permeabilidad.
- La mínima permeabilidad se obtiene cuando las láminas presentan un ordenamiento horizontal, lo que implica que los gases “chocarían” con ellas de forma perpendicular.

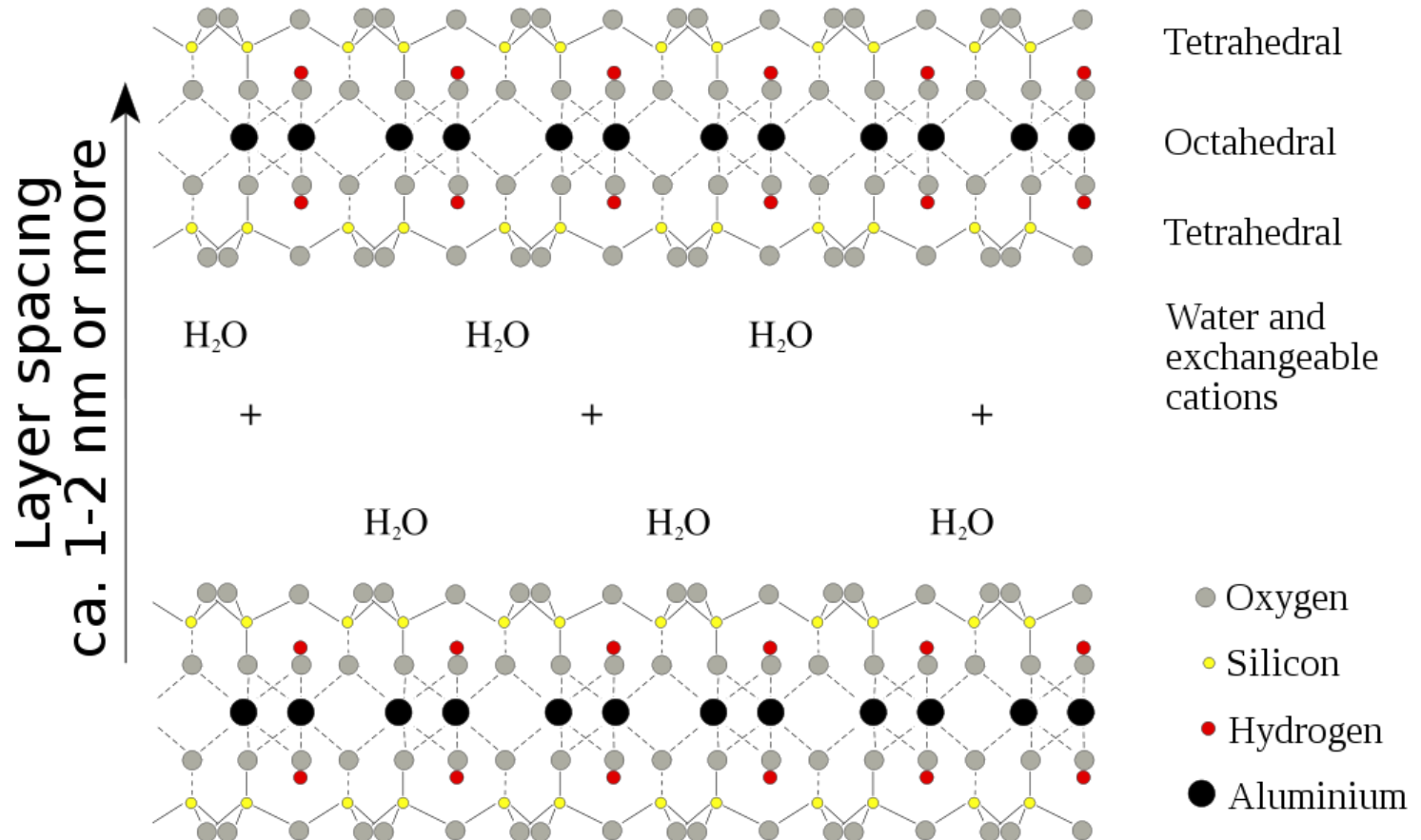
- GRADO DE EXFOLIACIÓN DEL RELLENO

- Cuanto más exfoliado se encuentre el relleno (más sueltas estén las láminas entre sí) mayor será la resistencia al paso del gas, lo que se traduce en una menor permeabilidad.



# NANOTECNOLOGÍA EN EL EMBALAJE DE ALIMENTOS - NANOCOMPOSITES

- Mejora en las propiedades barrera → mayor tortuosidad en el camino del gas
  - Arcilla Montmorillonita  $[(\text{Na},\text{Ca})_{0,3}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$



## Estructura de la montmorillonita

Imagen de Andreas Trepte traducida por Itub  
(Wikimedia Commons con licencia CC BY-SA 2.5)



# NANOTECNOLOGÍA EN EL EMBALAJE DE ALIMENTOS - NANOCOMPOSITES

- Mejora en las propiedades barrera → mayor tortuosidad en el camino del gas
- relación de aspecto RA = longitud/espesor
  - » Es directamente proporcional a la eficacia del nanorelleno, ya que una mayor RA implica una mayor longitud de recorrido del gas, retardándose el intercambio de gas a través del material del embalaje.
- Arcilla Montmorillonita  $[(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ 
  - Consiste en láminas de silicatos que presentan una elevada relación de aspecto y una morfología en forma de placas.
  - Es un material que ha sido posible incluir con facilidad en la matriz polimérica, reforzando los films.
- Arcilla Laponita  $[\text{Na}_{0,35}(\text{Mg}_{2,75}\text{Li}_{0,15})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ 
  - Silicato laminar que presenta una RA mayor que la montmorillonita.
- Bionanocomposites (polímero biodegradable + nanorelleno)
  - Protege el alimento pudiendo prolongar su tiempo de vida.
  - Reduce la necesidad de uso de plásticos, requiriéndose menos combustible en su producción y siendo amigables ambientalmente ya que son materiales biodegradables.



