UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

Food^{UPV}

Materiales biodegradables activos para el envasado sostenible de alimentos

Amparo Chiralt

UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

Food^{UPV}

Instituto Universitario de Ingeniería de Alimentos

UPV

Misión

Investigar en el desarrollo de productos y procesos que contribuyan a una producción de alimentos más seguros, saludables y sostenibles, con mayor calidad organoléptica y nutricional.

Impulsar la transferencia de tecnología al tejido empresarial.

Formar a profesionales altamente cualificados y establecer un vínculo a largo plazo con ellos.

Equipo

Nuestro equipo está formado por 47 investigadores titulares y alrededor de 150 personas (entre contratados y estudiantes), divididos en 11 grupos de investigación y 6 personas de apoyo a la I+D+i.

Instalaciones

- 5.000 m² de instalaciones
- 8 laboratorios generales
- 29 laboratorios específicos
- 3 plantas piloto
- 2 salas de catas

Investigación alimentaria: FoodUPV

Colaboradores UPV

Instituto Universitario de Ingeniería de Alimentos -
FoodUPV

Algunos de los retos actuales

Problema ambiental
causado por los
plásticos

&

Producir y conservar
alimentos de forma
sostenible

➤ Consumo
responsable

➤ Reciclado

➤ Envases
biodegradables

Alineación con ODSs

UNIVERSITAT
POLITÀCNICA
DE VALÈNCIA

2 HAMBRE
CERO

3 SALUD
Y BIENESTAR

12 PRODUCCIÓN Y CONSUMO
RESPONSABLES

13 ACCIÓN
POR EL CLIMA

14 VIDA
SUBMARINA

15 VIDA DE ECOSISTEMAS
TERRESTRES

Conservación de alimentos en plásticos

UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

Los plásticos

En Europa: se recicla el 30 %, 27 % va a vertederos, 41 % se incinera

Producción mundial 2016:
335 millones de toneladas
5% crecimiento anual

- **El 63 % de los residuos plásticos** provienen del envasado.
- **Menos del 14 % son reciclables**

~40%

Materiales de envasado:

Fuente: <http://www.foodpackagingforum.org/>, 2016.

¿Que es el plástico?

Polímeros

Molécula
Monómero

Polimerización

Macromolécula
Polímero

Biodegradación

Plástico biodegradable

Hidrólisis

Monómeros
y dímeros

Depolimerasa
extracelular

Adsorción

Secreción

Metabolismo

Microorganismos

CO₂
H₂O
Biomasa

Bioplásticos

UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

Clasificación de polímeros según su origen y biodegradabilidad.

Bio-plásticos: de origen bio o biodegradables

Bioplásticos

Producción global

Bio-based/non-biodegradable
44.5%

Biodegradable
55.5%

*PEF is currently in development and predicted to be available in commercial scale in 2023.

Source: European Bioplastics, nova-Institute (2019)

More information: www.european-bioplastics.org/market and www.bio-based.eu/markets

Global production capacities of bioplastics in 2019 (by market segment)

Source: European Bioplastics, nova-Institute (2019). More information:
www.european-bioplastics.org/market and www.bio-based.eu/markets

Global production capacities of bioplastics in 2019 (by region)

Source: European Bioplastics, nova-Institute (2019). More information:
www.european-bioplastics.org/market and www.bio-based.eu/markets

Biodegradación

Biodegradation behaviour

Table 1. Environmental degradability of the bioplastics, adapted from Emadian et al. (2017)

Bio-plastics	Environment		
	compost	soil	seawater
Poly(lactic acid) (PLA)	+	-	-
Polyhydroxyalkanoate (PHA)	+	+	+
Polycaprolactone (PCL)	+	<i>not specified</i>	-
Polybutylene succinate (PBS)	+	-	<i>not specified</i>
Polyamides-based (Nylon 4)	+	+	<i>not specified</i>
Starch-based	+	<i>not conclusive</i>	+
Cellulose-based	+	<i>not specified</i>	<i>not specified</i>

➤ Biopolímeros naturales procedentes de biomasa: polisacáridos y proteínas

Proteínas: gelatina, proteínas lácteas, de soja, ...

