



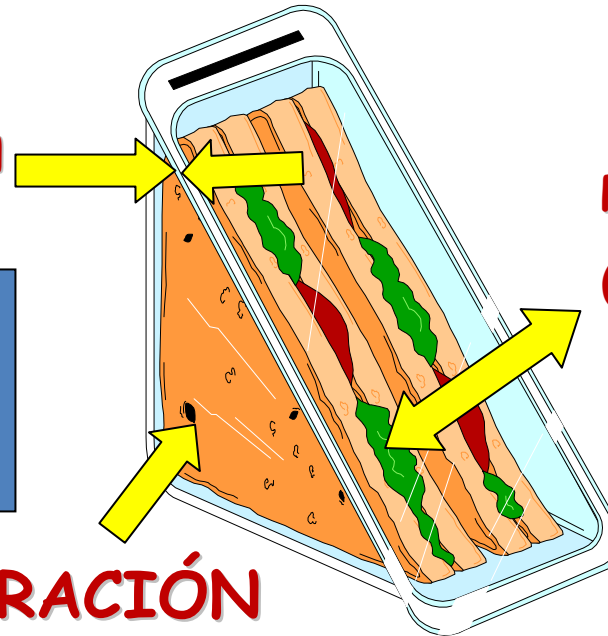
# Smart Packaging: Envases activos y envases inteligentes

*Prof. Dra. Cristina Nerín de la Puerta  
Catedrática de Universidad, Depto. Química Analítica  
Centro Politécnico Superior de Ingenieros (CPS)  
Grupo GUIA  
Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A)  
Universidad de Zaragoza  
cnerin@unizar.es*



# Interacciones envase-producto

**SORCIÓN**



**PERMEACIÓN**

(O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> ...)

**MIGRACIÓN**

## NEGATIVA

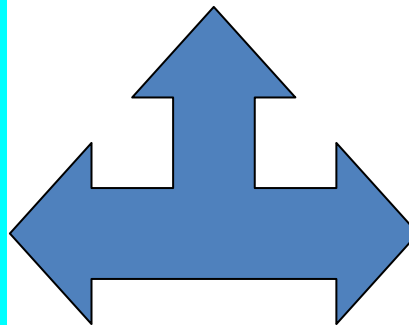
- Monómeros
- Aditivos
- Contaminantes
- .....

**Legislación**

## POSITIVA

- Antioxidantes
- Antimicrobianos
- Aromas
- .....

