



FoodTech**INK**

Investigación sobre la aplicabilidad industrial de nuevos indicadores colorimétricos para monitorizar calidad y cadena de frío en alimentos frescos envasados

Estudio de innovación tecnológica en envases activos
30.11.2021

AEI Asociación Clúster Alimentario de Galicia
Color Sensing S.L.
Cofrico S.L.
Centro Tecnológico da Carne - CETECA



Contenido

INTRODUCCIÓN	4
1 El proyecto FoodTechINK	4
2 El <i>packaging</i> alimentario	5
3 <i>Smart packaging</i> alimentario	8
ENVASES ACTIVOS: Estado del arte	11
1 Absorbentes o eliminadores (carroñeros)	12
1.1 Absorbentes de oxígeno	12
1.2 Absorbentes de etileno	13
1.3 Absorbentes o reguladores de humedad	14
1.4 Otros sistemas de absorción.....	16
1.4.1 Absorbentes de dióxido de carbono	16
1.4.2 Absorbentes de otros componentes no deseados.....	16
2 Agentes liberadores	16
2.1 Liberadores de etanol	16
2.2 Liberadores de CO ₂	16
2.3 Liberadores de ClO ₂	17
2.4 Otros liberadores o emisores	17
2.4.1 Liberadores de aditivos antioxidantes.....	17
2.4.2 Liberadores de aromas, colorantes y otros ingredientes alimentarios.....	17
3 Adaptadores	18
3.1 Agentes activos dispersos en el envase	18
3.2 Agentes activos impregnados sobre la superficie del material	19
3.3 Polímeros que presentan algún tipo de bioactividad intrínseca.....	20
3.4 Macromoléculas activas ligadas químicamente a la superficie.....	21
ENVASES INTELIGENTES: Estado del arte	22
1 Indicadores	22
1.1 Indicadores tiempo-temperatura	22
1.1.1 Indicadores integrados tiempo-temperatura (ITT)	22
1.1.2 Indicadores de temperatura crítica (ITC)	26
1.1.3 Integradores tiempo-temperatura crítica (ITTC)	27
1.2 Indicadores de estanqueidad	27
1.3 Indicadores de humedad.....	29
1.4 Indicadores de frescura (FFI).....	30
1.4.1 Pescado, carne y aves de corral.....	30
1.4.2 Frutas y verduras	33
1.4.3 Cereales.....	35
1.5 Indicadores RFID	36

CONCLUSIONES..... 38

INTRODUCCIÓN

1 El proyecto FoodTechINK

El **objetivo general** del proyecto FoodTechINK es analizar la aplicabilidad industrial de indicadores colorimétricos -para monitorizar la frescura y calidad del alimento fresco envasado. Estos indicadores colorimétricos están basados en tintas inteligentes que se integran en etiquetas (smart-labels) no invasivas y que permite aportar datos reales de la calidad del producto fresco envasado a lo largo de toda la cadena de valor.

Los **objetivos específicos** del proyecto son:

- Establecer el impacto económico y principales problemas asociados al procesado y realización de los controles de calidad actuales para alimento fresco envasado a lo largo de la cadena de valor.
- Identificar y caracterizar a través de literatura y pruebas de vida útil los parámetros más relevantes que puedan determinar la frescura de carne y pescado, y que servirán para el prototipado preliminares de etiqueta inteligente para la determinación de frescura del alimento.
- Caracterizar la cadena de frío y aquellos factores de mayor impacto en la conservación del alimento fresco envasado y que servirán para el diseño de tintas inteligentes con capacidad de informar sobre la propia cadena de frío.
- Establecer la viabilidad económica y escalabilidad de la tecnología de packaging inteligente basado en etiquetas colorimétricas a través de una prueba de concepto realizada en lineal piloto.
- Elaborar estudios de innovación tecnológica y de mercado sobre etiquetas inteligentes;
- Difundir la potencialidad de las tintas inteligentes y de las etiquetas colorimétricas de código bidimensional unívoco para seguimiento de la calidad del producto fresco

El resultado general del proyecto se centra en avanzar en sistemas de packaging inteligente para producto fresco envasado que permita – de forma no invasiva – monitorizar la calidad del producto y minimizar la tasa de desperdicio de este tipo de alimento en el sector alimentario.

De forma específica se pretenden conseguir los siguientes resultados:

- Avanzar en el desarrollo de una nueva tinta que incorporar a la etiqueta inteligente de ColorSensing que permita distinguir los cambios de temperatura que sean perjudiciales para el alimento envasado.
- Diseñar y validar en planta piloto una etiqueta colorimétrica multifuncional que aporte información sobre la frescura. Esta información se podrá corroborar a través de las pruebas de vida útil de carne y pescado que, además, podrán aportar una primera respuesta de frescura gracias a la utilización en dichas pruebas de los prototipos actuales de etiqueta inteligente.
- Cuantificar y cualificar el impacto de la cadena de frío en la frescura del alimento envasado, desde las causas que provocan mermas hasta el estudio de los controles que se realizan en la actualidad y el modelado de cómo la cadena de frío afecta a las bandejas de alimento a lo largo de la cadena de valor.
- Conocer la realidad de la industria alimentaria con información veraz de empresas del sector para cuantificar el potencial y el impacto económico que pueda provocar la utilización de nuevas tecnologías basadas en etiquetas inteligentes que permitan aportar información de frescura del alimento a lo largo de toda la cadena de valor,
- Impulsar el desarrollo y la adopción de tecnologías de *packaging* inteligente en la industria alimentaria.

Como resultado adicional, se espera la creación de una red estable especializada, a partir de la experiencia previa, que pueda expandirse y generar proyectos de mayor impacto en el ámbito del sector alimentario y packaging.

Para ello, HSI-FOOD se llevará a cabo de forma colaborativa entre **cuatro socios**:

- Un centro tecnológico (CETECA), que dispone del equipo tecnológico y de las capacidades para realizar la investigación.
- Dos empresas tecnológicas Color-Sensing S.L y Cofrico S.L. especializadas en el desarrollo soluciones basadas en el reconocimiento automático del color y de sistemas inteligentes de frío alimentario respectivamente,
- Una Agrupación Empresarial Innovadora (Clúster Alimentario de Galicia - Clusaga) que coordinará las actuaciones de los diferentes participantes y difundirá los resultados.

Adicionalmente el proyecto cuenta con la colaboración del grupo Vegalsa-Eroski que está interesado en conocer la aplicabilidad de la tecnología colorimétrica en sus procesos, y en cuyos lineales se testará la tecnología.



Este documento recoge los resultados del estudio exploratorio para rastrear las tendencias recientes en el diseño de envases alimentarios y concretamente en el concepto de *smart packaging*

2 El packaging alimentario

El envase se considera un elemento vital en el proceso de marketing y promoción, especialmente en mercados que se caracterizan por una alta competencia; un envase impactante y atractivo puede atraer al consumidor y diferenciar entre todos los productos; también da una impresión sobre la calidad y las ventajas de un producto.

El envase es *“todo producto fabricado con cualquier material de cualquier naturaleza que se utilice para contener, proteger, manipular, distribuir y presentar mercancías, desde materias primas hasta artículos acabados, y desde el fabricante hasta el usuario o consumidor. Los objetos desechables utilizados con estos mismos fines se considerarán también envases.”*¹

Las principales funciones del envase se han definido como protección, comunicación, comodidad y contención [1]. Así el envase sirve para:²

- aislar y proteger un producto de las adulteraciones, del deterioro biológico (insectos, microorganismos, roedores...), fisicoquímico (oxidación, cuerpos extraños...), de las pérdidas de aroma o la adquisición de olores o elementos (contaminaciones cruzadas) indeseables.
- conservar los alimentos y a aumentar su tiempo de vida útil gracias a la limitación del efecto de la luz, humedad o temperatura.
- facilitar el transporte ya que protege de los daños mecánicos.

¹ Parlamento Europeo. (1994). Directiva CE 94/62 relativa a los envases y residuos de envases. DOCE n°L 365/10.

² J. Vazquez Tato. (2020). Introducción a los envases. Universidad de Santiago de Compostela. Campus de Lugo.

- proporcionar información sobre la identidad del producto (nombre comercial y legal de venta, origen, cantidad...), la preparación, el valor nutricional, caducidad, instrucciones de almacenamiento, etc. Asimismo, tiene una función comercial ya que es la primera visualización del producto.

Recientemente, la incorporación de la innovación al envase ha mejorado su funcionalidad para satisfacer diversas necesidades de los consumidores. La mayoría de los resultados indican que el concepto de actitudes hacia un envase puede describirse como un sentimiento del consumidor sobre las ventajas del nuevo envase. El diseño del envase puede iniciar un diálogo emocional con el consumidor³ que influye en el proceso de toma de decisiones.

La importancia del diseño del producto es crucial para el éxito de cualquier producto, ya que garantiza que los consumidores estén informados de las ventajas del producto, transmitiendo información y proporcionando una estimulación sensorial de forma única.⁴

Por lo general, los consumidores comienzan viendo el producto en el estante como una experiencia indirecta y luego su experiencia se convierte en una experiencia más directa, cuando agujerea o utiliza el envase, la actitud del consumidor hacia el envase y su expectativa afectan a su intención de compra. En la actualidad, con la gran competencia que existe en el mercado, el uso de nuevas tecnologías que enfatizan la experiencia con los consumidores puede hacerse de varias maneras. Cuantas más experiencias directas tenga un consumidor con un producto, más probable será que emita un juicio informado sobre la calidad de este.⁵

La interactividad ha hecho posible la creación de paquetes (envases) no solo más específicos, sino también más personalizados e integrados. El aumento del uso de la movilidad y los medios sociales, un concepto de diseño interactivo puede utilizarse para describir las formas de comunicación y el proceso de interacción. El diseño interactivo es una de las posibilidades de las fuerzas motrices hacia el uso generalizado de las nuevas tecnologías. Desde otra perspectiva este diseño interactivo también puede determinar la estructura y el comportamiento de los propios sistemas participativos, para crear relaciones entre las personas, los productos y los servicios que utilizan.

El embalaje interactivo se ha convertido en un área de innovación constante en los últimos años. Por tanto, la experiencia interactiva se extiende desde la forma agradable del diseño del envase y su facilidad de uso hasta la función de protección de este, gracias al desarrollo de las técnicas de impresión, los materiales y la aparición de envases activos e inteligentes. Además, la interacción está relacionada principalmente con los medios digitales, como el uso de códigos QR o tecnologías AR. Estos aspectos creativos son los factores más importantes que pueden desarrollar el comportamiento del consumidor en la tienda en el momento de la compra.

Las principales tendencias de innovación en *packaging* incluyen las siguientes⁶:

- Personalización: el envase es una herramienta de marketing muy potente. Para aprovechar este potencial cada vez se personaliza más el envase para que se adapte al consumidor, a nivel individual, creando envases cada vez más originales que ayudan a vender mejor los productos.

³ Stewart, B. (2004). Packaging Design Strategy, 2nd ed., Leatherhead: Pira International.

⁴ Bloch, P. H., (2005) Seeking the ideal form of product design and consumer response. Journal of Marketing, 59, pp. 16-29.

⁵ McCabe, D.B. and Nowlis, S.M., (2003) The effect of examining actual products or product descriptions on consumer preference. Journal of Consumer Psychology, Vol. 13 (4), pp. 431-9.

⁶ Fuente: www.ainia.es/tecnoalimentalia/consumidor/

- Flexibilidad: la flexibilidad de los materiales del envase contribuye a implantar características como la facilidad de uso y funcionalidad del envase adaptado al consumo rápido, tan buscado actualmente.
- Tamaño de las porciones: hoy en día, un producto debe cubrir un amplio abanico de tamaños distintos, ya que los consumidores buscan cantidades distintas. Las familias buscan envases con una gran capacidad, pero los ancianos, estudiantes y hogares unifamiliares buscan envases de capacidad reducida.
- Productos eco-responsables: los consumidores son cada vez más sensibles a la sostenibilidad. Los materiales de los envases deben ser reutilizables, reciclables, compostables o biodegradables.



Envase McBike®, de McDonald's®



Etiquetas termo crómicas de cervezas Coors®



Taza comestible de Lavazza®



Ejemplo de envase de caña de azúcar

Figura 1 – Ejemplos de innovación en envases actualmente en el mercado.

Adicionalmente a esta experiencia de consumidor, las empresas alimentarias están cada vez más interesadas en controlar la vida útil de los alimentos para preservar la salud de los consumidores y también para reducir el desperdicio de alimentos. Por esta razón, la investigación en el campo de la alimentación es actualmente muy activa en la promoción de nuevas funciones para soluciones de envasado innovadoras con el fin de apoyar al consumidor en una compra más consciente y segura desde el punto de vista microbiológico.

3 *Smart packaging* alimentario

El término "*smart packaging*" se introdujo por primera vez en el mercado japonés a mediados de la década de los 70, hasta que despertó la atención de la industria en Europa y Estados Unidos a mediados de los 90.

En la actualidad este término hace referencia a envases con funciones ampliadas. Por lo general se diferencian dos tipos:

- **Envases activos** (*active packaging*)

Envases que interactúan con el contenido para mejorar la vida útil o la calidad del contenido durante el almacenamiento. Se liberan o se eliminan determinadas sustancias del medio o de su entorno inmediato.

A diferencia de los envases tradicionales, a los que se exige que sean totalmente inertes, los activos están diseñados para interactuar de forma activa y continua con su contenido. Esta interacción implica siempre una transferencia de masa, ya sea para incorporar sustancias al contenido del envase (el alimento y su entorno) o absorber componentes de este. La finalidad de esta interacción es ampliar el tiempo de conservación o mantener o mejorar el estado de los alimentos.