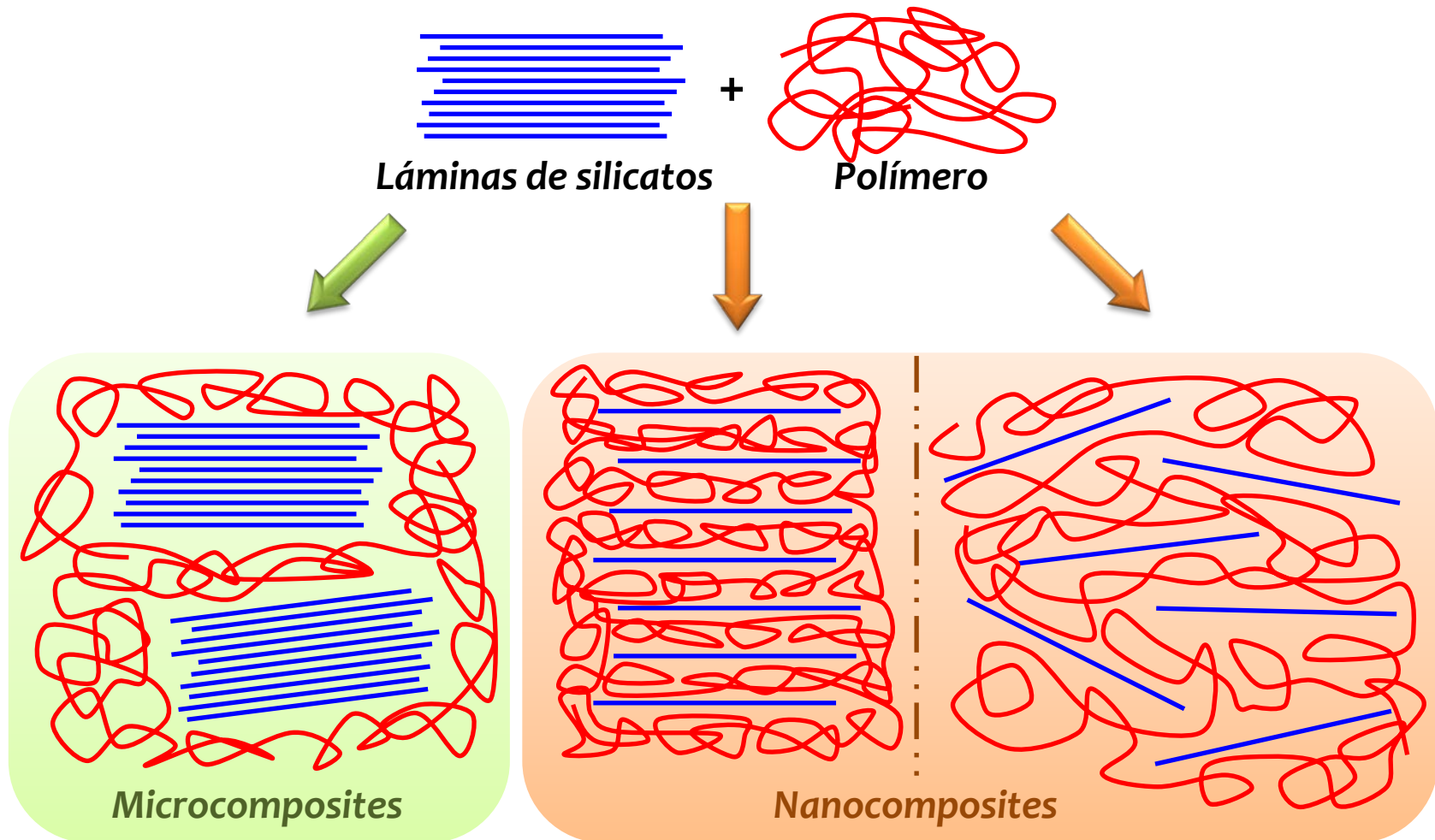
# NANOTECNOLOGÍA EN EL EMBALAJE DE ALIMENTOS - NANOCOMPOSITES

- El uso de arcillas y nanorrellenos para la producción de nanocomposites disminuye el coste de producción, aumenta la efectividad del envasado, aumenta la estabilidad y son productos no tóxicos.
- Cada lámina de silicatos presenta un espesor de aproximadamente 1 nm y una longitud que va de las decenas de nm a micras. Su área superficial suele rondar los 750 m<sup>2</sup>/g y la relación de aspecto (RA) se estima en el intervalo entre 100 y 500.
  - » Estas propiedades estructurales confieren al polímero de mayor fuerza y con la adición de cantidades muy bajas de arcillas (2 – 5 %) se consiguen importantes mejoras en las propiedades barrera del film.
- La superficie de cada lámina de silicatos se encuentra cargada negativamente, lo que le permite intercalar cationes entre láminas.
- A mayor espaciado entre las láminas (mayor esfoliación) se obtendrá un descenso en la permeabilidad de los gases ➡ mayor resistencia al paso de gases
- En función de la fuerza de las interacciones interfaciales entre la matriz polimérica y el relleno, se pueden obtener diferentes ordenamientos: nanocomposites no intercalados, nanocomposites intercalados, nanocomposites exfoliados y nanocomposites floculados.





# NANOTECNOLOGÍA EN EL EMBALAJE DE ALIMENTOS - NANOCOMPOSITES





# NANOTECNOLOGÍA EN EL EMBALAJE DE ALIMENTOS - NANOCOMPOSITES

- EFECTO DE LA FORMACIÓN DE MICROCOMPOSITES Y NANOCOMPOSITES SOBRE LAS PROPIEDADES BARRERA DEL FILM
  - Debido a las tan elevadas energías superficiales, las nanoláminas de arcilla tienden a “pegarse” y mantenerse unidas, sobre todo cuando las matrices poliméricas no son polares.
    - En estas situaciones se produce la aglomeración de las láminas de arcilla dando lugar a la formación de microcomposites o tactoides.
    - Son sistemas con menores relaciones de aspecto, por lo que sus propiedades barrera se ven influenciadas negativamente.
  - En el caso de las fases intercaladas (nanocomposites), la matriz polimérica se inserta en la estructura laminar de silicatos de forma regular, por las regiones cristalográficamente accesibles, siempre teniendo en cuenta la relación arcilla/polímero. Normalmente se insertan unas pocas cadenas poliméricas.
    - Para la obtención de estas fases o composites exfoliados, es necesario controlar las interacciones matriz-relleno (que sean más fuertes) o mediante procesos mecánicos como el ultrasonidos, que facilitará la intercalación de las moléculas de polímero y la disgregación de las láminas de silicatos de la arcilla.