**Envase Activo**





# Seguridad Alimentaria y Pérdida de calidad





# Soluciones

## Envases activos

Mecanismo de actuación

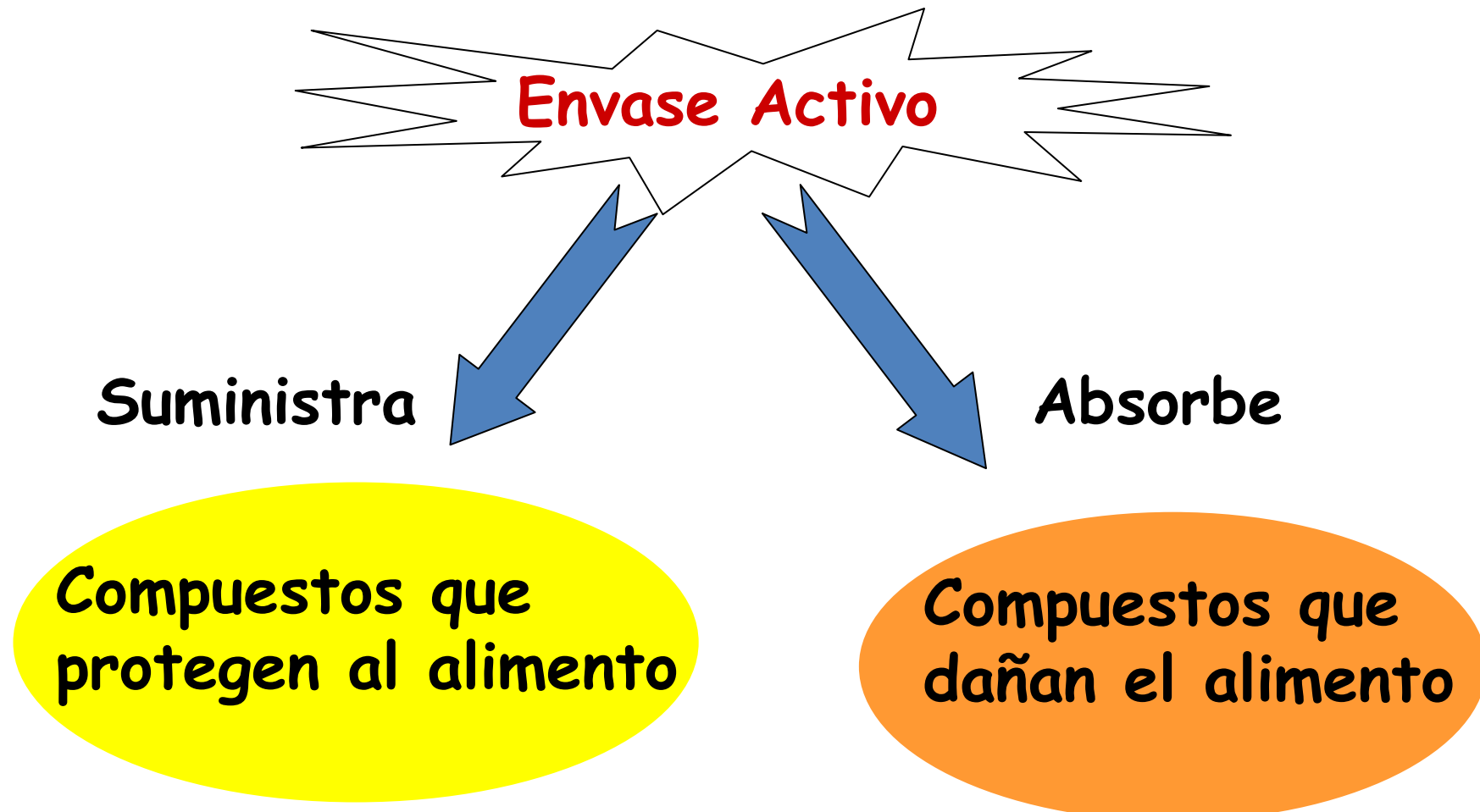
- Agentes antioxidantes o antimicrobianos añadidos al polímero
  - Saquitos, adhesivos, etiquetas, etc...con el producto envasado
  - Multicapa (laminados)
  - Inmovilizados en el envase
- ✓ Contacto Directo
- ✓ En fase vapor





# ENVASE ACTIVO

...es el envase que ejerce funciones protectoras sobre el producto envasado





# Active Materials

- **Nanoparticles: zeolites, nanoclay,...**
  - Compatibility with the polymer
- **Natural antioxidants**
  - Volatile compounds are lost during the process (extrusion, manufacturing,...)
- **Natural Antimicrobials**
  - Volatile compounds are lost during the process (extrusion, manufacturing,...)
- **Antioxidants in polymeric layers: laminate, coex...**
  - Ethylen-methylacrylate-cyclohexyl-methyl-acrylate (EMCM) as antioxidant layer + 10% (benzophenone + cobal salt)



# Diseño de un Nuevo envase activo



- Selección de los agentes activos
- Preparación del nuevo material
- Estudio del mecanismo de protección
- Evaluación técnica usando compuestos modelo
- Evaluación técnica con alimentos
- Estudios organolépticos
- Estudios de Migración
- Ensayos Industriales (maquinabilidad, ...)
- Estabilidad y tiempo de vida del envase y del alimento

**Un ejemplo de desarrollo conjunto con la Industria**



# Selección del sistema activo

Mediante...

- a-Saquitos
- b-Incorporado en el material
- c-En la superficie del alimento

## CON...

- Alcoholes
- Organic/inorganic acids
- Sales
- Aminas
- Fenoles
- Enzymas
- Metales
- Agentes quelantes
- Antibióticos
- Fungicidas
- Extractos Naturales
- Aromas

## PARA...

- Control de humedad
- Absorción de etileno
- control de oxidación
- Generación de CO<sub>2</sub>
- Generación de Etanol
- Inhibición de microorganismos
- Suministro de aromas

## CÓMO...

- Contacto Directo
- Fase Vapor





# Materiales activos: realidad en el mercado actual



## Polímeros:

PP, PET, PE, alta barrera, PS...