Los materiales activos, modifican determinadas condiciones o procesos del alimento que juegan un papel determinante en la vida comercial del producto, por ejemplo, procesos químicos (fenómenos de oxidación, decoloración), físicos (endurecimiento y deshidratación del pan) o microbiológicos (deterioro por microorganismos). Estas condiciones pueden ser reguladas mediante la aplicación de los sistemas activos apropiados. Dependiendo de los requerimientos del alimento el deterioro en la calidad puede ser reducido significativamente, consiguiéndose así un aumento de la vida comercial del producto.

Los envases activos incluyen sistemas que absorben/eliminan o regulan compuestos como el oxígeno, radicales, etileno, humedad o aquellos que pueden ocasionar olores o sabores desagradables en los alimentos. Otros sistemas liberan sustancias químicas como conservantes, antioxidantes, colorantes, aromas, etc.

Legalmente se denominan materiales y objetos activos en contacto con alimentos y se definen como los "materiales y objetos destinados a ampliar el tiempo de conservación, o a mantener o mejorar el estado de los alimentos envasados, y que están diseñados para incorporar deliberadamente componentes que transmitan sustancias a los alimentos envasados o al entorno de éstos o que absorban sustancias de los alimentos envasados o del entorno de éstos" (Reglamento 1935/2004, 2004 UE).

- **Envases inteligentes** (*intelligent packaging*)

Controlan el estado de los alimentos envasados o de su entorno. Son sistemas que monitorizan las condiciones del alimento envasado, para dar información acerca de la calidad del mismo durante el transporte y el almacenamiento.

El envase inteligente es capaz de suministrar información acerca de alguna condición del alimento envasado; por ejemplo, indica si hay entrada de aire en un producto envasado al vacío, fugas de gases en envases con atmósfera protectora, manifiesta la presencia de alteraciones en la calidad del alimento (aminas volátiles, microorganismos, etc.) o rotura de la cadena de frío, proporcionando indicación

sobre la historia de la temperatura a la que estuvo expuesto el producto y del tiempo de exposición.

Legalmente se denominan “materiales y objetos inteligentes en contacto con alimentos” y se definen como los materiales y objetos que controlan el estado de los alimentos envasados o el entorno de éstos (Reglamento 1935/2004, 2004 UE).

Materiales y artículos activos:
“materiales y artículos destinados a prolongar la vida útil o a mantener o mejorar el estado de los alimentos envasados. Están diseñados para incorporar deliberadamente componentes que liberarían sustancias dentro o sobre los alimentos envasados o el entorno que los rodea.”

Materiales y artículos inteligentes:
“materiales y artículos que controlan el estado de los alimentos envasados o el entorno que los rodea”.

EFSA – European Food Safety Authority
Regulation (EC) No 450/2009

Feberch et al.,⁷ definen el envase inteligente como una técnica que contiene una señal externa o interna que monitoriza el historial del producto y da información sobre su calidad. Para Kerry et al.,⁸ un envase activo supone “la incorporación de determinados aditivos en los sistemas de envasado para mantener o prolongar la calidad y la vida útil del producto.” Sin embargo, más recientemente se ha definido como envase activo aquel sistema de envasado que realiza funciones inteligentes, como: detectar, rastrear, registrar y comunicar, para facilitar la toma de decisiones a través de la información sobre un producto envasado, prolongar la vida útil, ofrecer una mejor calidad, aumentar la seguridad, ofrecer información y poner de manifiesto los posibles problemas; como la supervisión de la temperatura, la humedad y la manipulación.

El concepto de material activo o inteligente comprende un amplio rango de tecnologías que están a disposición de la industria alimentaria para ayudar a la resolución de problemas específicos. En Estados Unidos, Japón y Australia, muchos de estos conceptos ya se están aplicando con la finalidad de incrementar la vida comercial y monitorizar la calidad y seguridad de los alimentos.

En Europa, el desarrollo y la aplicación son todavía limitados. Hasta finales del 2004, una de las razones que se alegaban para este retraso eran las restricciones legislativas, pues la legislación europea era muy estricta y no permitía la entrada de estos sistemas innovadores. En la actualidad los materiales y objetos activos e inteligentes se encuentran autorizados de manera general en el marco del Reglamento (CE) N° 1935/2004 sobre los materiales y

⁷ Febech, B., Hellstrom, B., Henrysdotter, G., Hjulmand, M., Nilsson, J., Rudinger, L., Sipilainen, T. Solli, E., Svensson, K., Thorkelsson, A., Tuomaala, V. (2000). “Active and intelligent food packaging: A Nordic report on the legislative aspects”, (Nordic Council of Ministers, Copenhagen).

⁸ Kerry, J. P., O’Grady, M. N., & Hogan, S. A. (2006) Past, current and potential utilization of active and intelligent packaging systems for meat and muscle-based, Sep;74(1):113-30. DOI: 10.1016/j.meatsci.2006.04.024.

objetos destinados a entrar en contacto con alimentos (UE, 2004), en donde se definen y se establecen los requisitos especiales que deben cumplir; y

de una manera específica en el Reglamento (CE) N° 450/2009 (UE, 2009). Sin embargo, y a pesar de esta inclusión en el marco legal europeo, la realidad es que la industria alimentaria europea está utilizando muy tímidamente estos materiales y objetos. Otras razones pueden ser la falta de información o conocimiento acerca de la aceptación de estos sistemas por los consumidores, del impacto económico-ambiental que puedan tener, de la eficacia de estos y de que su implementación, principalmente en el caso de los inteligentes, no depende solo de la industria alimentaria, sino que requiere una mayor implicación de todos los operadores involucrados en las tareas de distribución, almacenamiento y venta de productos alimenticios al consumidor.

ENVASES ACTIVOS: Estado del arte

Aunque existen muchas soluciones de envases activos específicos éstos se podrían englobar en tres tipos^{9 10}:

- **Carroñeros:** soluciones que absorben sustancias del ambiente interior de los envases (por ejemplo: oxígeno, humedad, etileno);
- **Emisores:** soluciones que liberan sustancias en el embalaje (por ejemplo: CO₂, antioxidantes);
- **Adaptadores:** se trata de soluciones que no absorben o liberan sustancias, pero provocan cambios químicos o biológicos deseables en el producto envasado, en la vida microbiana del producto envasado o en atmósfera interna del envase (por ejemplo, reducen la respiración o crecimiento de microorganismos).

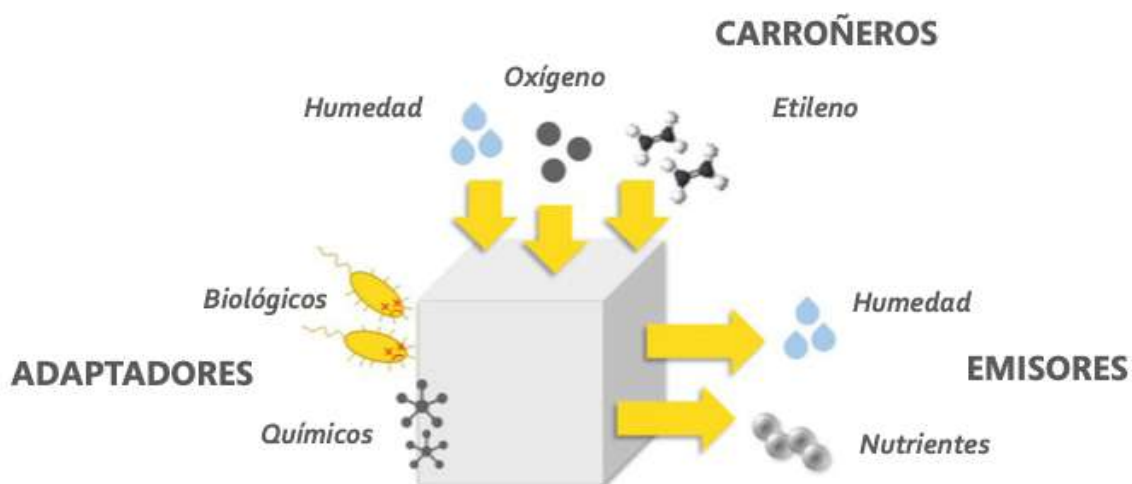


Figura 2 – Mecanismos de acción de los componentes de un envase activo.

Dependiendo del tipo de producto, envasado o situación de uso, se pueden usar sistemas de envases activos diferentes para lograr uno u otros beneficios.

Comercialmente se pueden encontrar como:

- **Sistemas independientes.** Saquitos, tiras o etiquetas, constituyendo un elemento que se incorpora o adhiere al interior del envase, pero que es una parte diferenciada del mismo. Se fabrican con materiales resistentes a la rotura, generalmente permeables por una sola cara, a través de la cual se realiza la transferencia de masa, generalmente gases o vapores absorbidos o liberados por el sistema. En general, la cara permeable tiene que orientarse hacia el espacio de cabeza y no hacia el alimento, con cuyo contacto puede obstruirse y en algunos casos desactivarse completamente, especialmente si se trata de alimentos líquidos. Actualmente son los sistemas más ampliamente utilizados. Deben acompañarse de un etiquetado apropiado que permita al consumidor identificarlo como una parte no comestible y evite su consumo accidental¹¹.
- **Sistemas integrados en el propio envase.** Las sustancias activas se incorporan en el propia materia de envase, en unos casos mediante dispersión y en otros

⁹ Wyrwa, J., Barska, A. Innovations in the food packaging market: active packaging. European Food Research and Technology 2017, 243(10), 1681-1692.

¹⁰ Mohebi, E., Marquez, L. Intelligent packaging in meat industry: An overview of existing solutions. Journal of food science and technology 2015, 52(7), 3947-3964.

¹¹ Ozdemir & Floros Active Food Packaging technologies. Critical reviews in Food Science and Nutrition 2014, 185 - 189

inertándolas químicamente en el propio material. Se pueden incorporar en capas intermedias de los materiales multicapa, evitando así el contacto directo de la parte activa con el alimento o bien en el material que está directamente en contacto con el alimento. A diferencia de los sistemas independientes, en este caso el sistema activo no se percibe por el consumidor como elemento diferenciado del envase, lo que evita el posible rechazo del consumidor y el riesgo de consumo accidental de su contenido.

1 Absorbentes o eliminadores (carroñeros)

1.1 Absorbentes de oxígeno

El oxígeno es el principal causante del deterioro en los productos alimentarios. La presencia de éste en el envase, cuando no es deseada, se puede deber a una inadecuada eliminación en el proceso de envasado, por presencia en el alimento o en el material de envase o por algún error en el sistema de sellado del envase.

Los absorbentes reducen y controlan de manera activa los niveles residuales de oxígeno en el interior del envase, llegando en algunos casos a conseguir valores inferiores al 0,01% de O₂, valores que son inalcanzables para otros sistemas de envasado.

La utilización de los absorbentes de oxígeno ralentiza:

- Los fenómenos de oxidación, como el enranciamiento de grasas y aceites y la posterior aparición de malos olores y sabores, la pérdida o cambio de los colores característicos de los alimentos, y la pérdida de nutrientes sensibles al oxígeno (vitaminas A, C, E, ácidos grasos insaturados, etc.)
- El desarrollo de microorganismos y mohos.
- La infestación por insectos.

En la figura 3 se muestra cómo funciona un absorbente de oxígeno, indicando la cantidad de este gas que contiene el envase a través del uso de colores. Si el color es rosa, el alimento es óptimo para su consumo, en cambio, si cambia a azul, la cantidad de oxígeno en éste es inadecuada.

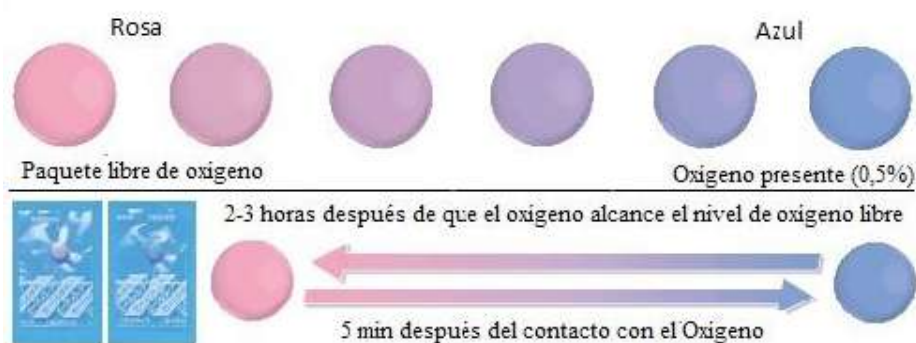


Figura 3 – Esquema de funcionamiento de un absorbente de oxígeno.

Fuente: (Fernández Rivas, 2012)¹²

Existen diferentes maneras para absorber oxígeno, entre las más utilizadas están:

Oxidación de hierro y sales ferreras. A través de hierro en polvo finamente dividido, al que se le añaden sales y soportes minerales como cloruro sódico, silicatos y carbón activo, se

¹² Fernández Rivas C., (2012) Envases activos e inteligentes: control de la calidad y seguridad del producto. ITENE

proporciona un medio altamente efectivo para la eliminación del oxígeno. Es uno de los procedimientos más utilizados hoy en día y uno de los más efectivos.

Oxidación de sustancias orgánicas tales como ácido ascórbico, catecol, ácidos grasos insaturados (oleico, linoleico, linoléico), colorantes fotosensibles, polímeros modificados, incorporando en algunos casos metales que actúan como catalizadores del proceso de oxidación.