# NANOTECNOLOGÍA EN EL EMBALAJE DE ALIMENTOS - NANOCOMPOSITES

- Diferentes polímeros y arcillas pueden ser usados:
  - Polímeros: poliamida, nylon, poliolefinas, poliestireno, copolímero etilenvinilacetato, resinas epoxi, poliimidas o polietileno tereftalato.
  - Arcillas: montmorillonita (MMT)
    - Barata
    - Arcilla accesible de forma natural
    - Inconveniente: superficie hidrófila que dificulta su dispersión homogénea en polímeros orgánicos.
      - » Solución: modificar la arcilla (sustituir los cationes inorgánicos por iones de amonio) o el polímero o añadir agentes compatibilizantes
- Mejora en el efecto barrera (gas y agua)
  - Las nanocapas pueden permitir impermeabilidades del 75 % (incluso del 100 %)
    - Con la preparación de multicapas (mediante el proceso *layer by layer* por ejemplo) es posible mejorar dicha resistencia al paso de gases. Con la acumulación de 70 bicapas la permeabilidad de oxígeno se reduce hasta valores inferiores a  $0,002 \cdot 10^{-6} \text{ ml m}^{-1} \text{ d}^{-1} \text{ atm}^{-1}$



# NANOTECNOLOGÍA EN EL EMBALAJE DE ALIMENTOS - NANOCOMPOSITES

- Arcillas → mejora en:
  - Propiedades mecánicas
  - Estabilidad térmica: atribuida a una menor difusión de los productos de descomposición volátiles
  - Resistencia al fuego
  
- Otras ventajas:
  - Reducción del material en bruto debido a la mejora en la firmeza y reducción del coste de transporte, almacenamiento y reciclaje gracias a los embalajes más ligeros.
  - Eliminación de procesos secundarios caros como las laminaciones para mejorar el efecto barrera o el tratamiento de las superficies. Asimismo, el reciclado es más sencillo gracias a las estructuras del nanocomposite.
  - Reducción de tiempo y temperaturas en los ciclos de producción y modificación de las propiedades físicas y térmicas de los polímeros convencionales.



# NANOTECNOLOGÍA EN EL EMBALAJE DE ALIMENTOS – MATERIALES ACTIVOS E INTELIGENTES

- Activo → materiales para el embalaje de alimentos que son capaces de liberar compuestos antimicrobiales, antioxidantes y/o sabores que pueden mejorar el tiempo de vida o las características de un alimento.
  - Embalaje activo → continuación en la tecnología de nanorellenos
  - Embalaje inteligente (tipo de EA) → focalizando la investigación
- La incorporación de compuestos activos unidos en los materiales de embalaje son más comunes que los diseñados para la liberación de nanopartículas en los alimentos.
  - NPs: serán consideradas como aditivos
  - Datos de seguridad para asegurar su uso
- Nanomateriales en contacto con alimentos
  - NPs de plata en botellas
  - No se ingieren con el alimento
  - Efecto «activo» limitado a la zona de contacto
- Materiales inteligentes:
  - Nanosensores
  - Cambio del medio como respuesta a un estímulo
  - En desarrollo



# NANOTECNOLOGÍA EN EL EMBALAJE DE ALIMENTOS – MATERIALES ACTIVOS E INTELIGENTES

- **Nanoembalaje antimicrobial (activo)**
  - Combinación de los materiales de embalaje de alimentos tradicionales con sustancias activas.
  - Algunas NPs presentan actividad antimicrobial.
    - NPs metálicas
    - NPs de óxidos de metales
    - NTC
  - Es esencial compartir una interfase o un contacto físico con el alimento.
    - Pueden migrar lentamente y reaccionar con compuestos presentes en los alimentos
  - Aumento del tiempo de vida, mejorando la calidad y seguridad del alimento y dando lugar a menor desperdicio de alimento.

Muestra (% en peso)	[Bacterias]
Control	$2.1 \times 10^6$
PA pura	$64.1 \times 10^6$
0.025 - NAg en PA	$3.5 \times 10^5$
0.06 - NAg en PA	0
0.19 - NAg en PA	0
0.63 - NAg en PA	0
1.5 - NAg en PA	0
0.64 - $\mu$ Ag en PA	$1.2 \times 10^6$
1.1 - $\mu$ Ag en PA	$6.3 \times 10^5$
1.9 - $\mu$ Ag en PA	$3.8 \times 10^5$

PA = poliamida



# NANOTECNOLOGÍA EN EL EMBALAJE DE ALIMENTOS – MATERIALES ACTIVOS E INTELIGENTES

- **Nanoembalaje antimicrobial (activo)**
  - Las más estudiadas → **Ag**, Au y Zn
  - La plata (Ag) lleva mucho tiempo empleándose en el sector de la alimentación:
    - En la antigüedad se empleaba para la fabricación de vasijas destinadas al almacenamiento de agua y vino.
    - Asimismo, ha sido una práctica habitual en la historia el empleo de dólares de plata o cucharas de este metal en el fondo de botellas de leche o agua a fin de alargar el tiempo de vida del producto.
    - Se ha empleado plata para revestir los tanques de agua en barcos y aviones
    - En la estación espacial rusa MIR o en los transbordadores espaciales de la NASA se empleaba plata como agente para la esterilización del agua
    - En las economías emergentes se emplea como agente desinfectante del agua
    - En 2009 la FDA permite añadir directamente nitrato de plata en agua embotellada. La concentración no puede superar los 17 µg/kg.
    - La plata también ha sido empleada como antiséptico (evitar la infección, sepsis o putrefacción), hasta la aparición de la penicilina. Aún es posible emplearla como desinfectante oftalmológico y en el tratamiento de quemaduras.