Producidos por Artibal:

[oscargarces@artibal.com](mailto:oscargarces@artibal.com)

[ramonbatlle@artibal.com](mailto:ramonbatlle@artibal.com)

## Papel y cartón:

Producidos por Repsol:

[mastudilloc@repsol.com](mailto:mastudilloc@repsol.com)

[mjpizarrog@repsol.com](mailto:mjpizarrog@repsol.com)

**Estabilidad de estos materiales**

**En ambos casos superior a 6 meses**

**PATENTES INTERNACIONALES EN AMBOS CASOS**



# Características principales



- **Se trata de recubrimientos en ambos casos**
- Una vez incorporado en el material, debe concebirse como un material único
- **Compatible con materiales barrera (plásticos)**
- Aplicable a fondo y a registro
- Poliolefinas deben estar tratadas.
- PE: Mejor en metalocénico (garantiza termosellabilidad)
- **NO necesitan contacto directo: NI LOS PLÁSTICOS NI EL PAPEL O CARTÓN**



# VENTAJAS



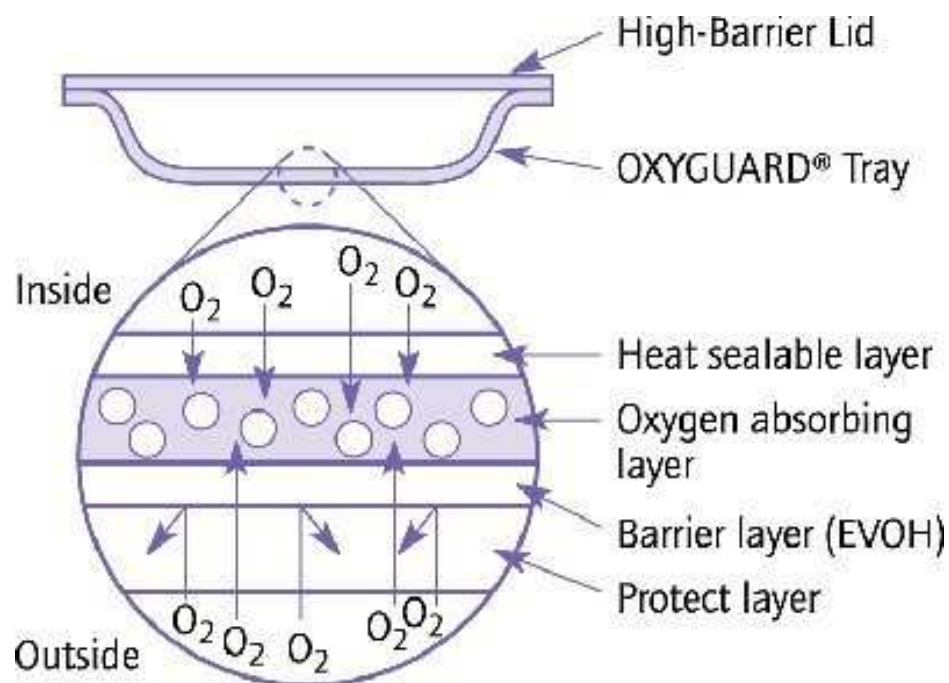
- Versatilidad
- Almacenamiento y stock necesario
- Estabilidad
- El conocimiento de cómo funciona permite ajustar el diseño del material activo a cada producto
- Investigación cercana al producto y personalizada