➤ Biopolímeros naturales procedentes de biomasa: polisacáridos y proteínas

Desventajas:

- No termoplásticos (en general)
- Sensibilidad a la humedad (solubilidad en agua)
- Baja capacidad de barrera al vapor de agua
- Baja resistencia mecánica

Ventajas:

- Biodegradabilidad
- Fuente renovable
- Buena capacidad de barrera a gases (oxígeno)

Mejoras:

- Materiales composite:
 - Partículas de refuerzo
 - Mezclas de polímeros
- Entrecruzado de cadenas
- Combinaciones multicapa

- **Polímeros sintéticos biodegradables:** monómeros procedentes de biomasa o petroquímicos (PLA, PCL, PVA,...)

PLA

PCL

➤ **Polímeros sintéticos biodegradables:** monómeros procedentes de biomasa o petroquímicos (poliésteres y poliamidas)

Desventajas:

- Sensibilidad a la humedad con calor (hidrólisis)
- Baja capacidad de barrera a gases (oxígeno)
- Rigidez

Ventajas:

- Termoplásticos
- Biodegradabilidad
- Fuente renovable (algunos)
- Buena capacidad de barrera al vapor de agua
- Baja solubilidad en agua
- Buena resistencia mecánica

Mejoras:

- Materiales composite:
 - Partículas de refuerzo
 - Mezclas de polímeros
 - Combinaciones multicapa
-

- **Polímeros producidos por microorganismos:**
polisacàridos y poliésteres (PHA, PHB, PHBV,...)

Polihidroxicanoatos:
producidos por bacterias
como reserva de energía

➤ Polímeros producidos por microorganismos: Poliésteres

Desventajas:

- Sensibilidad a la humedad con calor (hidrólisis)
- Baja capacidad de barrera a gases (oxígeno)
- Fragilidad (cristalización)

Ventajas:

- Termoplásticos
- Biodegradables
- Fuente renovable
- Buena capacidad de barrera al vapor de agua
- Buena resistencia mecánica

Mejoras:

- Materiales composite:
 - Partículas de refuerzo
 - Mezclas de polímeros
- Combinaciones multicapa
- Diseño de cadena

- **Numerosos estudios para modular/adecuar las propiedades.**

- ✓ Plastificación
- ✓ Compatibilización de mezclas
- ✓ Refuerzo (rellenos con micro o nanopartículas)
- ✓ Modificación química o física
- ✓ ...

Films multicapa biodegradables

Mejora en las propiedades de barrera al vapor de agua y a los gases combinando:

- **Biopolímeros hidrofílicos:** buena barrera a gases y baja barrera al vapor de agua
- **Biopolímeros hidrofóbicos:** buena barrera al vapor de agua y baja barrera a gases

➤ Sin los problemas del reciclado de los laminados actuales

➤ Problemas de adhesión/migración de componentes entre-capas

Mejora de las propiedades mecánicas

PLA/Almidón/PLA
Termoadhesión

Sección transversal de la tricapa vista por FESEM

Migración inter-capa

Mejora de las propiedades de barrera

PLA/Almidón/PLA
Termoadhesión

Transferencia de masa
en resistencias
sucesivas

$$\frac{t_{ML}}{TR_{ML}} = \sum_i \frac{t_i}{TR_i}$$

Migración inter-capa

Films multicapa biodegradables

PLA/Gelatin/PLA Casting

Film	TS (MPa)	EM (GPa)	EAB (%)
PLA	47	1.39	2.8
FG	7	0.11	80
Multi-layer	25	1.71	1.6

Envases activos biodegradables

- Interacciona con el alimento o su entorno para extender su vida útil y mejorar su seguridad o propiedades sensoriales, manteniendo su calidad.

Incorporación de antimicrobianos/antioxidantes

➤ DE ORIGEN NATURAL:

☐ Aceites esenciales y sus compuestos

OREGANO

CLOVE

...

CARVACROL

CINNAMALDEHIDO

...

☐ Extractos de plantas o residuos vegetales/alimentarios

Ácidos fenólicos

Aprovechamiento de residuos vegetales

Alta barrera al vapor de agua y gases
(oxígeno)

Propiedades mecánicas adecuadas al
producto (rígidos, flexibles,...)

Propiedades ópticas adecuadas a producto
(transparencia, color,...)

Propiedades activas: antioxidante,
antimicrobiana, ...

Cómo demostrar la eficacia del material

✓ Asegurar el valor requerido de las propiedades material

✓ Asegurar la eficacia antimicrobiana (antioxidante)

1. Liberación del compuesto activo al alimento

2. Alcanzar MIC del Microorganismo objetivo

Estudios de vida útil del alimento envasado

Cinética de liberación (simulantes):
Velocidad y cantidad liberada

Test antimicrobiano in medio de cultivo y en matrices alimentarias

Ejemplo de desarrollo

Bicapas de PHBV (plastificadas con 10% de PEG) obtenidas por mezclado en fundido y moldeo por compresión. Pulverización de activos entre capas (15 g CA or EU /100 g polímero) y termoadhesión.