# NANOTECNOLOGÍA EN EL EMBALAJE DE ALIMENTOS – MATERIALES ACTIVOS E INTELIGENTES

- **Nanoembalaje antimicrobial (activo)**
  - Ventajas de la Ag sobre otros antimicrobiales:
    - Efecto de ancho espectro
    - Elemento tóxico en diferentes grados para muchas cepas de bacterias, hongos, algas y posiblemente ciertos virus.
    - Como elemento es estable durante largos periodos de tiempo.
    - Su uso es seguro en el caso de humanos
    - Puede ser incorporada fácilmente en muchos materiales como:
      - Textiles o plásticos
      - Líneas de refrigeración
      - Tablas de cortar
      - Contenedores para el almacenamiento de alimentos
      - Industria médica: catéteres, implantes cardiovasculares, tubos esofágicos, vendas, suturas,... a fin de evitar el crecimiento de bacterias.





# NANOTECNOLOGÍA EN EL EMBALAJE DE ALIMENTOS – MATERIALES ACTIVOS E INTELIGENTES

- **Nanoembalaje antimicrobial (activo)**

- Pese a que el empleo de plata como antimicrobial se remonta muchos siglos en la historia, aún hoy en día se siguen investigando los mecanismos que gobiernan esta actividad.
- Se han propuesto muchos mecanismos para explicar la acción antimicrobial de las nanopartículas de Ag:
  - Adhesión a la superficie celular, degradando los lipopolisacáridos y formando «huecos» en las membranas
  - Penetración dentro de la célula de la bacteria, dañando su ADN
    - Se ha observado una disminución en el crecimiento de bacterias como la *E. coli* al aumentar la concentración de nanopartículas de plata.
  - Liberación de iones  $Ag^+$  con propiedades antimicrobiales que se unen a los grupos dadores de las moléculas que contienen S, O o N.
- Factores que afectan a la letalidad de las nanopartículas de plata: forma de las nanopartículas, tamaño, carga superficial, la naturaleza de los posibles sustituyentes en la superficie de las nanopartículas, ...



# NANOTECNOLOGÍA EN EL EMBALAJE DE ALIMENTOS – MATERIALES ACTIVOS E INTELIGENTES

- **Nanoembalaje antimicrobial (activo)**

- Se han propuesto muchos mecanismos para explicar la acción antimicrobial de las nanopartículas de Ag, sin que la comunidad científica consiga llegar a un consenso.
- En lo que sí que existe un acuerdo es en la explicación general de su actividad antimicrobial, que debe seguir uno de los siguientes mecanismos:
  - a) Interferencia en procesos celulares vitales por unión con grupos funcionales sulfhidrilo (-SH) o disulfuro (-SS-) en la superficie de las membranas de las proteínas y otras enzimas.
  - b) Interrupción de la replicación de ADN. Como mecanismo de defensa la célula tiende a la condensación del ADN.
  - c) Generación de estrés oxidativo a través de la catálisis de la formación de especies de oxígeno reactivas (ROS).
- La controversia surge en determinar cuál de estos mecanismos es el más importante.
- En el caso de las nanopartículas de plata, se cree que se liberan átomos de plata de la superficie de las nanopartículas, siendo éstos los responsables del daño celular.



# NANOTECNOLOGÍA EN EL EMBALAJE DE ALIMENTOS – MATERIALES ACTIVOS E INTELIGENTES

- **Nanoembalaje antimicrobial (activo)**

- Se ha comprobado que las nanopartículas de plata son pobres transportadores de especies  $\text{Ag}^+$ , sobre todo en comparación con el nitrato de plata en concentraciones similares. En cambio, la toxicidad de las nanopartículas es muy superior a la de la sal de plata. Este hecho se debe a la especial superficie de las nanopartículas que es muy activa, catalizando la formación de radicales libres en las células de las bacterias que acaban sufriendo muerte celular debida al estrés oxidativo.
- Factores que afectan a la toxicidad:
  - A menor tamaño de las nanopartículas mayor será la toxicidad.
  - La forma: se ha observado una mayor actividad bactericida en las nanopartículas de forma triangular.
  - La carga de la superficie
  - Su solubilidad
  - El grado de aglomeración
  - El recubrimiento superficial



# **NANOTECNOLOGÍA EN EL EMBALAJE DE ALIMENTOS – MATERIALES ACTIVOS E INTELIGENTES**

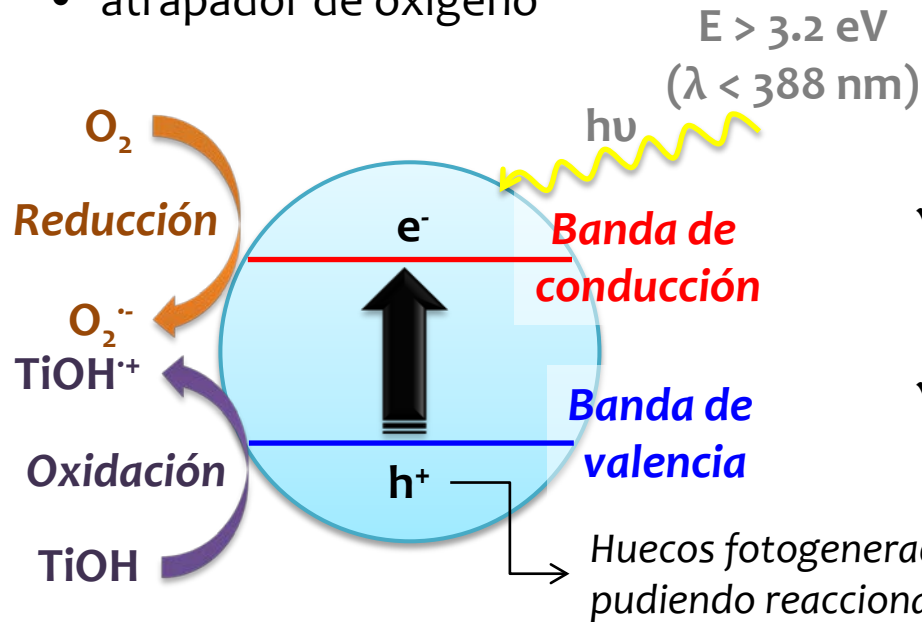
- **Nanoembalaje antimicrobial (activo) – OTRAS NANOPARTÍCULAS ANTIMICROBIALES**
  - NPs de Ag junto a zeolitas y NPs de Au (sin aplicación comercial en la actualidad)
  - Bloqueantes UV y Agentes desinfectantes foto-catalíticos:
    - Dióxido de titanio, óxido de zinc, dióxido de silicio y óxido de magnesio
    - Usos en cremas solares, colorantes blancos en pinturas, papel, plásticos...
  - Uso del  $\text{TiO}_2$  en embalajes:
    - Promueve la peroxidación de fosfolípidos poliinsaturados y grasas de las membranas celulares de microbios.
    - El  $\text{TiO}_2$  es un buen absorbente de la luz de longitud de onda corta por lo que es útil para su empleo en cremas solares, en la protección de muebles, textiles,...
    - En lo referente a su actividad antimicrobial, ésta se encuentra fotocatalizada (necesita de la presencia de la luz)
    - Aporta una protección extra del alimento al efecto de la radiación ultravioleta, manteniendo la claridad óptica del material de embalaje.