# ENVASE ANTIOXIDANTE



## Envases con absorbedor de O<sub>2</sub>



Structure of OXYGUARD® Tray





# Bolsas con absorbedor de O<sub>2</sub>



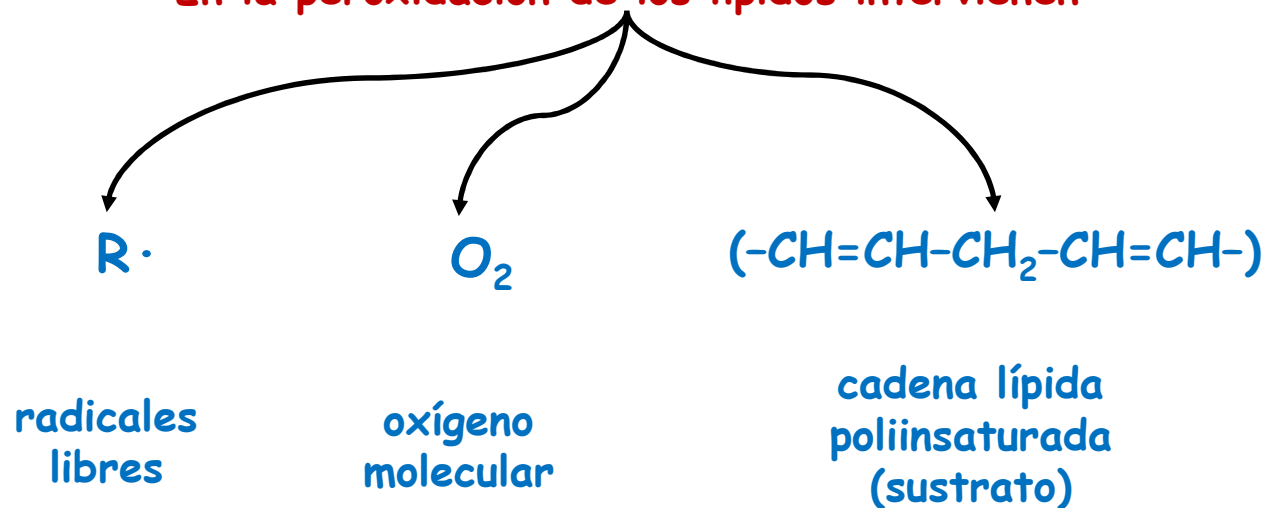


# ENVASE ANTIOXIDANTE



## OXIDACIÓN DE SUSTRATOS ORGÁNICOS

En la peroxidación de los lípidos intervienen





# Antioxidantes



## - Tipos:

- Sintéticos E 300 Ácido Ascórbico
- Naturales E 307 Ácido-guayacónico y E 308 Tóxicos y E 309 Guayáquico

### *Compuestos fenólicos:*

- Ácido carnósico
- Carnosol
- Ácido rosmarínico

E 320 Butil-hidroxi-anisol (BHA)  
Orégano, pimentón, clavo, romero,  
canela, orégano

E 321 Butil-hidroxi-tolueno (BHT)



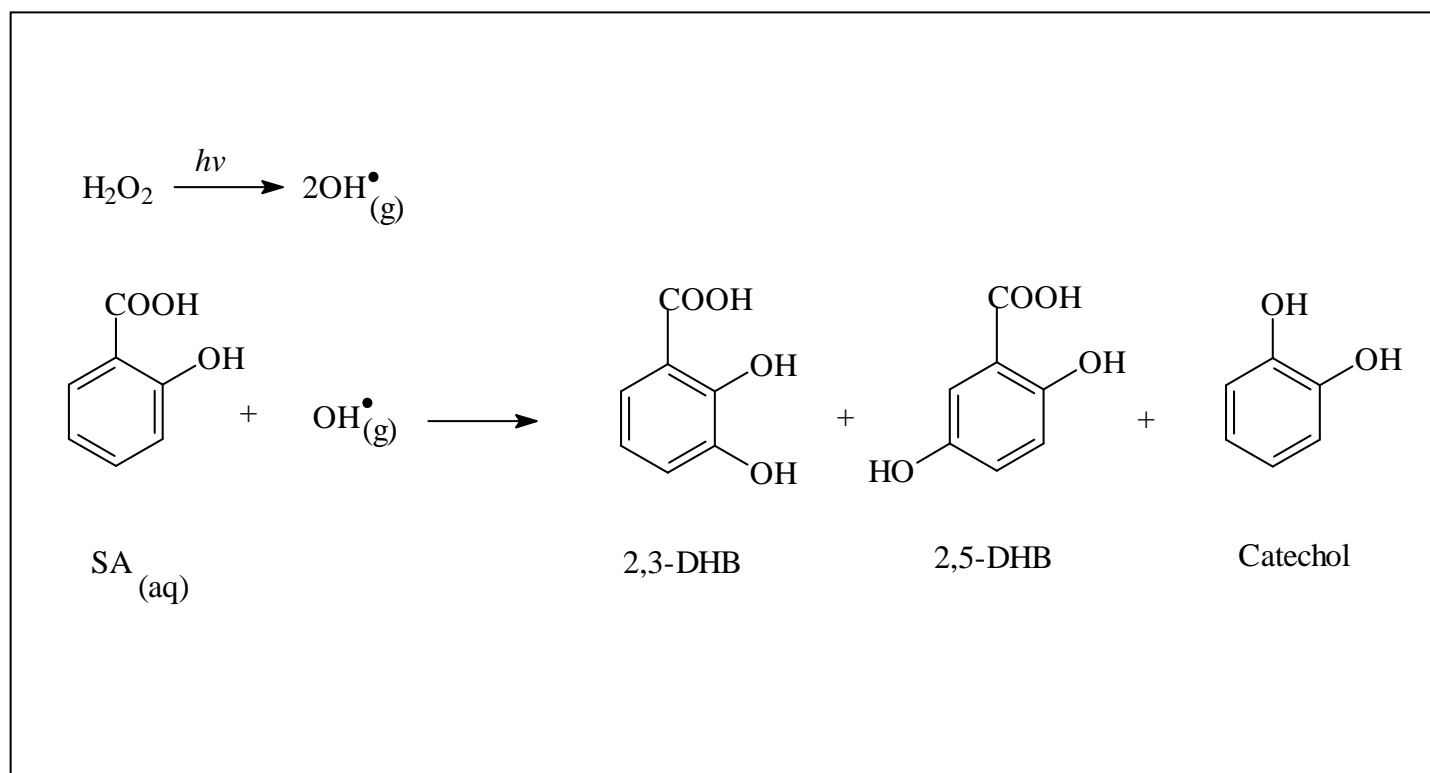
## - Legislación:

- Directiva 1935/2004;
  - Reglamento 29 mayo 2009
- Aditivos alimentarios**





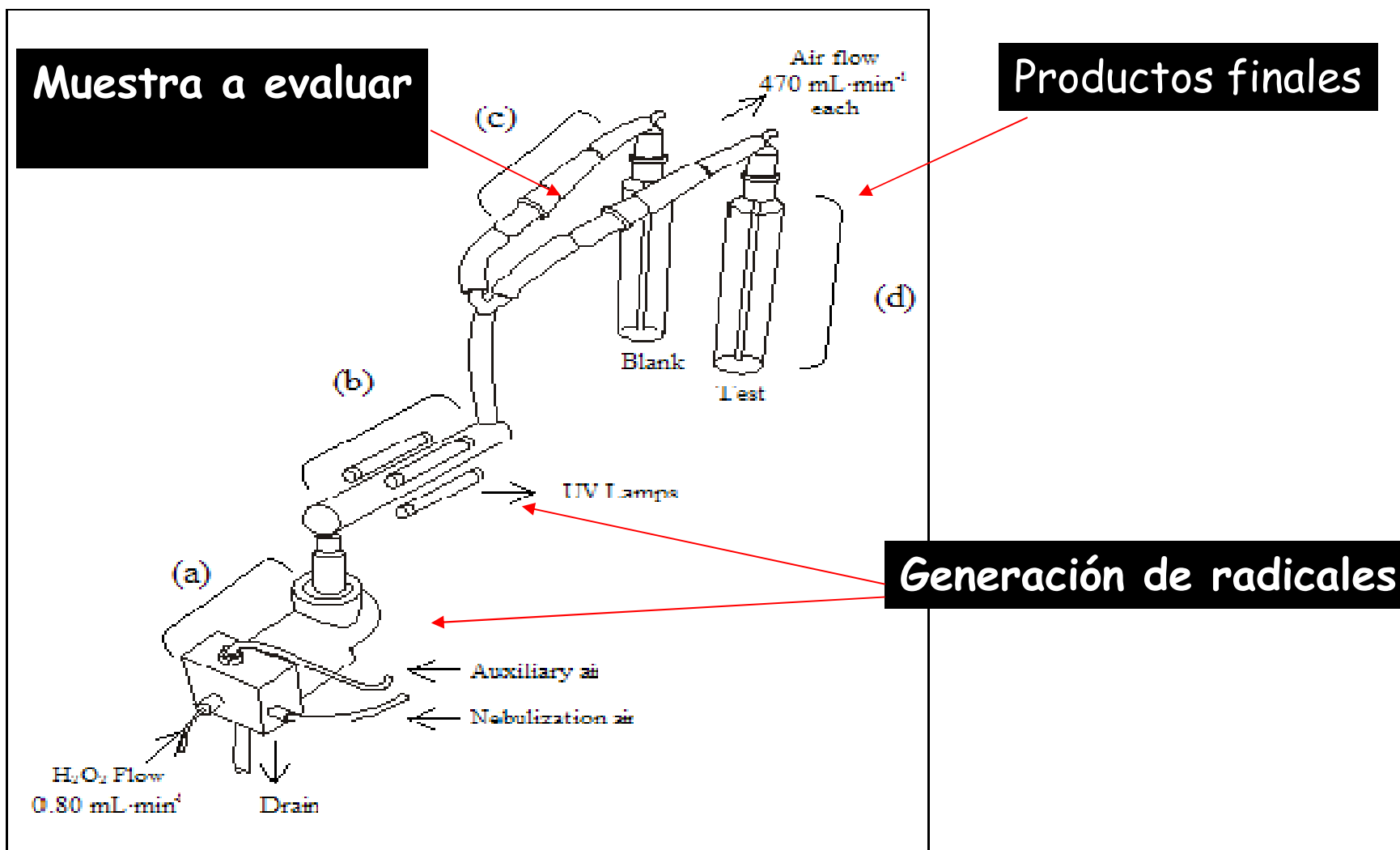
# Medida de radicales



Medida de los productos de reacción por HPLC-Fluorescencia