Oxidación enzimática. Se lleva a cabo la reacción en la que se consume oxígeno, entre un enzima (p.ej. glucosa oxidasa o alcohol oxidasa) y un sustrato.

La utilización de cualquiera de estos sistemas requiere que el material activo no esté afectado por el oxígeno antes de su utilización por la industria alimentaria. Algunos sistemas requieren una activación previa a su uso y otros se protegen en envases herméticos, en ausencia de aire, antes de su utilización.

En la figura 4 se muestra otro ejemplo de un absorbente de oxígeno de la marca Fresh Max, en el que se describen las diferentes partes que contiene este material activo.

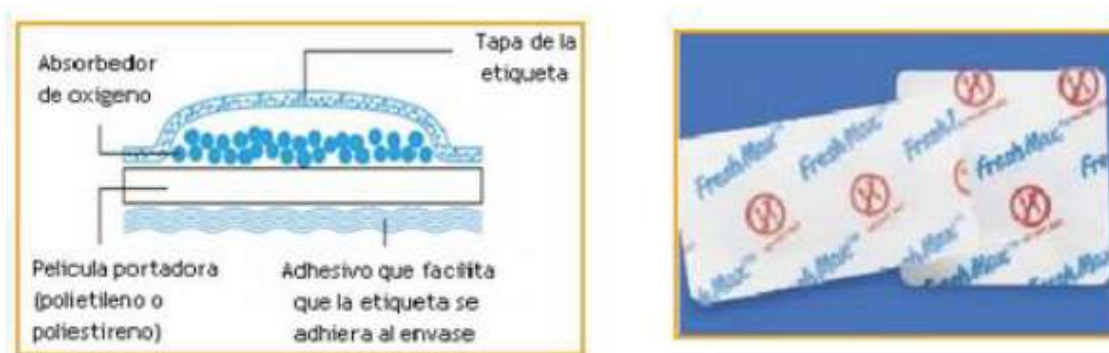


Figura 4 – Absorbente de oxígeno Fresh Max, Multisorb.

Este tipo de material absorbente se usan en productos alimenticios sensibles al oxígeno: frutos secos, pan y productos de panadería, pastas, pizzas, chocolates y bombones, marrón glacé, cerveza, zumos de fruta y bebidas refrescantes, productos lácteos, cárnicos y de la pesca y en algunos platos preparados.

En la actualidad se ha realizado una innovación de este tipo de dispositivos en el cual el proceso de oxidación tiene lugar a través de una reacción química iniciada por radicales libres generados a partir del oxígeno. Así, si en lugar de eliminar el oxígeno molecular se eliminan los radicales libres a medida que se producen, con lo que el proceso de oxidación no se produce. Aceites esenciales y componentes fenólicos se incorporan al envase con la finalidad de reaccionar con los radicales libres del oxígeno para eliminarlos del espacio superior del envase, ralentizar los procesos de oxidación e incrementar la vida comercial.

1.2 Absorbentes de etileno

La mayoría de las frutas y vegetales liberan gas etileno después de la recolección. El etileno es una fitohormona que inicia y acelera la maduración, produce ablandamiento y la degradación de las clorofilas conduciendo inevitablemente al deterioro de los alimentos.

Para evitar que esto suceda se utiliza permanganato potásico que oxida el etileno hasta dióxido de carbono y agua. El permanganato se dispone sobre sustratos adecuados que favorecen el proceso redox, como alúmina, arcillas, carbón activo... bien solos o acompañados de otras sustancias que actúan como catalizadores del proceso.



Figura 5 – Almohadilla absorbente de etileno KeepFresh

1.3 Absorbentes o reguladores de humedad

Algunos productos alimenticios requieren un control del agua, ya sea en estado líquido o vapor. La presencia de líquidos como agua, sangre u otros fluidos en productos cárnicos y pescados degenera la presentación de los mismos y aumenta el riesgo de deterioro del producto. Niveles elevados de agua en el interior del envase promueven el crecimiento de microorganismos, causa el ablandamiento de productos secos y crujientes como galletas, pastas y bizcochos y origina apelmazamiento y endurecimiento en leche en polvo o café liofilizado.

Adicionalmente los productos envasados con un nivel alto de humedad relativa en el espacio superior, son más propensos a sufrir las variaciones de temperatura durante el transporte o almacenamiento, lo que favorece la formación de condensados y nieblas.¹¹

La absorción de humedad se realiza en unos casos eliminando el exceso de agua líquida y en otros controlando el vapor de agua en el espacio superior del envase. Para ello se usan agentes altamente higroscópicos y deshidratantes como: fibras de celulosa, sales de poliacrilato, polipropilenglicol, carbohidratos, algunas sales minerales, gel de sílice, montorillonitas, tamices moleculares, óxido de calcio...



Figura 6 – Diferentes absorbentes de humedad de productos cárnicos.

En la actualidad existen múltiples soluciones de este tipo de sustancia activa para el mercado alimentario, siendo este uno de los métodos más habituales en el *packaging* de alimentos. Desde un punto de vista comercial se pueden clasificar en:

Absorbentes de agua líquida como almohadillas u hojas compuestas de dos o más capas de materiales poliméricos, normalmente microporosos, conteniendo agentes higroscópicos. Se utilizan para absorber líquidos de exudación, mejorar la presentación del producto al consumidor y evitar el crecimiento microbiano. En la figura 6 se puede ver un absorbente de este tipo en la parte superior.

Reguladores de la humedad relativa como saquitos o etiquetas conteniendo agentes deshidratantes. Un ejemplo en la solución UnitPak que se puede ver en la figura 6 en la parte inferior.

Es frecuente que este tipo de eliminadores de agua se combinen con otros sistemas activos para ofrecer soluciones combinadas altamente eficaces. Ejemplo de ello son las soluciones comerciales como Celcomb¹³ o Dri-Fresh Fresh Hold¹⁴ de la empresa Sirane.

Las almohadillas de Cellcomb absorben el exceso de líquidos y gradualmente reducen el dióxido de carbono del alimento envasado. Por su parte las almohadillas absorbentes de humedad de Sirane pueden incluir una o más figuras adicionales dependiendo de la aplicación alimentaria final. Es frecuente encontrar en su catálogo productos que incorporan antihongos y/o eliminadores de etileno.

¹³ <http://www.cellcomb.com/en/food-absorbers-2>

¹⁴ <https://www.sirane.com/es/product/dri-fresh-absorbent-pads/>

1.4 Otros sistemas de absorción

1.4.1 Absorbentes de dióxido de carbono

La sobrepresión que origina el dióxido de carbono que se libera después de tostar el café, por ejemplo, puede causar daños en el envase. Es práctica habitual usar saquitos con óxido de calcio y un agente higroscópico para retener como carbonato el CO₂ formado y eliminarlo del espacio superior del envase.

1.4.2 Absorbentes de otros componentes no deseados

Los aldehídos pueden ser eliminados selectivamente, desde el espacio superior del envase, utilizando polímeros absorbentes modificados con otros materiales. Las aminas formadas como consecuencia de procesos proteolíticos también pueden ser eliminadas utilizando ácidos orgánicos como cítrico y ascórbico, o mediante procesos de oxidación. No obstante, la eliminación de estas sustancias no está permitida cuando son indicadores del deterioro de un alimento, pues ocultarían y podrían inducir un riesgo en el consumidor.

El sabor amargo del limoneno, formado durante el proceso de pasteurización y almacenamiento de zumos de frutas, o de la naringinasa es eliminado con filmes que incorporan acetato de tricelulosa conteniendo enzimas específicos inmovilizados.¹¹

Una disminución del contenido en lactosa y colesterol en leche puede conseguirse durante el envasado inmovilizando en el envase β -galactosidasa y colesterol reductasa.¹¹

2 Agentes liberadores

La incorporación de sustancias activas se ha estudiado en los últimos diez años empleando para ello un importante número de soportes y desarrollos, pero principalmente se puede decir que todas ellas se basan en la liberación de una sustancia volátil o semi volátil, que difunde a través del envase pasando a la zona de espacio de cabeza donde incrementa su contenido en la atmósfera que está en contacto con el alimento.

2.1 Liberadores de etanol

Algunos *sachets* liberan etanol como agente antimicrobiano para extender la vida útil de productos horneados con alto contenido de humedad. Muchos documentos científicos evidencian el uso de etanol para prevenir el crecimiento de moho, hongos y bacterias. Se ha demostrado que el uso de envases activos liberadores de etanol al 95% aumenta significativamente la vida útil de los productos panificados (en al menos 10 días).

Comercialmente se utilizan en Japón y consisten en saquitos que contienen etanol absorbido o encapsulado sobre un soporte inerte, por ejemplo sílica, finamente dividido y con un grado de humedad adecuado, el sistema libera etanol al espacio de cabeza para ejercer su acción. En algunos casos se incorporan sustancias aromatizantes como vainilla para enmascarar el olor a alcohol. Se utilizan en productos de panadería, pastelería y alimentos secos o semisecos.

2.2 Liberadores de CO₂

La presencia de dióxido de carbono en el espacio de cabeza a concentraciones en el rango 10%-80% inhibe el crecimiento microbiano en los alimentos. Se pueden utilizar juntamente con absorbentes de oxígeno para mantener una atmósfera adecuada para la conservación de determinados productos.

Se han utilizado sistemas basados en carbonato de hierro (II) o mezclas de hidrógeno carbonato sódico y ácido ascórbico para aumentar la vida comercial de carnes frescas. En ambos casos la liberación se iniciaría al entrar en contacto el saquito con un pequeño contenido de agua que pueda liberar el alimento envasado. Este incremento de CO₂ debe de realizarse de una forma estudiada, ya que en ocasiones se ha observado como el mismo sistema tiene efecto antimicrobiano frente a ciertas cepas, mientras que, al inhibir los competidores, hay otras que ven acentuado su crecimiento.

2.3 Liberadores de ClO₂

El dióxido de cloro, que puede estar en fase gas, líquida o sólida, puede guardarse en saquitos, que nuevamente al entrar en contacto con la humedad generada por el alimento envasado provoca la liberación de este compuesto a fase gas incrementando de este modo su acción. Este dispositivo es comercializado por Bernard Technologies (USA).

2.4 Otros liberadores o emisores

2.4.1 Liberadores de aditivos antioxidantes

Para ralentizar los procesos de oxidación que afectan a la calidad de los alimentos se utilizan también sistemas que liberan agentes antioxidantes al alimento y/o al espacio de cabeza, donde ejercen su acción, generalmente como eliminadores de radicales libres, ralentizando así el proceso de oxidación. Se ha demostrado la efectividad de la utilización tanto de antioxidantes sintéticos como el Terbutilhidroquinona (TBHQ), Butil hidroxianisol (BHA) y Butil hidroxitolueno (BHT), como de antioxidantes naturales como la vitamina E y los extractos naturales ricos en compuestos fenólicos y/o terpénicos¹⁵

2.4.2 Liberadores de aromas, colorantes y otros ingredientes alimentarios

Son sistemas que están en rápido desarrollo, ya que el consumidor demanda mayor creatividad de la industria. La incorporación de aromas que potencien la deseabilidad del alimento en el material plástico se puede utilizar para mejorar el aroma propio del producto fresco y para realzar el aroma del alimento al abrir el envase.

En general el agente activo (sustancias químicas, extractos o componentes obtenidos de productos naturales, aditivos antioxidantes y antimicrobianos, aromas o ingredientes alimentarios) está integrado en el propio material de envase (plásticos, papel y cartón, etc.), desde donde se libera mediante difusión al alimento o al espacio de cabeza del envase. Controlando los parámetros que afectan al proceso de difusión se puede conseguir una liberación controlada del agente activo.

Un ejemplo de este tipo de sistemas activos es *EncapScent* de la empresa *ScentSational Technologies*. Esta tecnología “invisible” de recubrimiento permite la liberación de aromas encapsulados en alimentos y bebidas a través del envase.

La empresa ha patentado una serie de cápsulas de material polimérico que encierran en su interior los aromas. Estas microcápsulas pueden aplicarse en los procesos de fabricación de los envases y el resultado final es que los aromas se pueden transmitir tanto hacia el exterior del envase como hacia el interior, tal y como se puede ver en la figura 7.

¹⁵ Pereira de Abreu, D.A., Paseiro Losada, P., Maroto, J. y Cruz, J.M. (2010). Evaluation of the effectiveness of a new active packaging film containing natural antioxidants (from barley husks) that retard lipid damage in frozen Atlantic salmon (*Salmo salar* L.). *Food Research International*, 43, pp. 1277-1282.

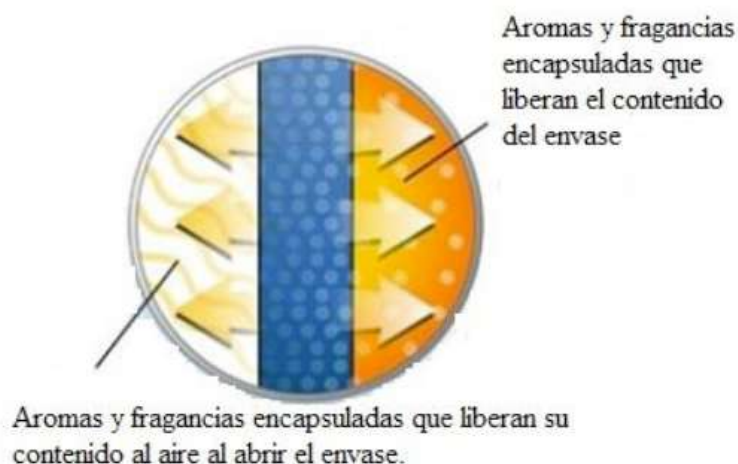


Figura 7 – Tecnología EncapScent de la empresa ScentSational Technologies. (Fuente: Dpto. Gestión de la I+D+i de Fundación aiTIIP)

3 Adaptadores

Dentro de los sistemas activos con agentes antimicrobianos también se incluyen aquellos que, en principio, no están destinados a ser liberados al contenido del envase, por ejemplo algunos sistemas que contienen iones plata y que impiden el crecimiento microbiano en la interfase plástico-alimento.