# NANOTECNOLOGÍA EN EL EMBALAJE DE ALIMENTOS – MATERIALES ACTIVOS E INTELIGENTES

- Embalajes activos

- Uso del  $\text{TiO}_2$  (pigmento de color blanco) en embalajes como:
  - atrapador de oxígeno



- ✓ Mejora de prop. barrera de  $\text{O}_2$  en embalajes de poliolefinas.
- ✓ En escala nanométrica  $\Rightarrow$  fotoinducido por rad. UV

- Propiedades fotocatalíticas  $\Rightarrow$  eliminación del vapor de etileno
  - Capacidad ilimitada (el  $\text{TiO}_2$  no se consume en la reacción)
  - Mejora en el transporte de frutas a largas distancias



# NANOTECNOLOGÍA EN EL EMBALAJE DE ALIMENTOS – MATERIALES ACTIVOS E INTELIGENTES

- **Nanoembalaje antimicrobial (activo)**
  - Recientemente se ha descubierto la acción antimicrobial del nano-ZnO y MgO
    - Embalajes más asequibles y seguros en un futuro próximo
      - ZnO presenta mayor acción antimicrobial cuanto menor es el tamaño
      - No necesita luz UV ( $\text{TiO}_2$ ), aunque se estimula con luz visible
  - NTCs:
    - Mejora de las propiedades barrera
    - Acción antibacterial
    - ☒ Son citotóxicos para las células humanas
  - Embalaje activo → contribuye al descenso del deterioro de alimentos además de evitar la oxidación incorporando nano-atrapadores de  $\text{O}_2$ 
    - Nano-atrapadores: eliminan el  $\text{O}_2$  retardando las reacciones oxidativas
      - Nano- $\text{TiO}_2$



# NANOTECNOLOGÍA EN EL EMBALAJE DE ALIMENTOS – MATERIALES ACTIVOS E INTELIGENTES

- **Registro de cambio de pH (inteligente)**
  - Existen muchos factores que pueden afectar al tiempo de vida de un producto: pH, agua, oxígeno, ...
  - Crecimiento de microorganismos y ciertas reacciones químicas ➔ Cambios en el pH ➔ influir en el sabor, la consistencia y tiempo de vida.
  - Indicadores colorimétricos de pH basados en el biomoléculas (almidón, azúcar, espinacas, chitosan, antocianinas, ... )
    - » Estos sistemas tienen un gran potencial para su uso como indicadores de metabolitos microbiales, ya que un crecimiento microbiológico puede inducir un cambio en el pH.
    - » Por ejemplo, las **antocianinas** son pigmentos hidrosolubles que se hallan en las vacuolas de las células vegetales y que otorgan el color rojo, púrpura o azul a las hojas, flores y frutos. Pertenecen al grupo de los flavonoides y son glucósidos de las antocianidinas. Sus funciones en las plantas son múltiples, desde la de protección de la radiación ultravioleta hasta la de atracción de insectos polinizadores.



# NANOTECNOLOGÍA EN EL EMBALAJE DE ALIMENTOS – MATERIALES ACTIVOS E INTELIGENTES

- **Registro de tiempo – temperatura (inteligente)**
  - **TTI:** *Time-Temperature Indicators*
  - Ayudan en la bioseguridad y trazabilidad del alimento.
  - Cuando se indica la fecha de caducidad de un alimento → mantenido en condiciones óptimas.
  - Desviaciones → deterioro prematuro.
  - Nanosensores → detectar patógenos, toxinas o informar de la T, exposición a luz...
  - En investigación...
  - 2 categorías:
    - Migración de un colorante a través de un material poroso (física del colorante por ruptura de interacciones)
    - Cambio de color como consecuencia de una reacción química
  - NPs de  $\text{TiO}_2$  → reducción del azul de metileno por la trietanolamina usando UVA
    - Se activan con radiación UV e indica la presencia de oxígeno.
  - Nano- $\text{SiO}_2$  → indicador colorimétrico de  $\text{O}_2$  además de indicador de pH





# NANOTECNOLOGÍA EN EL EMBALAJE DE ALIMENTOS – MATERIALES ACTIVOS E INTELIGENTES

- **NANOMATERIALES INTELIGENTES**

- **Detección de pequeñas moléculas orgánicas**

- Se puede producir un cambio de color de una solución de nanopartículas metálicas por la presencia de contaminantes o adulterantes.
- Nanopartículas de oro funcionalizadas con ácido cianúrico para la detección de melamina. El grupo cianúrico se une de forma selectiva a la melamina (adulterante para “inflar” de forma artificial el contenido de proteínas medido en alimentos de animales y en fórmulas infantiles). En presencia de la melamina, las nanopartículas de oro funcionalizadas se agregan y cambian de color, siendo este cambio indicativo de la presencia de melamina (en concentraciones tan bajas como 2.5 ppb)
- Nanopartículas de plata funcionalizadas para la detección de gliadina. La gliadina es una proteína alimenticia que causa inflamación en pacientes celíacos. Es posible monitorizar el contenido en gluten de un alimento a través de los cambios en la fluorescencia de las nanopartículas de plata con las que está en contacto.