# Medida de la capacidad antioxidante



D. Pezo, J. Salafranca, C. Nerín\*, *Anal. & Bioanal. Chem.*, 2006,

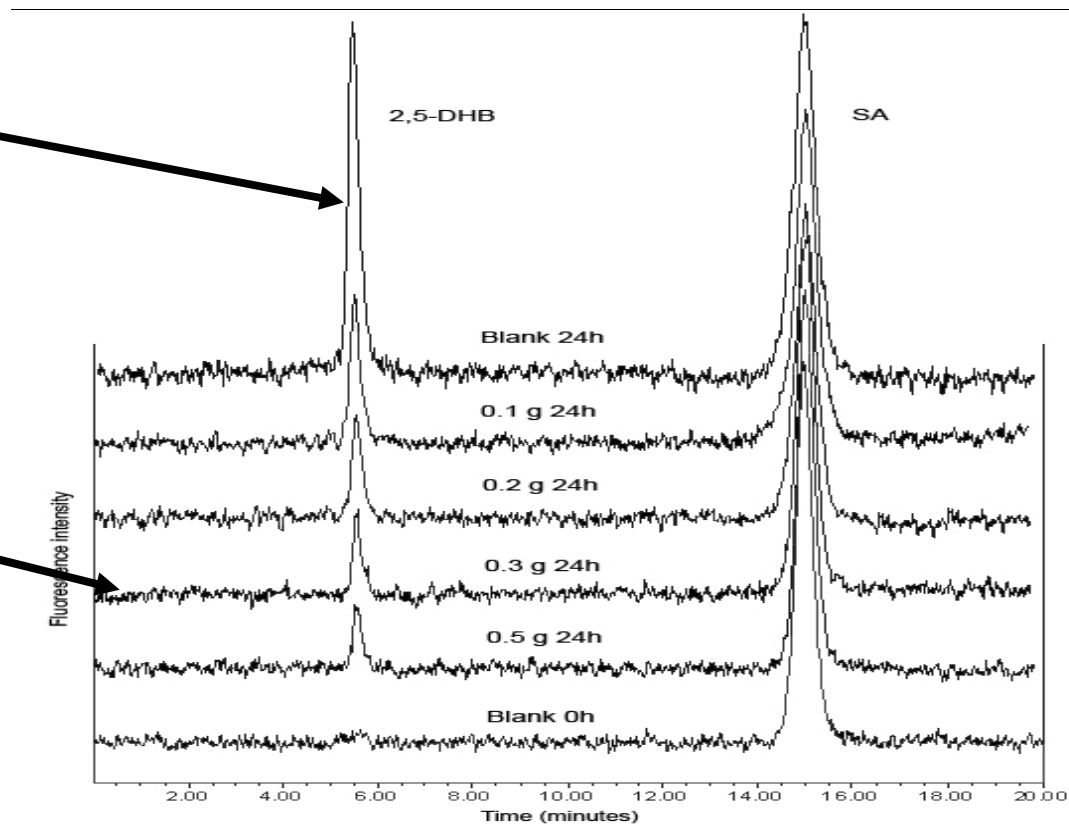


# Resultados

## Aceites esenciales como scavenger de radicales

Sin antioxidantes  
(muestra en blanco)