Films de PHBV con los activos en la interfase – difusión a través de las capas poliméricas

PHBV

PHBV-CA

PHBV-EU

PHBV-OR

PHBV-CLO

Efecto de los activos en las propiedades de los films

Modulo de elasticidad

Tensión de fractura

Extensibilidad

Permeabilidad al vapor de agua

...

Formulation	EM (MPa)	TS (MPa)	E (%)	WVP ($\times 10^{12} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$)
PHBV	1141 ± 12^a	27.6 ± 0.6^a	5.3 ± 0.4^a	21 ± 4^a
PHBV-CA	780 ± 85^b	17.6 ± 1.1^b	4.4 ± 0.6^b	9.2 ± 1.2^b
PHBV-EU	773 ± 118^b	17 ± 2^b	3.8 ± 0.4^c	15 ± 2^c
PHBV-OR	768 ± 71^b	17.3 ± 0.6^b	3.8 ± 0.4^c	12 ± 2^{bd}
PHBV-CLO	808 ± 91^b	18.2 ± 1.2^b	3.9 ± 0.4^c	21 ± 6^a

Cinética de liberación en diferentes tipos de alimentos (simulantes)

Simulantes alimentarios

A: etanol 10 % (v/v),
B: ácido acético 3 % (w/v),
D1: etanol 50 % (v/v),
D2: isooctano.

Proporción de activo liberado en cada simulante con respecto al máximo liberado en el equilibrio, en función del tiempo de contacto. CA (—) and EU (—).

Active	Simulant	$D \times 10^{13}$ (m ² /s)	M_∞ (g act./100 g film)*	M_∞/M_0 (%)
Carvacrol	A	3.2±0.4 ^d	2.9±0.2 ^e	22±2 ^e
	B	4.8±0.4 ^e	2.9±0.8 ^e	23±6 ^e
	D1	1.2±0.2 ^b	12.5±0.2 ^a	96±2 ^a
	D2	0.017±0.002 ^a	8.4±0.4 ^c	65±3 ^c
Eugenol	A	0.5±0.1 ^{ab}	6.1±0.3 ^d	47±2 ^d
	B	0.5±0.2 ^{ab}	6.7±0.1 ^d	52±1 ^d
	D1	5.5±0.4 ^d	11.9±0.2 ^a	92±2 ^a
	D2	0.023±0.0013 ^a	9.3±0.3 ^b	71±3 ^b

Predicción de la actividad antimicrobiana de los films con carvacrol

MIC CA

Staphylococcus aureus ($1.7 \cdot 10^{-4}$ g/ml),
Bacillus cereus ($1.8 \cdot 10^{-4}$ g/ml),
Salmonella typhimurium ($2.2 \cdot 10^{-4}$ g/ml),
Escherichia coli ($2.2 \cdot 10^{-4}$ g/ml)
Listeria monocytogenes ($3.7 \cdot 10^{-4}$ g/ml)
(Burt, 2004).

A: ethanol 10 % (v/v),
B: acetic acid 3 % (w/v),
D1: ethanol 50 % (v/v),
D2: isooctane.

Figure 2. Predicted concentration of released CA versus time in different types of food or food simulants. Shaded area corresponds to the range of minimum inhibitory concentration of CA against different bacteria.

Predicción de la actividad antimicrobiana de los films con Eugenol

MIC of EU

Staphylococcus aureus ($1 \cdot 10^{-4}$ g/ml),
Bacillus cereus ($1.6 \cdot 10^{-5}$ g/ml),
Salmonella typhimurium ($5 \cdot 10^{-4}$ g/ml),
Escherichia coli ($1 \cdot 10^{-3}$ g/ml)
Listeria monocytogenes ($1 \cdot 10^{-3}$ g/ml)
(Mohammed and Al-Bayati, 2009,
Walsh et al., 2003, Burt, 2004).

A: ethanol 10 % (v/v),
B: acetic acid 3 % (w/v),
D1: ethanol 50 % (v/v),
D2: isooctane.

Figure 2. Predicted concentration of released EU versus time in different types of food or food simulants. Shaded area corresponds to the range of minimum inhibitory concentration of EU against different bacteria.