Este tipo de sustancias suele ir vehiculizado directamente sobre el propio envase del alimento o sobre el *film* que lo recubre. En la actualidad podemos encontrar diferentes sistemas:

3.1 Agentes activos dispersos en el envase

Estos sistemas se suelen preparar mediante la adición del compuesto de interés durante del proceso de extrusión o coextrusión. Esto conlleva que las altas temperaturas que se alcanzan durante el procesado pueden generar una pérdida o degradación del compuesto a incorporar siendo éste el principal factor a tener en cuenta. Actualmente casi no hay materiales comerciales basados en estas posibilidades y no es porque no se hayan estudiado lo suficiente, ya que existe un amplio número de referencias bibliográficas con diferentes compuestos y aplicaciones, pero la falta de una regulación clara (principalmente europea y americana), provoca la falta de interés comercial de muchas empresas que no se ven con ánimos de emprender un camino, que posteriormente se puede ver truncado por un impedimento legal. En la siguiente tabla¹⁶ se pueden observar algunas de las publicaciones existentes sobre el tema.

Entre las sustancias incorporadas directamente a la matriz polimérica se pueden reseñar bactericidas, aceites esenciales, enzimas, conservantes y otros aditivos alimentarios.

¹⁶ Coma, V. (2008). Bioactive packaging technologies for extended shelf life of meat based products. Meat Science 78, 90-113.

Active component	Polymer carrier	Example of tested substrate Target strain
<i>Bacteriocin</i>		
Nisin	Cellulose films, PE PE HPMC	Ham Beef carcass tissue Culture media – <i>Listeria monocytogenes</i>
Lacticin	Cellulose film, PE	Ham
Pediocin	Cellulose	Cooked meats
<i>Enzymes</i>		
Glucose oxidase	Alginate	Fish
<i>Bioactive polymer</i>		
Chitosan	Chitosan	Cooked ham
Chitosan	Chitosan	Culture media – <i>Listeria monocytogenes</i>
<i>Organic acids</i>		
Lactic acid	Alginate	Beef muscle
Propionic acid	Chitosan	Cooked ham
<i>Others</i>		
Tocopherol	LDPE	Beef
Triclosan	Plastic matrix	Food borne pathogenic bacteria and bacteria associated with meat surface

Tabla 1 – Compuestos bioactivos incorporados directamente en el envase para su potencial aplicación en la preservación de carnes.

3.2 Agentes activos impregnados sobre la superficie del material

Tal y como se dijo en el apartado anterior, para incorporar los aditivos de interés en el interior de la matriz polimérica es necesario someter a estos a una etapa de procesado, que casi siempre involucra altas temperaturas (alrededor de los 200°C). Cuando se trabaja con sustancias lábiles térmicamente en ocasiones se opta por impregnar la superficie polimérica con éstas como si se tratase de un recubrimiento. Esto presenta la ventaja de incorporar el aditivo de una forma controlada sin que éste se vea sometido, tal y como se ha indicado a etapas de alta temperatura o esfuerzos de cizalla.

En este “recubrimiento” se pueden incorporar distintos aditivos con diferentes finalidades, por ejemplo un antioxidante al tiempo que un antimicrobiano, etc., y como es incorporado en

la etapa final del procesado del material permite que el diseño de la formulación sea a medida para las necesidades del cliente final, en función del alimento que ese envase vaya a contener.

El fundamento de funcionamiento se basa, bien en que los aditivos incorporados en el recubrimiento presenten un cierto carácter semivolátil, por lo que irán pasando lentamente a fase gas, incorporándose al espacio de cabeza del envase y de ahí por adsorción al alimento; o bien cuando los compuestos activos no tengan carácter volátil, mediante migración directa desde el recubrimiento al alimento, siendo necesario en este caso que haya un contacto físico entre éste y la zona del envase a la que se le ha incorporado el recubrimiento, por ejemplo en alimentos envasados con jugo o salsa, donde esta fase líquida facilitará la migración del aditivo desde el envase y por difusión pasará hacia el alimento. Este aspecto es fundamental ya que los distintos procesos físicos que marcan la cinética del proceso van a establecer la eficacia del proceso, ya que la volatilización, paso a fase gas en espacio de cabeza y adsorción es un proceso más lento y a largo plazo, que la migración a un líquido y posterior difusión al alimento, por lo que se deberá emplear un sistema u otro en función del tiempo necesario de envasado del alimento.

Un caso particular de esta aplicación es cuando el principio activo impregna un polímero, que posteriormente es rociado sobre el alimento, ya que en este caso hablamos de películas poliméricas comestibles. En este caso la selección de agentes activos es más limitada, así como el de las matrices poliméricas a emplear, ya que finalmente el usuario consumirá ambas tal y como si de aditivos alimentarios se tratase. Aún así se están aplicando ya actualmente ciertos recubrimientos basados en polímeros con base pectina, alginato, agar y principalmente derivados de la celulosa tal y como la hidroxipropil metil celulosa (HPMC), a la que se incorporan agentes antimicrobianos como la nisina o algunos aceites esenciales como extractos de orégano pimiento u otros¹⁷

En este caso es imprescindible un control muy preciso de la aditivación, ya que el consumidor va a ingerir todo el aditivo (bien aún en el envase, bien ya migrado al alimento), la cesión va a ser muy rápida porque el contacto aditivo – polímero – alimento es muy directo, por lo que la acción va a ser muy efectiva, pero nos encontramos con el problema de que esa acción va a suceder desde el mismo instante en que se produzca la impregnación del alimento, por lo que la mayor cantidad de agente preservante va a empezar a realizar su actividad en el primer día, cuando en ese momento el alimento seguramente no necesite todavía la acción de ese agente activo.

3.3 Polímeros que presentan algún tipo de bioactividad intrínseca

En este apartado podemos destacar determinadas macromoléculas, que al tiempo que poseen la capacidad de formar polímeros, también tienen algún tipo de bioactividad intrínseca, por lo que serán activas por sí mismas sin la necesidad de la incorporación de aditivos, lo que no quita la posibilidad de incorporarlos, para conseguir efectos sinérgicos, potenciar la bioactividad intrínseca o conseguir otro tipo de acciones en paralelo.

Entre éstas macromoléculas destaca por encima de todas el quitosano, que presenta actividad antifúngica y antibacteriana (especialmente frente a gram positivas). El quitosano está reconocido por la FDA americana como GRAS (generalmente reconocido como seguro) desde el año 2001, así de este modo su uso está libre de la mayoría de las restricciones legales tanto en Estados Unidos como en Europa. Al tiempo de los usos clásicos en los que se emplea este material, tal y como se ha comentado se han realizado estudios en los que

¹⁷ Oussalah M. y otros (2007). Inhibitory effects of selected plant essential oils on the growth of four pathogenic bacteria: E. coli O157:H7, Salmonella Typhimurium, Staphylococcus aureus and Listeria monocytogenes. Food Control 16, 414-420.

esa actividad intrínseca se potencia con la adición de otros compuestos que mejoran esta actividad con la incorporación al material de un aminopolisacárido sobre nanoarcillas, consiguiendo de este modo un efecto sinérgico.

3.4 Macromoléculas activas ligadas químicamente a la superficie

En contraste con aquellos polímeros que presentan algún tipo de actividad de forma natural, también es posible conseguir materiales que presenten bioactividad mediante la modificación química de su composición superficial.

Sin resultar fácil, se puede conseguir que un agente bioactivo se enlace a la superficie del envase, para ello es necesaria una estructura molecular suficientemente larga como para poder estar ligada por una zona a la matriz polimérica y dejar libres sus grupos funcionales y conseguir de este modo mantener su actividad frente al objetivo que se pretenda conseguir.

Así algunos autores¹⁸ inmovilizan péptidos con características antimicrobianas en films Scannell *et. al.*¹⁹ también estudió la acción de distintas bacteriocinas incorporadas a polietileno y poliamidas, consiguiendo que estas matrices poliméricas mantuviesen su actividad durante períodos de incluso tres meses de largo.

Para facilitar la incorporación del principio activo a la matriz polimérica en algunas ocasiones se ha estudiado el posible empleo de agentes ligantes como pueden ser perlas de alginato, donde la sustancia activa se enlaza al alginato y éste a su vez al polímero, facilitando una unión que sería casi imposible de otro modo. También son usadas otras moléculas como glicerol, polietilenglicol, etc., presentando cada una de ellas ventajas e inconvenientes en función de la matriz polimérica, la molécula a enlazar, etc.²⁰.

¹⁸ Millette M. y otros (2007). Inhibition of *Staphylococcus aureus* on beef by nisin containing modified alginate films and beads. *Food Control* 18, 878-884.

¹⁹ Scannell A. *et al.* (2000). Development of bioactive food packaging materials using immobilised bacteriocins lacticin 3147 and Nisaplin. *International Journal of Food Microbiology* 60, 241-249.

²⁰ Lee J.W. y otros (2008). Characterization of proteína coated polypropylene Films as novel composite structure for active food packaging applications. *Journal of Food Engineering* 86, 484-493.

ENVASES INTELIGENTES: Estado del arte

Los envases inteligentes tienen como objetivo monitorear ciertos aspectos del producto que contienen y reportar esta información, que puede ser sobre el entorno del envase o directamente sobre la calidad del producto contenido, al consumidor. Para medir la calidad debe existir contacto directo entre el producto y el envase o entre el envase y el espacio libre. A fin de cuentas, el envase inteligente debe ayudar al consumidor en la decisión de compra, argumentada en la vida útil del producto, la calidad y la seguridad en el consumo, así como advertir de posibles problemas.

En términos generales, los principales elementos tecnológicos utilizados en los envases inteligentes son: indicadores, sensores y soporte de datos. Mientras que los primeros proporcionan un método para el análisis de la calidad higiénica y organoléptica de una muestra sin requerir la apertura del envase, el soporte de datos está más relacionados con la gestión de la logística a lo largo de la cadena de valor.

1 Indicadores

Hay toda una variedad de sistemas que pertenecen a este grupo: indicadores tiempo-temperatura, indicadores de estanqueidad o de integridad del envase, indicadores de frescura e indicadores de crecimiento microbiano.

Los principales sistemas están patentados, pero solo un número limitado ha sido comercializado porque se necesitan unos requerimientos muy estrictos. La mayoría de estos indicadores deben ser fácilmente activables, exhibir un cambio o mostrar una indicación que sea fácilmente medible (cambio de color). Los cambios dependientes del tiempo y de la temperatura de exposición deben ser reproducibles e idealmente corresponderse o correlacionarse fácilmente con la pérdida de calidad o deterioro del producto alimenticio.

1.1 Indicadores tiempo-temperatura

Son pequeños dispositivos que muestran fácilmente cambios medibles, irreversibles y reproducibles dependientes del tiempo y/o de la temperatura.

La idea básica que subyace detrás de estos indicadores es que la calidad del alimento se deteriora tanto más rápidamente cuanto más alta es la temperatura de exposición, debido a que se aceleran las reacciones químicas, bioquímicas o el crecimiento microbiano.

1.1.1 Indicadores integrados tiempo-temperatura (ITT)

Dan una respuesta continua, dependiente de la temperatura, a través de la historia del producto. Integran en una sola medida, la historia completa del tiempo-temperatura a la que fue expuesto el alimento.

Se usan para indicar una temperatura promedio durante la distribución y posiblemente pueden estar correlacionados con las reacciones continuas, dependientes de la temperatura, que llevan a una pérdida en la calidad del producto. Se basan en el avance de un frente de color a través de una escala graduada. Algunos comienzan a funcionar una vez activados, otros se activan al llegar a una cierta temperatura. Cuanto mayor sea la temperatura a la que se expone, más rápido es el avance del color. Este mecanismo parece ser el más promisorio ya que provee información cuantitativa y acumula los efectos de repetidas exposiciones a temperaturas variables superiores a las deseadas

Los principales mecanismos de acción incluyen reacciones químicas o enzimáticas o procesos de difusión, cuyas cinéticas dependen del tiempo y de la temperatura. Algunos sistemas se activan al disponerlos sobre el producto alimenticio a la temperatura de trabajo (hasta ese momento se almacenan ultracongelados), otros se activan por presión (comunicando los compartimentos en los que se encuentran las sustancias reactivas).