# NANOTECNOLOGÍA EN EL EMBALAJE DE ALIMENTOS – MATERIALES ACTIVOS E INTELIGENTES

- **NANOMATERIALES INTELIGENTES**

- **Detección electroquímica**

- Sensores basados en nanomateriales para evitar la interacción de scattering y absorción de otros compuestos presentes en los alimentos.
- Mediante la unión de anticuerpos selectivos a un nanomaterial conductor como los nanotubos de carbono, es posible monitorizar los cambios en la conductividad del nanomaterial al unirse distintos analitos al anticuerpo.
  - *Microcistina LR*. Toxina producida por una cianobacteria que es posible detectar a concentraciones tan bajas como 0.6 nM
  - *Glucosa*. Uso de nanopartículas de oro y enzimas sensibles a la glucosa.
- También son útiles para la detección de antioxidantes, vitaminas, ...

- **Detección de gases**

- Hasta la fecha, se realiza un control cada 300 – 400 embalajes. Este proceso resulta muy costoso e implica mucho tiempo. Asimismo, no es un método extrapolable.
- Las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  son una muy interesante alternativa que permite monitorizar el estado del alimento en cualquier momento y de forma muy sencilla.



# NANOTECNOLOGÍA EN EL EMBALAJE DE ALIMENTOS – MATERIALES ACTIVOS E INTELIGENTES

- **NANOMATERIALES INTELIGENTES**

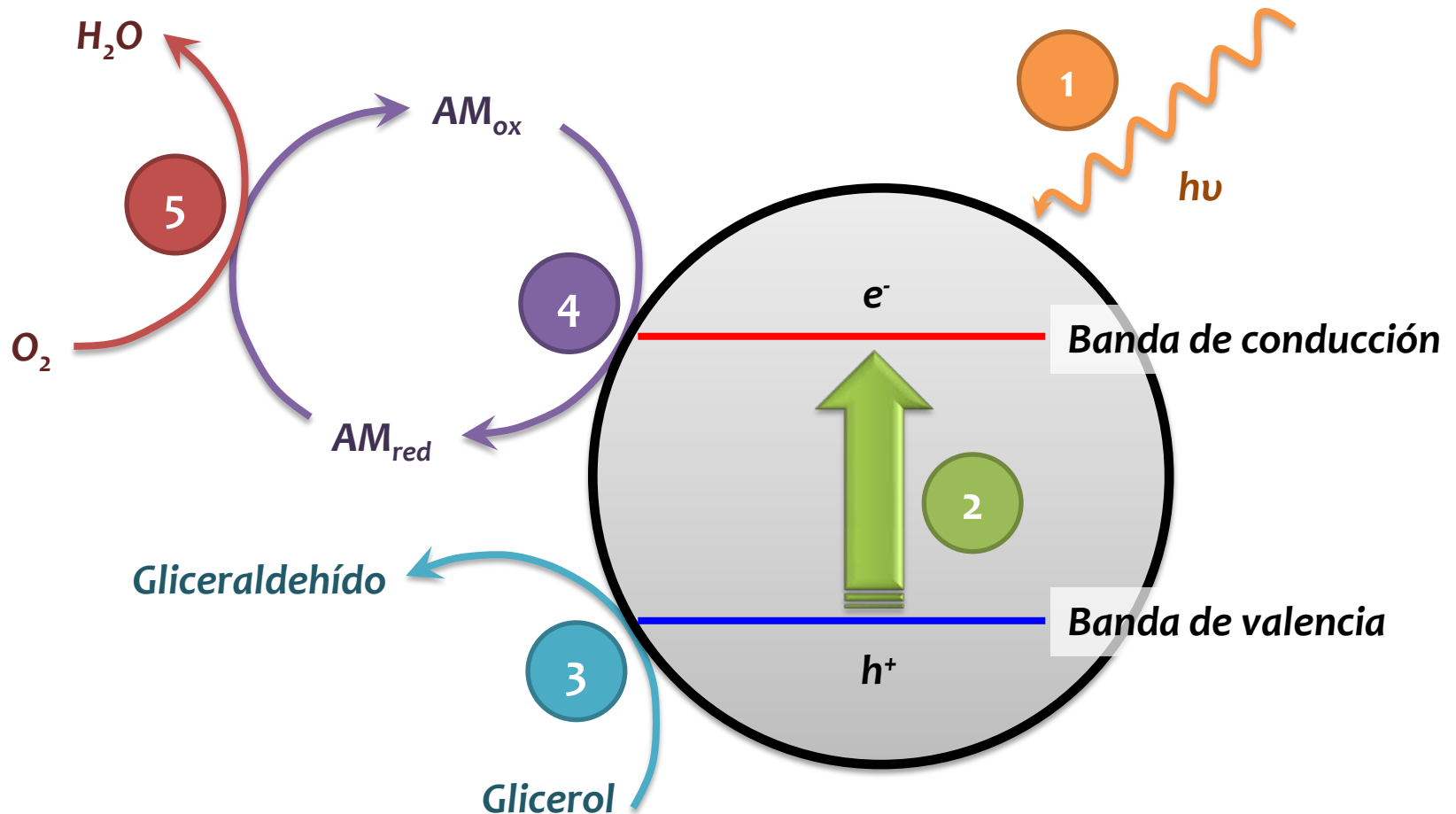
- **Detección de gases – nanopartículas de  $\text{TiO}_2$**

- Cuando el indicador es irradiado con radiación UV (paso 1), se excitan los electrones de la banda de valencia, pasando a la banda de conducción (paso 2). Como resultado, se crean pares hueco-electrón en la superficie del semiconductor de  $\text{TiO}_2$ . Una sustancia donante de electrones (glicerol por ejemplo) cederá electrones a los huecos fotogenerados en la banda de valencia (paso 3) a fin de evitar la recombinación de los electrones excitados con dichos huecos. Esto hace que se produzca una acumulación de electrones excitados en la banda de conducción, que van a estar disponibles para reducir el colorante (azul de metileno -  $\text{AM}_{\text{ox}}$ ) (paso 4). Como resultado de esta reacción, el colorante es reducido generándose la especie  $\text{AM}_{\text{red}}$  incolora (paso 5). En este punto el indicador de oxígeno se encontrará activado.
- Si a continuación se expone el indicador a una atmósfera de oxígeno, la especie  $\text{AM}_{\text{red}}$  se oxidará, volviéndose de nuevo azul, siendo la intensidad de este color dependiente de la concentración de oxígeno a la que ha sido expuesto el indicador.