In vitro tests

Bacterial counts in **TSA culture media** after 6 days of storage at 10 °C. Initial counts (Co) in control sample (C) are shown.

Inhibition del crecimiento en diferentes matrices inoculadas

Inhibición del crecimiento de *L. innocua* and *E. coli* inoculadas en medio de cultivo y matrices alimentarias (Log (CFU/g)) durante 6 días de incubación a 10 °C por los diferentes films con carvacrol o eugenol

Matrix	PHBV-CA		PHBV-EU	
	<i>L. innocua</i>	<i>E. coli</i>	<i>L. innocua</i>	<i>E. coli</i>
Agar	3,6 ± 0,2 ^{b1}	4,2 ± 0,9 ^{d1}	1,20±0,07 ^{b1}	1,7±0,7 ^{ab1}
Cheese	ND	2,12 ± 0,09 ^{bc}	ND	3,2±0,2 ^c
Chicken	0,8 ± 0,2 ^{a1}	1,7 ± 0,2 ^{b2}	0,37±0,06 ^{a1}	2,2±0,6 ^{b2}
Pumpkin	0,5 ± 0,3 ^{a1}	2,8 ± 1,2 ^{c2}	0,6±0,5 ^{a1}	2,3±1,1 ^{bc2}
Melon	0,9 ± 0,7 ^{a1}	0,4 ± 0,2 ^{a1}	0,66±0,12 ^{a1}	1,0±0,3 ^{a1}

Escherichia coli

Listeria innocua

Recuentos obtenidos después de 6 días de incubación a 10 °C en **pechuga de pollo** inoculada con 10^5 UFC. Control: muestras sin envase. Almidón sin activo (S), almidón con 2 o 3% de ácido ferúlico (F) o cinámico (C).

Recuentos obtenidos después de 6 días de incubación a 10 °C en **melón cortado** inoculado con 10^5 UFC. Control: muestras sin envase. Almidón sin activo (S), almidón con 2 o 3% de ácido ferúlico (F) o cinámico (C).

Films con actividad antioxidante

Bolsa monodosis biodegradable de almidón y con y sin extracto acuoso y fibras de celulosa obtenidos de paja de arroz

Extracto:
 $EC_{50} = 6.3 \pm 0.3$ mg extracto/mg DPPH.
Contenido fenólico: 37.1 ± 0.4 mg GAE

Figure 5. Peroxide index and TBARS values of sunflower oil packaged in starch films containing or not RS extract (at 8% wt.) and added or not with CF during 50 days of storage.

Bolsa monodosis biodegradable de almidón y PLA con y sin extracto acuoso de cascarilla de arroz.

Índice de peróxidos en función del tiempo en condiciones de oxidación forzada

Extensión de la vida útil

Conservación de carne de cerdo en bolsas bicapa de almidón-poliésteres con ácidos fenólicos

Ácidos fenólicos en la capa de poliésteres (contacto)

Propiedades mecánicas

Hernández-García, E., Vargas, M., & Chiralt, A. (2022). *Food Chemistry*, 385, 132650.

Determinadas por la capa más resistente-menos extensible (poliésteres). Efectos de la migración inter-capas

Extensión de la vida útil

Propiedades de barrera

Water vapour permeability (WVP)

Próximas a las del film de poliésteres
(limitante)

Oxygen permeability (OP)

Próximas a las del film de almidón
(limitante)

Extensión de la vida útil

Quality parameters of packaged pork meet fillets

Estabilidad
oxidativa

Weight
loss

pH

Colour

TBARS

0,3 0,5 0,7 0,9 1,1
mg MDA/ kg meat sample (day 15)

Peroxide Index (PI)

0,6 1,2 1,8 2,4 3,0 3,6 4,2 4,8 5,4
g meq O₂/ kg fat extracted (day 15)

Extensión de la vida útil

Recuentos microbianos

Lactic acid bacteria

Liberación limitada y lenta de los compuestos activos

Solución sostenible y ecológica

Fotosíntesis

H₂O CO₂

Biomasa

O₂

Antimicrobianos
Antioxidantes

Biodegradación
Nutrientes

Enzimas

Microorganismos
degradativos

Modificación química

**Plástico biodegradable
Origen BIO**

Bio-
reactor

Fermentación

Nuevos polímeros biodegradables
de fuentes renovables

Valorización de residuos
vegetales y alimentarios.

Desarrollos de envases
biodegradables activos avanzados

Muchas Gracias