Los ITT actualmente disponibles en el mercado tienen mecanismos de funcionamiento basados principalmente en cambio físico o reacción química como polimerización, fusión o reacción ácida, generalmente expresada a través de una respuesta visible en forma de deformación mecánica, desarrollo de color o movimiento de color. También existen indicadores enzimáticos, sensibles al cambio en la actividad biológica de microorganismos, esporas o enzimas.²¹

Normalmente estos ITT están hechos de pequeñas etiquetas autoadhesivas adheridas a contenedores o paquetes individuales, para que sean claramente visibles e interpretables para el consumidor.²²

Hoy en día el mercado está casi en su totalidad copado por tres sistemas:

1.1.1.1 3M – Monitor Mark

Este indicador está basado en la difusión de un éster de ácido graso, teñido de azul, a través de una mecha porosa hecha de un papel secante de alta calidad. La respuesta medible es la distancia de corrida del frente de difusión de la tinta. Antes de usar, la mezcla tinta/éster se encuentra separada de la mecha por un film. Para activarlo se debe retirar el film y la difusión comienza si la temperatura se encuentra por encima del punto de fusión del ácido graso. El rango de temperaturas en el que trabaja es de -17 a 48 °C y el tiempo de vencimiento es de un año. El rango de temperatura y su vida útil depende del tipo de éster y su concentración original. Gracias a esta particularidad, el mismo puede ser utilizado como ITTC con ácido graso de punto de fusión igual a la temperatura crítica, o como ITT si el punto de fusión es menor al rango de temperaturas en las que el alimento se almacena. Esta misma compañía lanzó dos modelos sucesores denominados “*Monitor Mark Temperature Monitor*” y el “*Freshness Check*”, basados en la difusión de polímeros. Un material viscoelástico migra en una matriz porosa difusiva, que refleja la luz a una velocidad dependiente de la temperatura. Esto causa un cambio progresivo en la transmisividad de la luz de la matriz porosa y provoca un cambio visual. La velocidad de respuesta y la temperatura dependen de la concentración del polímero y su temperatura de transición vítrea. La primera aplicación que encontró fue el monitoreo de cargamentos de vacunas refrigeradas.²³

La figura 8 (izquierda) recoge un esquema del indicador de 3M “Monitor Mark” donde se puede apreciar la banda de activación y el indicador antes y después de la exposición a temperaturas por encima de los límites para el mismo. En esa misma figura en el lado derecho se observa una foto del mismo antes de su activación y otra que muestra el avance de la tinta luego de su exposición a temperaturas elevadas.

²¹ Drago E, Campardelli R, Pettinato M, Perego P. Innovations in Smart Packaging Concepts for Food: An Extensive Review. *Foods*. 2020 Nov 7;9(11):1628. doi: 10.3390/foods9111628. PMID: 33171881; PMCID: PMC7695158

²² Müller, P., & Schmid, M. (2019). Intelligent Packaging in the Food Sector: A Brief Overview. *Foods* (Basel, Switzerland), 8(1), 16. <https://doi.org/10.3390/foods8010016>

²³ Taoukis, P. (2001) Modelling the use of time-temperature indicators in distribution and stock rotation. En TIJSKENS, L., HERTOOG, M. y NICOLAÏ, B, et al. *Food process modelling*. 1a. ed. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd, 2001. p. 402-431. ISBN 1 85573 565 2.

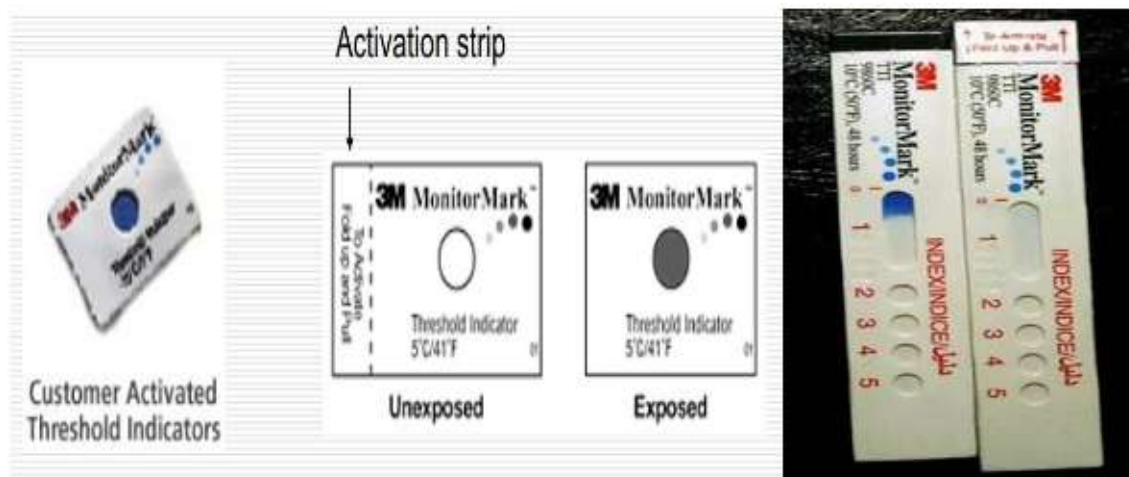


Figura 8 - Indicador Monitor Mark antes y después de ser expuesto a altas temperaturas.

1.1.1.2 VITSAB

Es un indicador enzimático, sucesor del modelo “I-Point”. Está basado en el cambio de color por disminución del pH, debido a la hidrólisis enzimática (controlada) de un lípido. Antes de su activación, la lipasa y el lípido están separados en distintos compartimentos. Uno de ellos tiene una ventana para evidenciar el cambio de color. Cuando se activa, se rompe la barrera y se mezclan. El pH desciende y cambia el color mediante un indicador de pH. Se puede activar manualmente o mecánicamente.

Uno de los compartimentos contiene una solución acuosa de lipasa, mientras que el segundo contiene un lípido absorbido en un carrier pulverizado de PVC y suspendido en una fase acuosa y una mezcla de indicadores de pH. Algunos compuestos utilizados son tricaprionato de glicerina, tripelargonin, tributirina y mezclas de ésteres de alcoholes polivalentes y ácidos orgánicos. Por ejemplo, la rotura de tricaproína da como resultado ácido caproico, con la correspondiente disminución en el pH del medio.²³



Figura 9 – Ejemplo comercial del indicador Vitsab utilizado en el mercado internacional

1.1.1.3 Lifelines Fresh-Scan y Fresh-Check Systems

Este indicador está basado en el estado de polimerización de un monómero de acetileno finamente cubierto e incoloro, que vira a un color altamente opaco producto de un cambio en la refractancia del material. Los indicadores están activos desde su producción y se deben almacenar en freezer antes de su uso.

Consiste en una reacción de polimerización en estado sólido, basado en la propiedad de polimerizarse de los cristales de diacetilenodisustituidos ($R-C=C-C=C-R$), a través de un entramado controlado de una reacción de estado sólido vía adición 1-4, resultando en un polímero altamente coloreado (figura 10). Durante la polimerización, la estructura del cristal del monómero es retenida y los cristales del polímero permanecen alineados en una cadena de una dimensión en sus propiedades ópticas. La respuesta resulta en una disminución en la refractancia.²³

El "Freshness Monitor" consiste en una pieza ortogonal de papel laminado. En su cara frontal presenta una banda con una fina cubierta o capa de monómero de diacetileno incoloro y dos códigos de barra (uno para el producto y otro para identificar el modelo del indicador).

La versión "Fresh-Check" para el consumidor final, es redondeada y el color del centro activo del ITT es comparado con el color de un anillo de referencia que lo rodea. El laminado tiene un color rojo o amarillo para que el cambio se perciba de transparente a negro.

En la figura 10 se esquematiza la evolución gradual del indicador "Fresh-Check", desde su aspecto cuando el producto se encuentra fresco hasta el aspecto del indicador cuando ya no se puede garantizar la frescura del alimento. De izquierda a derecha se puede observar dicha evolución. Las primeras dos figuras corresponden a un producto que todavía conserva su frescura. La tercera figura corresponde a un producto en el que todavía se puede garantizar su frescura pero que se debe consumir inmediatamente, mientras que la última figura (cuando el centro es más oscuro que el anillo exterior) muestra cómo se vería un indicador de este tipo cuando ya no se puede garantizar la frescura del producto que monitorea.

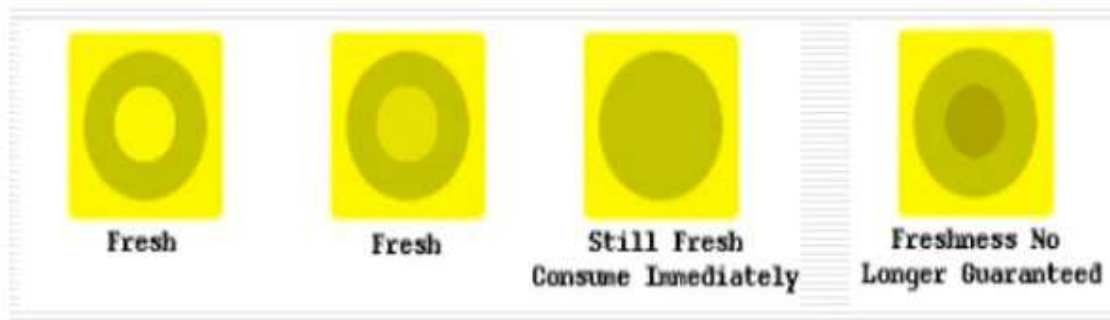


Figura 10 - Evolución del cambio en el indicador en función de la temperatura, desde un producto a fresco hasta uno donde no se puede garantizar su frescura.



Figura 11 – Implementación comercial del Fesh-Check ITT..

En esta misma línea operativa está el indicador CoolVu desarrollado en Freshpoint-Suiza, que incluye una etiqueta metálica y otra transparente. La etiqueta se compone de un material de grabado y está diseñada para proporcionar un cambio visual de "uso"/"no uso" para informar a los clientes de los cambios en la calidad del producto.

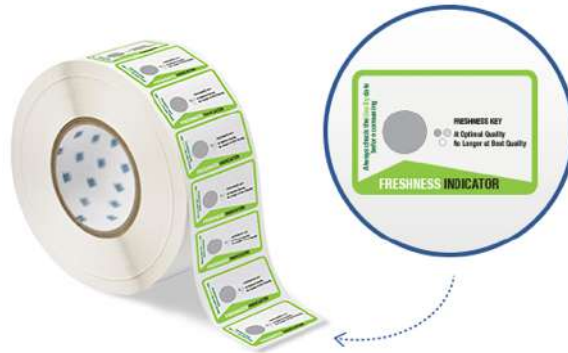


Figura 12 – Indicador CoolVu de la empresa FreshPoint..

1.1.2 Indicadores de temperatura crítica (ITC)

Muestran la exposición por encima o debajo de una cierta temperatura de referencia. No buscan mostrar la historia de la exposición por encima de la temperatura crítica. Solo indican el hecho de que el producto fue expuesto a una temperatura no deseable por el tiempo suficiente para causar un cambio crítico en la seguridad o calidad del mismo. Sirven por ejemplo para resaltar el cambio irreversible que se produce en la textura de un alimento cuando hay un cambio de fase (congelamiento o descongelamiento), como sucede en el pescado fresco. O pueden evidenciar la desnaturalización de alguna proteína importante al verse expuesto a una temperatura superior a la deseada o el crecimiento de algún microorganismo patógeno. En general, evidencian su respuesta a través de un cambio de color cuando se alcanza una determinada temperatura previamente seleccionada.

En otros casos sirven para indicar la temperatura óptima de consumo del producto. Este es el caso del sistema Punto Glacial que incorporan varias marcas de cerveza.



Figura 12 – Indicador ITC Punto Glacial incorporado en las etiquetas de diversas marcas de cerveza.

1.1.3 Integradores tiempo-temperatura crítica (ITTC)

Muestran una respuesta que refleja la exposición acumulativa del tiempo-temperatura por encima de una temperatura crítica de referencia. Se puede traducir en el equivalente tiempo de exposición a la temperatura crítica. Sirven para evidenciar la rotura de la cadena de frío y productos en los que las reacciones, importantes para la calidad e inocuidad, se inician o suceden a velocidades medibles por encima de una temperatura crítica. Por ejemplo, el crecimiento de un microorganismo o actividad enzimática que se encuentran inhibidas por debajo de una temperatura crítica. Comienzan a reaccionar en cuanto se activan y muestran un cambio gradual a través de su vida operativa, llegando a su punto final mediante una combinación previamente seleccionada de tiempo y temperatura a la que debe ser expuesto.

1.2 Indicadores de estanqueidad

La conservación en atmósfera modificada (MAP) es una de las tecnologías de envasado activo más populares. La composición atmosférica del envase influye en el crecimiento de los microorganismos, por lo que su monitorización está directamente relacionada con el estado microbiológico del alimento.

Los indicadores de estanqueidad monitorizan alteraciones no deseadas en la atmósfera interior de productos envasados al vacío o en MAP, por ejemplo la entrada de aire o fuga de gases debidas a perforaciones o soldaduras defectuosas, eliminación insuficiente del aire durante el proceso de vacío o la acción de los absorbentes de oxígeno. Una composición inadecuada de la atmósfera interior del producto alimenticio envasado afecta a la calidad y seguridad del mismo.

La mayoría de estos indicadores asumen cambios de color como resultado de una reacción química o enzimática. Para ello se pueden utilizar indicadores redox como el azul de metileno.

El estudio de Mills A., et al., 2011²⁴, por ejemplo, llevó a la creación de una película utilizada como indicador de la frescura, a través de la detección de oxígeno, de un alimento envasado en MAP, como la carne fresca. Los resultados obtenidos fueron prometedores, pero el uso de un espectrofotómetro hace que no sea utilizable por el consumidor.

Insignia Technologies ha desarrollado pigmentos especializados como indicadores en atmósfera modificada con dióxido de carbono²⁵. Estos pigmentos pueden utilizarse en envases de alimentos almacenados en MAP para controlar su deterioro y está especialmente indicado para alimentos como: fiambres y carnes cocidas, queso, ensaladas embolsadas, carne cruda y pan.

²⁴ Mills, A., Lawrie, K., Bardin, J., Apedaile, A., Skinner, G. A., O'Rourke, C. An O2 smart plastic film for packaging. Analyst 2012, 137(1), 106-112.