Con antioxidantes



Clavo > Canela II > orégano > romero > propolis > genjibre > citronella



# ENVASE ANTIMICROBIANO



# ENVASE ANTIMICROBIANO

★ Ensayos con láminas PP ACTIVAS

**MOHOS**

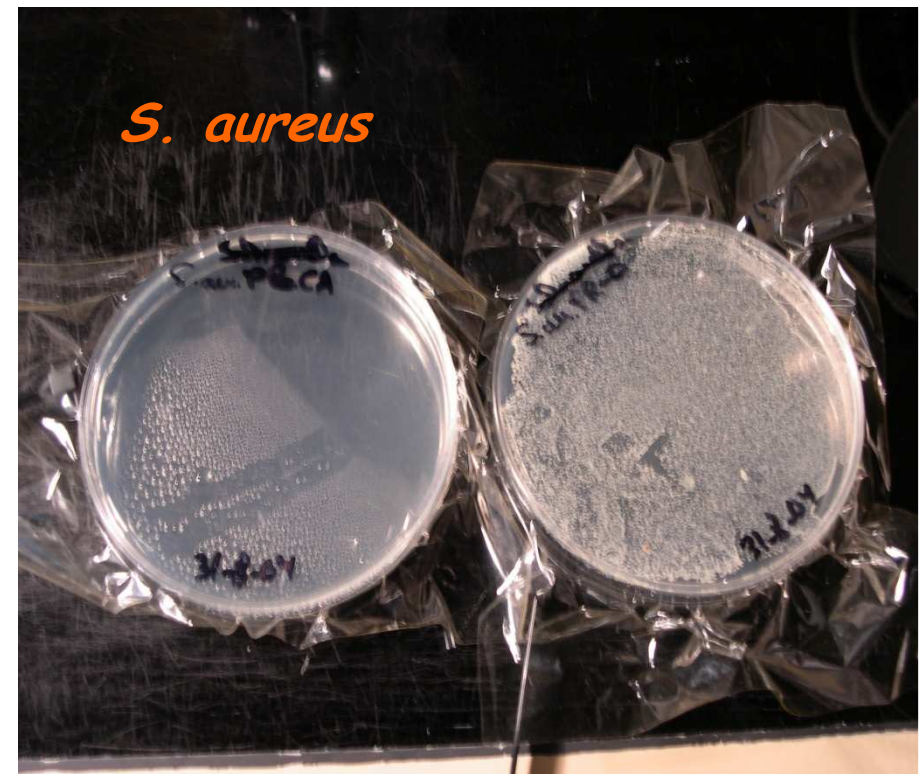
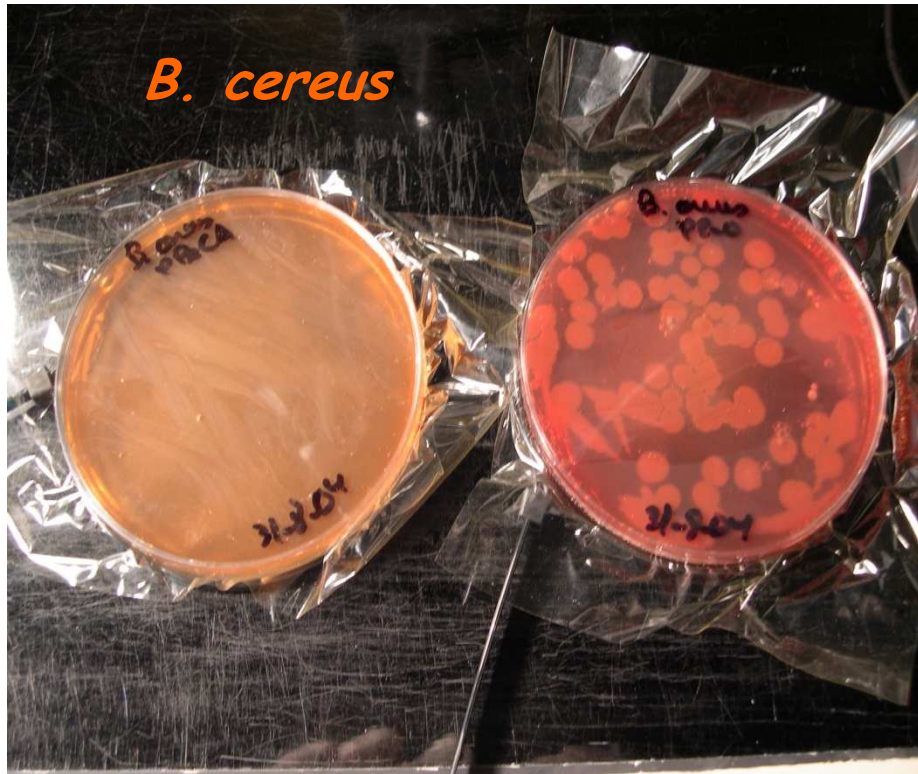