# NANOTECNOLOGÍA EN EL EMBALAJE DE ALIMENTOS – MATERIALES ACTIVOS E INTELIGENTES

- NANOMATERIALES INTELIGENTES
  - Detección de gases – nanopartículas de  $\text{TiO}_2$



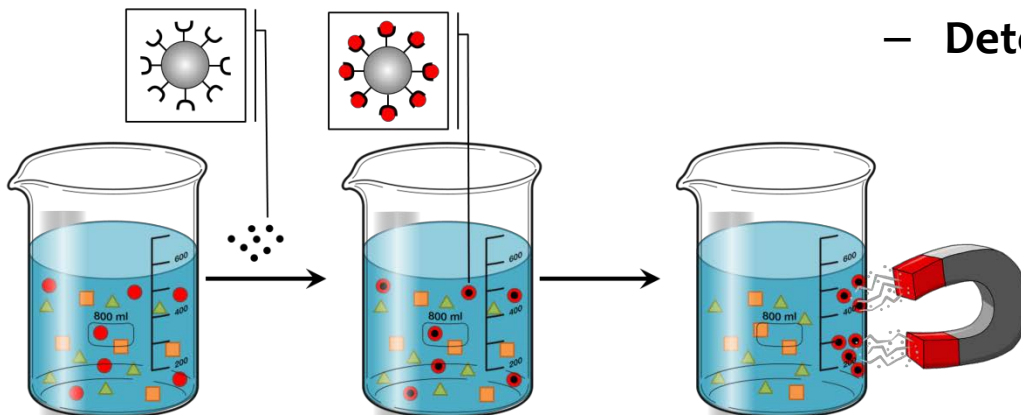


# NANOTECNOLOGÍA EN EL EMBALAJE DE ALIMENTOS – MATERIALES ACTIVOS E INTELIGENTES

- **NANOMATERIALES INTELIGENTES**

- **Detección de gases**

- Nanopartículas de Cu recubiertas con C dispersas en una matriz polimérica.  
Cuando el sistema se encuentra expuesto a un ambiente húmedo, el polímero absorbe agua y se hincha, provocando una mayor separación entre las nanopartículas, lo que produce un cambio de color.
- Se trata de una técnica no invasiva.
- Útil en la detección de aminas (deterioro de carnes o pescados), presencia de volátiles orgánicos (acetona, etanol) o de gas etileno (hormona responsable de la maduración de la fruta).



- **Detección de microorganismos**

- Ensayos inmunológicos en interacciones selectivas antígeno-anticuerpo.
- Ventajas: más selectivo, más rápido y más sensible.



# NANOTECNOLOGÍA EN EL EMBALAJE DE ALIMENTOS – EFECTO DEL NANOEMBALAJE EN ALIMENTOS

- Depende del ingrediente activo (composición del nanomaterial).
- Matriz polimérica → control de la acción del nanomaterial.
  - Velocidad de liberación de partículas
- Los nanomateriales pueden inducir a la muerte celular o inhibir su crecimiento
  - Eliminación de microorganismos y patógenos
  - Los nutrientes celulares se adsorben en la gran superficie del nanomaterial que «mata de hambre» a la célula
- Nanomateriales metálicos (plata y oro): propiedades antimicrobiales
- Nanoóxidos de metales: inactivación de microbios activada por la luz
- Las NPs de plata absorben y descomponen el etileno → mayor vida de frutas y vegetales
- Recubrimiento de  $\text{TiO}_2$