²⁵ <https://www.insigniatechnologies.com/>



Figura 13 - Insignia After Opening Freshness Timer para MAP

El indicador diseñado por Insignia Technologies, denominado "After Opening Freshness Label", es inicialmente de color beige cuando está contenido en una atmósfera modificada que contiene CO₂ (MAP), y comienza a cambiar su color (a púrpura) una vez que el paquete ha sido abierto y el CO₂ ha sido liberado.

La empresa dispone también de otra solución en este caso orientada derivados lácteos y salsas que permite controlar el nivel de "frescura" de este tipo de alimentos una vez son abiertos.



Figura 14 - Insignia After Opening Freshness Timer para salsas y derivados lácteos

Otro ejemplo de indicador de gas comercial es el de IMPAK Corporation, llamado Tell-TabTM que es un indicador de oxígeno²⁶. Este indicador se conserva en un lugar fresco, oscuro y sin oxígeno. Cuando se expone al oxígeno, pasa de su color rosa original a azul o púrpura y, a medida que se reduce el nivel de oxígeno, se produce la reversibilidad del color. Los cambios de color pueden detectarse a simple vista. Este indicador debe colocarse en condiciones anaeróbicas, por lo que puede ser útil como indicador en un envase atmosférico como el MAP pero no resulta directamente correlativo al deterioro del alimento.

Recientemente Simone Grasso et. al²⁷ describieron un indicador óptico para CO₂, consistente en un gel de agarosa que contiene antocianinas, cambia de color como consecuencia del deterioro del alimento envasado, ya que el gas producido por los

²⁶ <https://www.sorbentsystems.com/tell-tab.html>

²⁷ S. Grasso, A. Zompanti, M. Santonico, A. Sabatinni. Optical CO₂ detectors for smart packaging of food in modified atmosphere. 2020 IEEE, 334-339

microorganismos modifica el pH del alimento que, en contacto con el gel, induce un cambio en la estructura de las antocianinas presentes en él.

El cambio de color se mide con un transductor óptico para obtener información no sólo cualitativa sino también cuantitativa sobre la variación de CO₂ en el envase del alimento. Los sensores se calibraron con los porcentajes de dióxido de carbono habitualmente utilizados en las atmósferas modificadas de los alimentos, como los embutidos, lo que los hace, por tanto, utilizables como envases inteligentes capaces de evaluar su estado de deterioro.

Una de las ventajas de esta propuesta es el uso de un transductor óptico frente a otro tipo de transductores alternativos (por ejemplo, conductivos, capacitivos, de microbalanza de cuarzo). Para estos últimos, la interfaz electrónica necesaria debería colocarse dentro del envase y existe el riesgo que los componentes electrónicos no sean compatibles con los alimentos. Además y, por lo general, la señal de este tipo de sensores es muy baja y se requiere una etapa de amplificación. Por otra parte, este enfoque, basado en una alta sensibilidad electrónica, requiere una detección automática del sistema que limita el uso de los sensores como sensores inteligentes.

La ventaja operativa del uso de transductores ópticos reside en que a través de una calibración adecuada es posible insertarlos directamente en el envase para obtener información sobre el estado de conservación de los alimentos. Estas tecnologías también pueden asociarse a detectores ópticos (por ejemplo, cámaras de teléfonos inteligentes) para el almacenamiento y el tratamiento de datos en comparación con una base de datos adecuada.

1.3 Indicadores de humedad

Son etiquetas que indican variaciones en la humedad mediante un cambio de color. Estos indicadores pueden contener cloruro de cobalto, que reacciona con la humedad virando de azul a rosa cuando ésta aumenta, o pueden estar compuestos por cloruro de cobre, que vira de amarillo a verde.



Figura 15 – Indicador de humedad de la empresa Dryndry

1.4 Indicadores de frescura (FFI)

Dan una indicación acerca de algún parámetro de calidad del producto envasado, de la pérdida de frescura o del deterioro del producto alimenticio, tanto químico como bacteriológico.

En los alimentos envasados pueden producirse varios cambios como resultado del metabolismo o del crecimiento microbiano a lo largo del tiempo. Por ejemplo, los cambios en la evolución de los gases o la acumulación microbiana pueden utilizarse para obtener información sobre el estado de los alimentos, por ejemplo, su frescura o degradación. Los sensores (indicadores) que pueden medir estos cambios podrían proporcionar una estimación general de la calidad de los alimentos. Algunos ejemplos son los indicadores de pH "en el envase" que cambian de color cuando el alimento se degrada como resultado de los cambios de pH asociados a la liberación de aminas volátiles generadas durante el deterioro de la carne o el pescado^{28 29}. En esta sección se describen varios indicadores de frescura desarrollados y disponibles en el mercado para diferentes tipos de alimentos, como el pescado, la carne y las aves de corral, los cereales, las frutas y las verduras.

1.4.1 Pescado, carne y aves de corral

Cuando la carne, el pescado o las aves de corral sufren una degradación, se pueden encontrar diferentes indicadores de deterioro que indican la descomposición de los lípidos, la descomposición de las proteínas y la descomposición del trifosfato de adenosina (ATP). La velocidad de degradación depende del tipo de producto, la temperatura de almacenamiento, los hábitos de alimentación y los métodos de recolección. Los métodos tradicionales para evaluar la frescura se basan en los sentidos humanos; aunque son esenciales, no proporcionan datos cuantitativos de los alimentos estropeados. Los métodos que pueden medir cuantitativamente los marcadores de degradación mediante reacciones químicas o biológicas pueden proporcionar los medios para evaluar con mayor precisión el estado y la calidad de los alimentos.

En los productos pesqueros, por ejemplo, uno de los principales indicadores de frescura es la hipoxantina, que se produce por la degradación metabólica del ATP. Karube et al.³⁰ desarrollaron una ecuación para la evaluación de la frescura del pescado basada en el contenido de inosina 5-fosfato, inosina e hipoxantina. Se han desarrollado varios biosensores enzimáticos con detección colorimétrica³¹ o electroquímica para cuantificar el nivel de hipoxantina³² utilizando la enzima xantina oxidasa para el bio-reconocimiento de la hipoxantina o la xantina. Se informó de un biosensor electroquímico preparado mediante la inmovilización de la xantina oxidasa en un electrodo de pasta de carbono modificado con nanopartículas de oro y se probó en muestras de pollo y carne, con un límite de detección de $2,2 \times 10^{-7}$ M de hipoxantina³³. Para desarrollar el sensor, se inmovilizó la xantina oxidasa

²⁸ Kuswandi B., Restyana A., Abdullah A., Heng L.Y., Ahmad M. (2012) A novel colorimetric food package label for fish spoilage based on polyaniline film. *Food Control*. 2012;25:184–189. doi: 10.1016/j.foodcont.2011.10.008.

²⁹ Kuswandi B., Nurfawaidi A. On-package dual sensors label based on pH indicators for real-time monitoring of beef. *Food Control*. 2017;82:91–100. doi: 10.1016/j.foodcont.2017.06.028.

³⁰ Karube I., Matsuoka H., Suzuki S., Watanabe E., Toyama K. (1984) Determination of fish freshness with an enzyme sensor system. *J. Agric. Food Chem.* 1984;32:314–319. doi: 10.1021/jf00122a034.

³¹ Chen Z., Lin Y., Ma X., Guo L., Qiu B., Chen G., Lin Z. (2017) Multicolor biosensor for fish freshness assessment with the naked eye. *Sens. Actuators B Chem.* 2017;252:201–208. doi: 10.1016/j.snb.2017.06.007

³² Lawal A.T., Adeleju S.B. (2012) Progress and recent advances in fabrication and utilization of hypoxanthine biosensors for meat and fish quality assessment: A review. *Talanta*. 2012;100:217–228. doi: 10.1016/j.talanta.2012.07.085.

³³ Agüí L., Manso J., Yáñez-Sedeño P., Pingarrón J.M. (2016) Amperometric biosensor for hypoxanthine based on immobilized xanthine oxidase on nanocrystal gold-carbon paste electrodes. *Sens. Actuators B Chem.* 2006;113:272–280. doi: 10.1016/j.snb.2005.03.001.

(XOD) mediante reticulación con glutaraldehído y albúmina de suero bovino (BSA) en diferentes tipos de electrodos: electrodos de pasta de carbono y discos de oro sobre oro electrodepositados. La mayor sensibilidad se obtuvo en el caso de la inmovilización del XOD en un electrodo de pasta de carbono modificado con nanopartículas de oro (AuNPs). El sensor se ensayó a potenciales de operación entre 0,00 y 0,6 V y mostró la posibilidad de trabajar a 0,00 V, lo que permite eliminar compuestos interferentes como el ácido ascórbico. La detección de hipoxantina mediante XOD implica los siguientes pasos en los que la hipoxantina se oxida primero a xantina y luego a ácido úrico.

Yan et al.³⁴ desarrollaron un sensor colorimétrico para la detección de xantina utilizando un nanoclúster de cobre con actividad similar a la peroxidasa. El uso de nanoclusters de cobre demostró mejorar la oxidación del colorante 3,3',5,5'-tetrametilbencidina (TMB) en presencia de H₂O formado a partir de la oxidación de la xantina. El sensor exhibió un límite de detección de $3,8 \times 10^{-7}$ M, y un rango lineal de $5,0 \times 10^{-7}$ a $1,0 \times 10^{-4}$

M. Chen et al.³¹ desarrollaron un sensor multicolor para la detección de hipoxantina mediante el uso de nanorods de oro (GNRs). El H₂O₂ producido a partir de la oxidación de la hipoxantina por XOD sufre una reacción de Fenton para producir radicales hidroxilo en presencia de Fe²⁺. En presencia de los radicales hidroxilo, los GNRs se graban formando un vívido cambio de color. Se generaron diferentes colores, como el marrón rojizo, el gris, el verde, el azul, el púrpura, el rosa y el amarillo, dependiendo de la concentración de hipoxantina en el rango de 0-1.13 mM. El sensor mostró la capacidad de evaluar semicuantitativamente los niveles de hipoxantina en el extracto de pescado a simple vista.

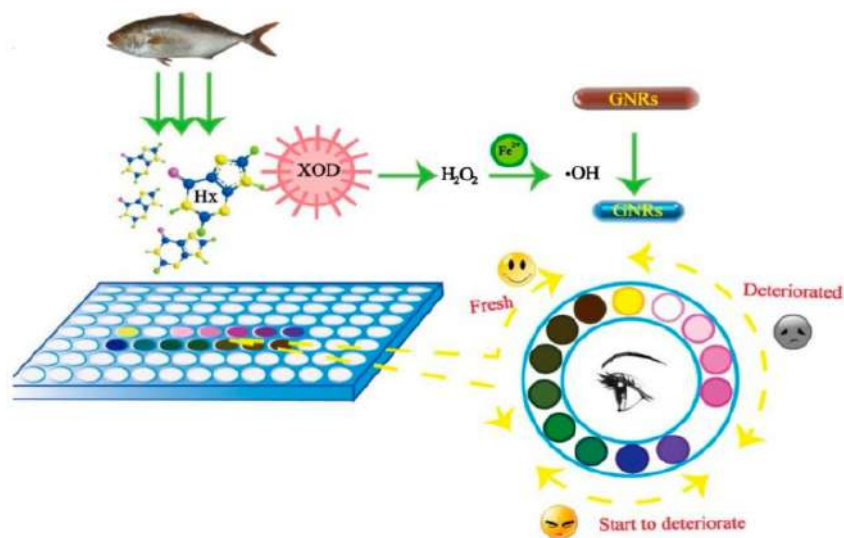


Figura 16 – Ejemplo de sensor de frescura colorimétrico para el pescado mediante la detección de hipoxantina (Fuente: Chen Z. et al.³¹)

Otros biomarcadores para la identificación de la degradación del pescado son las aminas biógenas como la putrescina, la cadaverina, la histamina, la tiramina, la espermidina, la espermina y la triptamina que se acumulan como resultado de la descarboxilación microbiana de los aminoácidos. Los sistemas de medición más comunes para la detección de aminas biógenas son los basados en el uso de la enzima diaminoxidasa (DAO), que cataliza la oxidación de las aminas biógenas a su correspondiente aldehído, peróxido de hidrógeno y amoníaco. Esto puede detectarse por medios colorimétricos o electroquímicos.

³⁴ Yan Z., Niu Q., Mou M., Wu Y., Liu X., Liao S. (2017) A novel colorimetric method based on copper nanoclusters with intrinsic peroxidase-like for detecting xanthine in serum samples. J. Nanopart. Res. 2017;19:235. doi: 10.1007/s11051-017-3904-9.

En la literatura científica existen trabajos que demostraron biosensores enzimáticos para aminas biógenas para el análisis de la degradación del queso y las anchoas.³⁵ La enzima DAO fue inmovilizada en electrodos de Pt o Au y atrapada entre capas de polipirrol (PPY) y poli-orto-fenilendiamina (PPD) electrosintetizadas. El sensor mostró una alta sensibilidad, con un límite de detección (LOD) en el rango de 6-12 μM de histamina, putrescina y cadaverina y una estabilidad de unas tres semanas con un 87% de retención de la sensibilidad inicial. El sensor mostró potencial como herramienta de cribado para la presencia de aminas biógenas.

El óxido de trimetilamina es otro marcador que puede utilizarse para evaluar la descomposición del pescado. El óxido de trimetilamina se degrada a trimetilamina aumentando el olor a pescado³⁶. Se ha desarrollado un sistema colorimétrico para la detección del óxido de trimetilamina utilizando tintes indicadores de pH inmovilizados en micropartículas de celulosa que cambian de color de verde a rojo cuando el alimento se estropea³⁷. Las partículas se incrustaron en silicona de uso alimentario y se integraron de forma segura en los envases de los alimentos. El sistema no mostró lixiviación y las pruebas de citotoxicidad confirmaron la compatibilidad.

En otros estudios, se cuantificó el nitrógeno básico volátil total (TVB-N) mediante un sensor de gas semiconductor orgánico con un sensor de electrodo metálico superior poroso con una superficie nanoestructurada para mejorar la adsorción del gas³⁸. El sensor fue capaz de detectar 100 ppb cuando el nivel aceptado para el amoníaco es de 200-300 ppb.

La cuantificación de compuestos orgánicos volátiles también se ha utilizado para evaluar la frescura de la carne, el pescado y las aves de corral, por ejemplo, el sistema utilizado para construir el sensor suizo FOOD sniffer (<http://www.myfoodsniffer.com/foodsniffer.html>).

Distell desarrolló un medidor de frescura del pescado para medir la frescura del pescado.³⁹ El sistema de detección se basa en la medición de las propiedades dieléctricas de la piel del pescado cuando empieza a estropearse, proporcionando una lectura numérica que refleja el grado de frescura.

El indicador SensorQ™ desarrollado por DSM NV (sensor de pH basado en antocianinas capaz de informar de la formación de aminas biógenas de origen microbiológico) es un indicador de frescura para el deterioro del pescado. Consiste en una matriz polimérica que contiene una solución con colorante verde bromocresol sensible al pH, mediante el seguimiento de los cambios de color de los compuestos volátiles, en función de la cantidad de aminas⁴⁰.

La actividad microbiana en la carne conduce a la generación de compuestos como NH_3 , CO_2 y H_2S debido a la descarboxilación, desaminación y desulfuración de los aminoácidos. La monitorización visual de la frescura de las pechugas de pollo sin piel se realizó mediante la detección de metabolitos de CO_2 con mezclas de colorantes sensibles al pH (azul de

³⁵ Carelli D., Centonze D., Palermo C., Quinto M., Rotunno T. (2007) An interference free amperometric biosensor for the detection of biogenic amines in food products. *Biosens. Bioelectron.* 2007;23:640–647. doi: 10.1016/j.bios.2007.07.008.

³⁶ Park Y.-H., Choi K.-J., Bae J.-Y., Yoon S.-K., Jang H.-I., Lee C.-S. Development of a detection sensor for mixed trimethylamine and ammonia gas. *J. Ind. Eng. Chem.* 2013;19:1703–1707. doi: 10.1016/j.jiec.2013.02.009.

³⁷ Schaudé C., Meindl C., Fröhlich E., Attard J., Mohr G.J. (2017) Developing a sensor layer for the optical detection of amines during food spoilage. *Talanta.* 2017;170:481–487. doi: 10.1016/j.talanta.2017.04.029.

³⁸ Chang L.-Y., Chuang M.-Y., Zan H.-W., Meng H.-F., Lu C.-J., Yeh P.-H., Chen J.-N. (2017) One-minute fish freshness evaluation by testing the volatile amine gas with an ultrasensitive porous-electrode-capped organic gas sensor system. *ACS Sens.* 2017;2:531–539. doi: 10.1021/acssensors.6b00829.

³⁹ <https://www.distell.com/wp-content/uploads/2014/04/Freshness-Meter-User-Manual-v2.9.pdf>.

⁴⁰ H.-N. Chun, B. Kim, and H.-S. Shin, (2014) Evaluation of a freshness indicator for quality of fish products during storage, *Food Science and Biotechnology*, vol. 23, no. 5, pp. 1719–1725, 2014.

bromotimol, azul de bromofenol, púrpura de bromocresol, rojo de metilo, verde de bromocresol, naranja de metilo, amarillo de metilo, rojo de fenol).⁴¹ La mezcla de colorantes más sensible estaba compuesta por azul de bromotimol y rojo de metilo, que pasaba de verde a amarillo cuando la carne empezaba a deteriorarse. Aunque en la literatura se han publicado varios estudios para desarrollar sensores para el envasado de carne y pescado, en general faltan investigaciones sobre la toxicidad y los efectos a largo plazo de los materiales sensores propuestos para el envasado de alimentos.

1.4.2 Frutas y verduras

Muchas frutas y verduras producen etileno debido al estrés ambiental después de ser cosechadas. El etileno puede potenciar la maduración incluso en concentraciones extremadamente bajas. La presencia de frutas y hortalizas envejecidas cerca de las frescas también puede provocar el envejecimiento y la maduración, ya que se emite etileno. El etileno, como ya hemos indicado, puede eliminarse mediante el uso de absorbentes u oxidantes de etileno. Estos sistemas de facilitan la eliminación, reduciendo así la pérdida de otros productos debido al etileno producido en exceso.

Para controlar la frescura de los productos, los sensores de etileno podrían ser útiles para detectar la maduración rápida y evitar la degradación de la fruta. Se han descrito varios sensores para la detección de etileno. Esser et al.⁴² desarrollaron un sensor quimiorresistivo hecho de nanotubos de carbono de pared simple (SWNT) mezclados con un complejo de Cu (I) colocado entre electrodos de oro. Al unirse al etileno, se produjo un cambio de resistencia (Figura 16A); sin embargo, el sensor generó una señal significativa de los disolventes probados, como el acetonitrilo y el tetrahidrofurano, pero las bajas concentraciones de estos compuestos tuvieron poco efecto. Por su parte, Weber et al.⁴³ desarrollaron un biosensor para la detección de etileno y acetaldehído producidos por las plantas. En su sistema, el etileno se oxidó a acetaldehído en PdCl₂ con Cu (I) basado en el proceso de Wacker, y el acetaldehído generado fue detectado por una línea celular del sensor AIRCHO-SEAP derivada de CHO-K1 (Figura 16B).

⁴¹ Rukchon C., Nopwinyuwong A., Trevanich S., Jinkarn T., Suppakul P. Development of a food spoilage indicator for monitoring freshness of skinless chicken breast. *Talanta*. 2014;130:547–554. doi: 10.1016/j.talanta.2014.07.048.

⁴² Esser B., Schnorr J.M., Swager T.M. (2012) Selective detection of ethylene gas using carbon nanotube-based devices: Utility in determination of fruit ripeness. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012;51:5752–5756. doi: 10.1002/anie.201201042.

⁴³ Weber W., Luzi S., Karlsson M., Fussenegger M. (2009) A novel hybrid dual-channel catalytic-biological sensor system for assessment of fruit quality. *J. Biotechnol.* 2009;139:314–317. doi: 10.1016/j.jbiotec.2009.01.002.

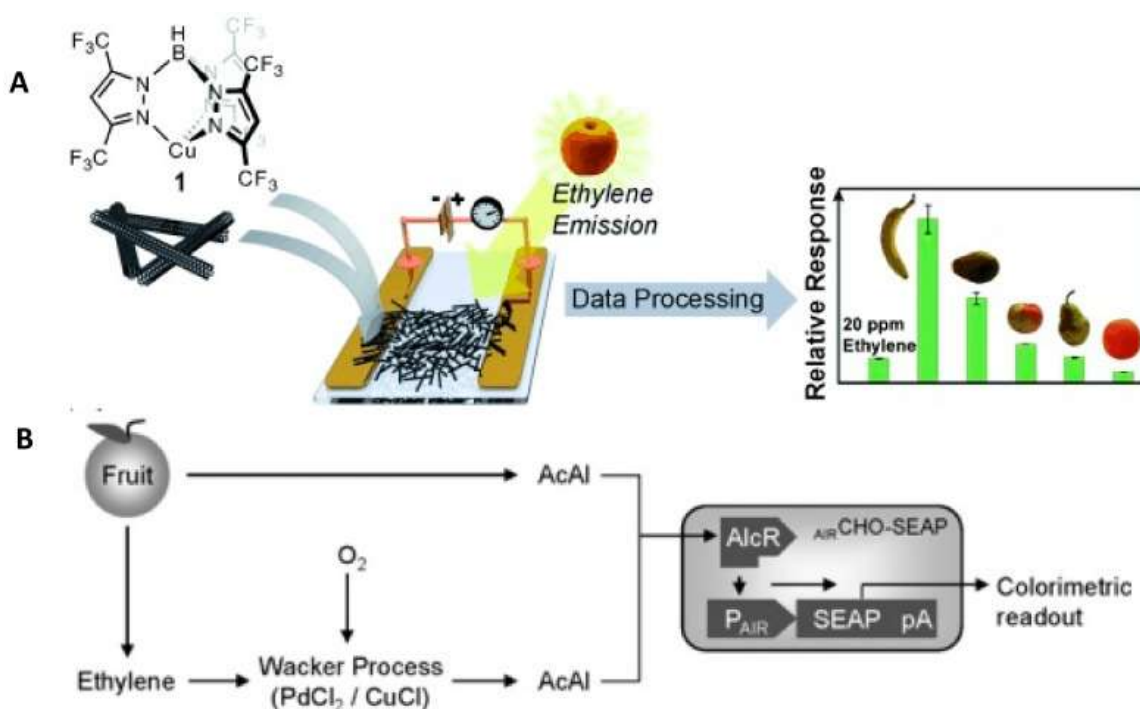


Figura 16 – (A) Representación esquemática de un sensor quimiorresistivo de etileno. (B) Biosensor catalítico de doble canal (Fuente: Weber et al.⁴²)

El sistema comercial, ripeSense® (RipeSense, Auckland, Nueva Zelanda) fue diseñado como una etiqueta inteligente indicadora de madurez, desarrollada en Nueva Zelanda. El sistema es capaz de comunicar el grado de madurez de las frutas sin necesidad de abrir el envase, sólo observando el cambio de color de la etiqueta al reaccionar con el gas etileno desprendidos de la fruta, colocada en la parte superior del envase.



Figura 17 – Indicador de frescura ripeSense®.

Los compuestos orgánicos volátiles (COV) se acumulan en presencia de frutas y hortalizas en envases o embalajes cerrados. Se han descrito indicadores para la detección de estos compuestos, como los terpenos, los ácidos carboxílicos, los alcoholes, los aldehídos, los compuestos de azufre y el amoníaco. Un indicador de pH basado en el color, desarrollado utilizando azul de bromofenol inmovilizado en una membrana de celulosa, permitió la

detección de la evolución de COV (por ejemplo, ácido acético) en el espacio de cabeza de los envases de guayaba.⁴⁴ Esta etiqueta proporciona al consumidor el estado de frescura de la guayaba; sin embargo, se necesitan más investigaciones para garantizar la seguridad del uso de colorantes químicos y limitar la probabilidad de migración al alimento.

1.4.3 Cereales

Uno de los indicadores del deterioro del grano durante el almacenamiento es la emisión de CO₂ como resultado de las infestaciones de insectos, y el deterioro del moho⁴⁵ que causa el deterioro del grano o la producción de micotoxinas dañinas⁴⁶ Puligundia et al. han informado del desarrollo de sensores de CO₂ para la detección temprana del deterioro.⁴⁷

Por otro lado, Neethirajan et al.⁴⁸ desarrollaron un sensor basado en un polímero conductor de ácido borónico de polianilina (PABA) para medir los niveles de CO₂ en el rango de 380-2400 ppm en granos simulados. El mecanismo de detección se basa en la conversión entre la forma salina esmeralda y la forma base esmeralda aislante de la polianilina y el PABA a través de la protonación y la desprotonación. Cuando el CO₂ gaseoso reacciona con el agua, crea ácido carbónico que protoniza la polianilina y aumenta aún más la conductividad a medida que aumenta la presión parcial de CO₂. Sin embargo, se comprobó que el rendimiento del sensor depende de la humedad relativa, por lo que habría que seguir trabajando para mejorar la sensibilidad y el tiempo de respuesta.

El análisis de la toxicidad causada por la contaminación por micotoxinas en los cereales también reviste especial interés. Las micotoxinas, como la ocratoxina A (OTA), las aflatoxinas, los tricotecenos, las fumonisinas, la zearalenona y los alcaloides del cornezuelo, son producidas por hongos. En la literatura científica se han descrito y revisado ampliamente varios tipos de biosensores para la detección de micotoxinas.⁴⁹

Se han desarrollado – a escala laboratorio - biosensores electroquímicos para la detección de OTA mediante un mecanismo competitivo utilizando aptámeros específicos de OTA y la enzima peroxidasa de rábano picante (HRP).⁵⁰ Un aptámero específico de la OTA fue inmovilizado en micropartículas paramagnéticas, que compiten con el conjugado HRP-OTA y la OTA libre en el ensayo desarrollado. Las micropartículas se colocaron por goteo sobre un electrodo serigrafado, y el producto de la reacción enzimática de la HRP se detectó mediante voltamperometría de impulsos diferenciales. El sensor se aplicó para la detección de OTA en el trigo en el rango lineal de 0,78-8,74 ng/mL y LOD de 0,07 ± 0,01 ng/mL.

⁴⁴ Kuswandi B., Maryska C., Abdullah A., Heng L.Y. (2013) Real time on-package freshness indicator for guavas packaging. *J. Food Meas. Charact.* 2013;7:29–39. doi: 10.1007/s11694-013-9136-5.

⁴⁵ Maier D., Channaiah L., Martinez-Kawas A., Lawrence J., Chaves E., Coradi P., Fromme G. (2010) Monitoring carbon dioxide concentration for early detection of spoilage in stored grain. *Julius-Kühn-Archiv.* 2010;425:505.