# **NANOTECNOLOGÍA EN EL EMBALAJE DE ALIMENTOS – MATERIALES DE EMBALAJE JUNTO NANOPARTÍCULAS**

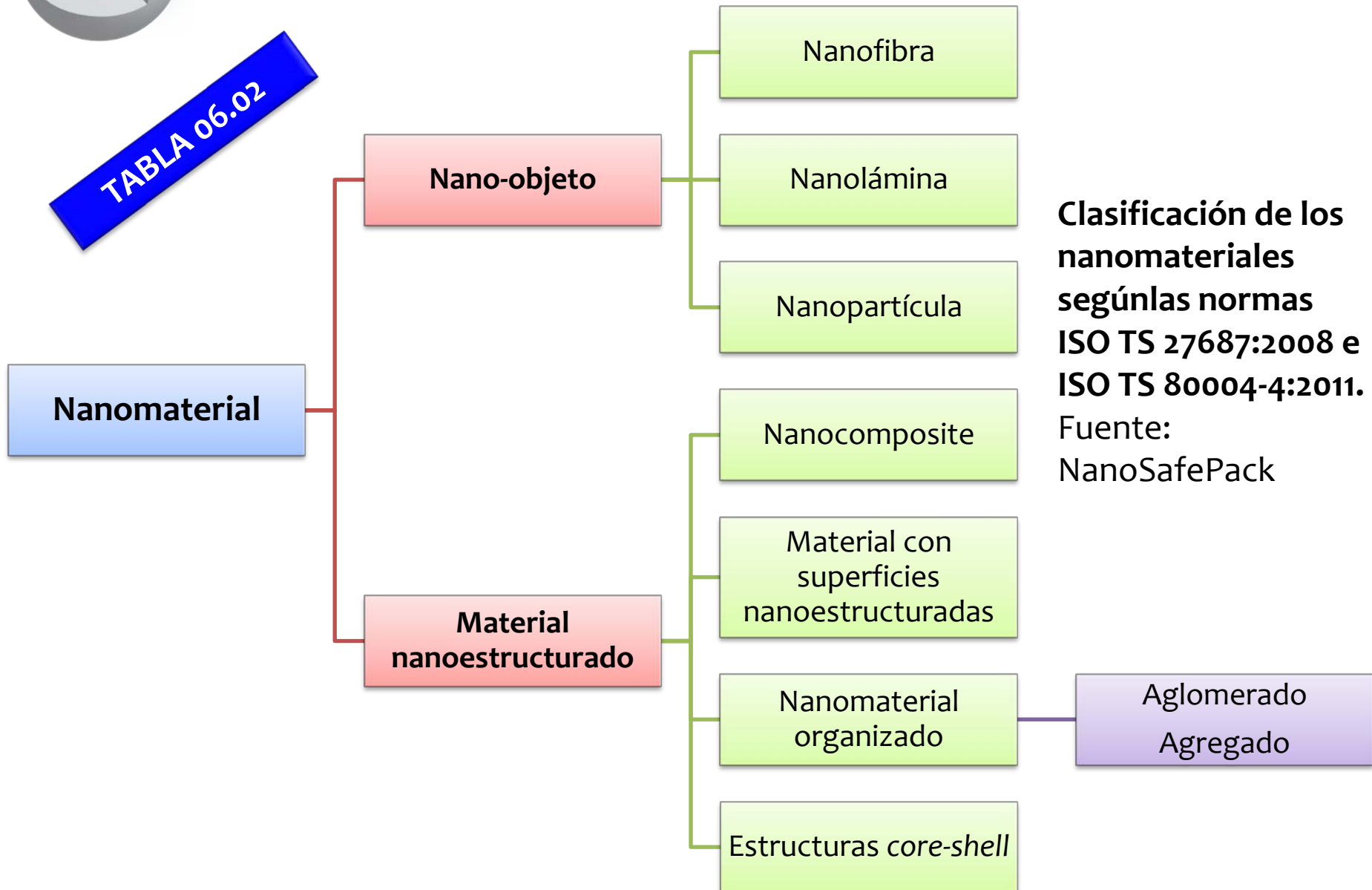
- Matrices poliméricas empleadas en nanocomposites:
  - poliamidas, nylons, poliolefinas, copolímero etilen-vinilacetato, poliestireno, resinas epoxi, poliuretano y polietilen tereftalato – PET
- La elección de la matriz es uno de los factores determinantes de la eficacia de los componentes activos.
- La densidad es un factor particularmente importante ya que determina la velocidad de liberación de bioactivos.
  - Perfeccionar el tamaño de la NP, concentración y la velocidad de liberación
- Considerar el tiempo de vida del alimento y el área de contacto
- Combinando 2 o más componentes nanoestructurados en un único film puede optimizar el sistema.
  - Evitar interacción entre nanomateriales

**TABLA 06.01**



# CRITERIOS PARA LA SELECCIÓN DE NANOMATERIALES PARA EMBALAJE

TABLA 06.02



**Clasificación de los nanomateriales según las normas ISO TS 27687:2008 e ISO TS 80004-4:2011.**  
Fuente: NanoSafePack





# VENTAJAS DEL EMPLEO DE NANOMATERIALES EN EMBALAJE

- **Innovación**
  - Desarrollo de nuevos productos
- **Menor peso**
  - Menor uso de materiales
  - Menor impacto en el medio ambiente
- **Mejor protección y conservación de los alimentos**
  - Mejores efectos barrera
- **Mejora de comportamiento de biomateriales**
  - Impulsar su uso frente a polímeros sintéticos



# SEGURIDAD PARA LA SALUD HUMANA Y EL MEDIO AMBIENTE

- Dos puntos a considerar que impiden/obstaculizan la comercialización:
  - Seguridad y calidad del alimento + Posible impacto en el consumidor → ¿Puede tener el uso de nanomateriales y nanotecnologías en el embalaje de alimentos algún efecto negativo en la seguridad o calidad de los alimentos?
  - Impacto en el medio ambiente (producción y retirada del embalaje) → ¿Es posible utilizar los sistemas de reciclaje actuales?
- Falta de conocimiento en la evaluación del potencial peligro de los nanomateriales ingeridos.
- Carencia de herramientas para estimar la exposición → ¿se produce alguna migración de nanomateriales del embalaje hacia el alimento? Si es así ¿en qué cantidad?
  - Los estudios hasta la fecha no han detectado migración y consideran estos embalajes no peligrosos para el consumidor.
- ¿Es posible que debido a la elevada área superficial y su superficie químicamente activa se produzcan reacciones no deseadas?



# SEGURIDAD PARA LA SALUD HUMANA Y EL MEDIO AMBIENTE

- Desconocimiento en el impacto de los nanomateriales en la gestión de los residuos
- ¿Qué es convencional (y ya ha sido evaluado y autorizado) y qué es nuevo?

*Los constituyentes de los materiales de embalaje de alimentos **DEBEN** de tener una aprobación pre-consumo que incluya una valoración de su seguridad.*



# SEGURIDAD PARA LA SALUD HUMANA Y EL MEDIO AMBIENTE

- **Los 10 mandamientos de la nanoalimentación:**

1. Armonizar una legislación internacional en materia de nanoalimentación.
2. Validar y estandarizar de forma oficial los métodos de análisis necesarios para detectar y caracterizar la presencia de nanopartículas en matrices alimentarias.
3. No regular tecnologías sino productos individuales.
4. Establecer la toxicología, toxicinética y biodisponibilidad de cada tipo de nanocompuesto.
5. Realizar estudios in vitro e in vivo para evidenciar la efectividad de las propiedades funcionales.
6. Conocer el comportamiento de agregación de cada nanopartícula en la matriz alimentaria donde quiera introducirse.
7. Conocer las posibles variaciones en el estado físico-químico de la nanopartícula a lo largo de toda la vida útil del producto.
8. Determinar la posible migración de nanopartículas.
9. Homogeneizar de forma clara, inequívoca y universal cuáles son los pasos que hay que dar para comercializar un nanoalimento.
10. Establecer una normativa de etiquetado clara que evite ambigüedades.



# **COSTE Y CAPACIDAD PARA ACCEDER A NUEVAS TECNOLOGÍAS**

- ¿Dónde se desarrollan estos trabajos?
  - EE.UU., Japón, algunos miembros de la U.E., Australia, China, Corea, Taiwán y Nueva Zelanda.
- Pocas fuentes → conocimiento necesario para llevar a cabo estos desarrollos + requerimientos económicos y tecnológicos