⁴⁶ Vidal J.C., Bonel L., Ezquerro A., Hernández S., Bertolín J.R., Cubel C., Castillo J.R. (2013) Electrochemical affinity biosensors for detection of mycotoxins: A review. *Biosens. Bioelectron.* 2013;49:146–158. doi: 10.1016/j.bios.2013.05.008.

⁴⁷ Puligundia P., Jung J., Ko S. Carbon dioxide sensors for intelligent food packaging applications. *Food Control.* 2012;25:328–333. doi: 10.1016/j.foodcont.2011.10.043.

⁴⁸ Neethirajan S., Freund M., Jayas D., Shafai C., Thomson D., White N. (2010) Development of carbon dioxide (CO₂) sensor for grain quality monitoring. *Biosyst. Eng.* 2010;106:395–404. doi: 10.1016/j.biosystemseng.2010.05.002.

⁴⁹ Mustafa F., Andreescu S. (2018) Chemical and Biological Sensors for Food-Quality Monitoring and Smart Packaging. *Foods.* 2018;7(10):168. Published 2018 Oct 16. doi:10.3390/foods7100168

⁵⁰ Bonel L., Vidal J.C., Duato P., Castillo J.R. An electrochemical competitive biosensor for ochratoxin A based on a DNA biotinylated aptamer. *Biosens. Bioelectron.* 2011;26:3254–3259. doi: 10.1016/j.bios.2010.12.036.

En otro trabajo, se utilizaron nanopartículas de ceria funcionalizadas con aptámeros específicos de la OTA como sondas enzimáticas para la detección colorimétrica de la OTA.⁵¹ La unión de la OTA causó cambios en la reactividad de la partícula de ceria, que se evaluó midiendo la oxidación del TMB por la ceria. El ensayo fue capaz de detectar hasta 0,15 nM de OTA. En general, la estimación de alérgenos y micotoxinas en los cereales requiere el pretratamiento de la muestra y la extracción del componente objetivo; por lo tanto, la aplicación directa de estos mecanismos de detección en el envasado de alimentos es un reto aún por resolver.

1.5 Indicadores RFID

Las etiquetas RFID son una forma avanzada de soporte de información de datos que puede identificar y localizar un producto con una etiqueta especial que emite ondas de radio. Se clasifican en cuatro tipos: activas, pasivas, semiactivas y semipasivas, según la alimentación para la comunicación y otras funciones. Estos dispositivos pueden acoplarse a un artículo, una caja, un contenedor o un palé y, por tanto, pueden ser identificados y rastreados.

Las etiquetas RFID pueden leerse a varios metros de distancia y más allá de la línea de visión; las RFID activas tienen un rango de lectura de 91 m o más y también tienen una batería que les permite comunicarse de forma autónoma. Las etiquetas pasivas no tienen una fuente de alimentación interna, por lo que no son capaces de comunicarse hasta que se activa la emisión de un lector de RFID. El campo de radiofrecuencia producido por el lector proporciona suficiente energía al circuito integrado de la etiqueta, para poder reflejar la energía al lector. Su alcance de transmisión puede llegar hasta los 6 m.

Los sistemas RFID se clasifican en función del rango de frecuencias utilizado: baja frecuencia (LF), entre 125 y 134,2 KHz; alta frecuencia (HF), 13,56 MHz; ultra alta frecuencia (UHF), 868-956 MHz; y frecuencia activa o de microondas, 2,45 GHz. Las tecnologías RFID se agrupan dentro de los sistemas denominados de identificación automática (Auto ID).

Los sistemas RFID constan de dos componentes principales: el transpondedor o etiqueta y el interrogador o lector, que crean la transmisión inalámbrica de datos. Cada etiqueta RFID aplicada a los envases de alimentos transmite la información de identificación a un lector, que permite la comunicación con la etiqueta RFID. A continuación, la etiqueta transmite información al lector. En la mayoría de los casos, esta información se transmite a un ordenador. Los lectores están disponibles como ordenadores de mano o dispositivos fijos que pueden colocarse en lugares estratégicos. Las etiquetas RFID pueden ser de lectura-escritura (se puede añadir información a la etiqueta o escribir sobre los datos existentes) o de sólo lectura (información almacenada durante el proceso de fabricación).

Flex Alert diseñó un sensor RFID para la detección de *Escherichia coli* (*E. coli*) y *Salmonella* en alimentos envasados⁵². Esta tecnología se basa en antitoxinas inmovilizadas en etiquetas RFID flexibles incorporadas en los envases. Idealmente, el sistema se conecta a una red inalámbrica y produce una alerta visual para que los agricultores y productores puedan supervisar en tiempo real.

La literatura científica recoge numerosos trabajos en este campo, como el desarrollo de un sensor de pH incrustado en un transmisor de radiofrecuencia sin pilas, para el seguimiento in situ de los procesos de deterioro de los productos de la pesca⁵³; etiqueta RFID para

⁵¹ Bülbül G., Hayat A., Andreescu S. Ssdna-functionalized nanoceria: A redox-active aptaswitch for biomolecular recognition. *Adv. Healthc. Mater.* 2016;5:822–828. doi: 10.1002/adhm.201500705.

⁵² Biosensors. (2018) Available online: <http://www2.Flex-alert.Com/flexalert/applications/biosensors>

⁵³ W.-D. Huang, S. Deb, Y.-S. Seo, S. Rao, M. Chiao, and J. C. Chiao, (2018) A passive radio-frequency pH-Sensing tag for wireless food-quality monitoring, *IEEE Sensors Journal*, vol. 12, no. 3, pp. 487–495, 2018.

controlar la frescura de la carne⁵⁴; etiqueta RFID con un indicador óptico de oxígeno para su uso en el MAP⁵⁵; etiqueta RFID con un sensor de temperatura, un sensor de gas, un lector y un servidor, que conforman un sistema de seguimiento de la frescura de la carne de cerdo⁵⁶; etiqueta RFID con sensores capaces de medir la temperatura, la humedad y la presencia de compuestos amínicos volátiles, para estimar la frescura del pescado de bacalao⁵⁷; etiqueta RFID junto con un sensor de CO₂ y oxígeno para el seguimiento de la frescura de las verduras⁵⁸; sistema de evaluación en tiempo real de la frescura de la leche envasada, comercialización y distribución mediante etiquetas RFID⁵⁹.

A pesar de esta importante investigación, ninguno de estos sistemas ha logrado trasladarse al mercado como solución comercial. La RFID sigue siendo una alternativa cara, además de varios obstáculos para superar la implantación en determinados sectores, la fiabilidad del 100% de los datos y limitaciones específicas (corto alcance, estrecho ancho de banda y baja potencia). La visión a largo plazo es poder imprimir etiquetas RFID directamente sobre papel o plástico en lugar de silicio, mientras que las inversiones en los componentes (sensores, etiquetas, antenas, lectores, conectores, cables, redes, controladores, software y procesos de consultoría e implementación) son caras. Actualmente, los circuitos impresos por inyección de tinta tienen una resolución muy baja y cubren grandes superficies en comparación con los circuitos tradicionales⁶⁰.

En la siguiente tabla, se recogen algunas de las soluciones actualmente en el mercado de indicadores inteligentes.

⁵⁴ K.-H. Eom, K.-H. Hyun, S. Lin, and J.-W. Kim, (2014) The meat freshness monitoring system using the smart RFID tag,” *International Journal of Distributed Sensor Networks*, vol. 10, no. 7, Article ID 591812, 2014.

⁵⁵ A. Martínez-Olmos, J. Fernández-Salmerón, N. Lopez-Ruiz, A. Rivadeneyra Torres, L. F. Capitan-Vallvey, and A. J. Palma, (2013) Screen printed flexible radiofrequency identification tag for oxygen monitoring, *Analytical Chemistry*, vol. 85, no. 22, pp. 11098–11105, 2013.

⁵⁶ L. Sen, K. Hwan Hyun, J. Woong Kim, J. Won Shin, and K. Hwan Eom, (2013) The design of smart RFID system with gas sensor for meat freshness monitoring, *Advanced Science and Technology Letters*, vol. 41, pp. 17–20, 2013.

⁵⁷ E. Smits, J. Schram, M. Nagelkerke et al., (2012) Development of printed RFID sensor tags for smart food packaging, in *Proceedings of the 14th International Meeting on Chemical Sensors*, pp. 403–406, Nuremberg, Germany, 2012.

⁵⁸ K. H. Eom, M. C. Kim, S. Lee, and C. won Lee, (2012) The vegetable freshness monitoring system using RFID with oxygen and carbon dioxide sensor,” *International Journal of Distributed Sensor Networks*, vol. 2012, Article ID 472986, 6 pages, 2012.

⁵⁹ R. A. Potyrailo, N. Nagraj, Z. Tang, F. J. Mondello, C. Surman, and W. Morris, (2017) Battery-free radio frequency identification (RFID) sensors for food quality and safety,” *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 60, no. 35, pp. 8535–8543, 2017.

⁶⁰ Kuswandi, B.; Nurfawaidi, A. (2017) On-package dual sensors label based on pH indicators for real-time monitoring of beef. *Food Control* 2017, 82, 91–100.

Applications	Trade name	Company
Time and Temperature Indicators	Cook-Chex	Pymah Corp.
	Timestrip®	Timestrip Plc
	Colour-Therm	Colour-Therm
	MonitorMark™	3M™, Minnesota
	Onvu™	Ciba Specialty Chemical and FreshPoint
	Fresh-Check®	Temptime Corp.
	Thermax	Thermographic Measurements Ltd.
Integrity indicators	CheckPoint®	Vitsab
	Novas®	Insignia Technologies Ltd.
	Timestrip	Timestrip Ltd.
	Best-by™	FreshPoint Lab
	O ₂ Sense™	FreshPoint Lab
Freshness indicators	Ageless Eye®	Mitsubishi Gas Chemical Inc.
	Fresh Tag	COX Technologies
	SensorQ®	DSM NV and Food Quality Sensor
Radio frequency identification	RipeSense	RipSense™ and ort Research
	Easy2log®	CAEN RFID Srl
	Intelligent Box	Mondi Pic
	CS8304	Convergence Systems Ltd.
	Temptrip	Temptrip LLC

Figura 18 - Aplicaciones comerciales disponibles en el mercado IP. (Fuente: Guillermo Fuertes et al.⁶¹)

CONCLUSIONES

La implementación de sensores químicos, sensores biológicos y etiquetas indicadoras en envases inteligentes y activos, así como el desarrollo de métodos que permitan investigar la frescura de los productos alimentarios y los cultivos, es un campo de estudio en auge.

Aunque se han logrado avances significativos, todavía es necesario demostrar la funcionalidad de los dispositivos de biosensores en entornos realistas para evaluar la calidad de los alimentos envasados.

Uno de los principales retos en este campo es la complejidad de las muestras de alimentos y la dificultad para medir los marcadores de degradación directamente en los envases cerrados sin un tratamiento previo de la muestra. Los ejemplos más exitosos de sensores hasta la fecha son para la detección de compuestos volátiles, como las aminas y el etileno.

⁶¹ Guillermo Fuertes, Ismael Soto, Raúl Carrasco, Manuel Vargas, Jorge Sabattin, Carolina Lagos, (2016) Intelligent Packaging Systems: Sensors and Nanosensors to Monitor Food Quality and Safety, Journal of Sensors, vol. 2016, Article ID 4046061, 8 pages, 2016. <https://doi.org/10.1155/2016/4046061>

En el estado actual de desarrollo, la mayoría de los biosensores alimentarios siguen necesitando un pretratamiento de la muestra alimentaria.

Los desarrollos futuros deben dirigirse a disminuir el límite de detección y a aumentar la posibilidad de medir los marcadores con el simple contacto con la muestra. También es necesaria la validación de las mediciones en grandes cantidades de muestras antes de su aplicación en el campo.

En el campo de la biosensación, es necesario simplificar aún más los sistemas de detección para evitar el uso de múltiples pasos o reactivos, disminuir el coste y miniaturizar el sensor. Aumentar la estabilidad del elemento biológico en los diseños de biosensores y garantizar un largo tiempo de operatividad durante el almacenamiento en alimentos envasados es otro de los retos que hay que abordar, especialmente en el caso de los sistemas que incorporan elementos sensibles de biorreconocimiento, como enzimas o anticuerpos.

También debe establecerse el efecto de los parámetros ambientales. La mayoría de los sensores de los que se ha informado en la literatura científica no se comercializan. En su gran mayoría se encuentran en la etapa inicial de diseño/prueba de concepto y requieren esfuerzos significativos para seguir desarrollándolos hasta convertirlos en un producto comercializable que responda a las preocupaciones sanitarias y a la normativa vigente. Además, la integración de los materiales en los envases inteligentes y los sensores alimentarios debe hacerse teniendo plenamente en cuenta las normas de seguridad debido a la posible migración y el contacto con los alimentos.

Lograr la multifuncionalidad mediante el uso combinado de métodos de detección y conservación de alimentos es otro campo de investigación en auge. La integración de estas tecnologías es un reto, pero se espera que el rápido desarrollo de nuevos agentes antimicrobianos y su ensamblaje en recubrimientos funcionales tenga un impacto positivo en el desarrollo.

A este respecto, el uso de nano materiales en las tecnologías de detección y envasado también está creciendo y ha demostrado un potencial prometedor. Sin embargo, es necesario evaluar los problemas de toxicidad y seguridad para promover un mayor uso de las nanotecnologías en la industria alimentaria. Además, es necesario garantizar la conectividad de los dispositivos de detección y desarrollar sensores inalámbricos que funcionen de forma independiente para facilitar el seguimiento rápido de un gran número de muestras y proporcionar un estado en tiempo real durante el envío y el almacenamiento a largo plazo.