# ENVASE ANTIMICROBIANO

★ Ensayos con láminas PP ACTIVAS

## BACTERIAS

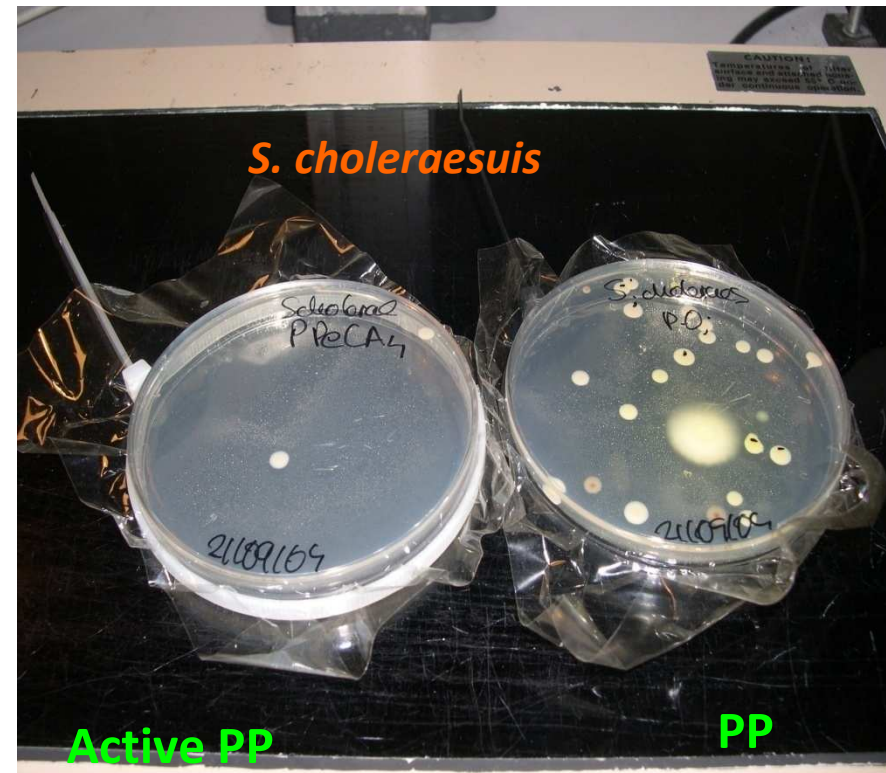
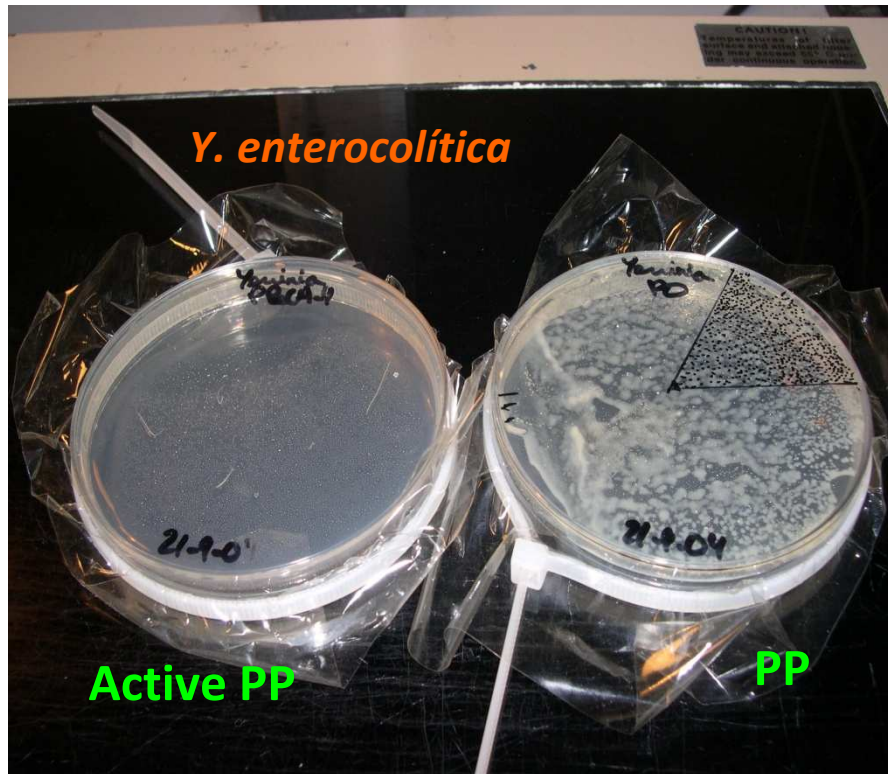




# ENVASE ANTIMICROBIANO

★ PP active film

**BACTERIA Gram -**





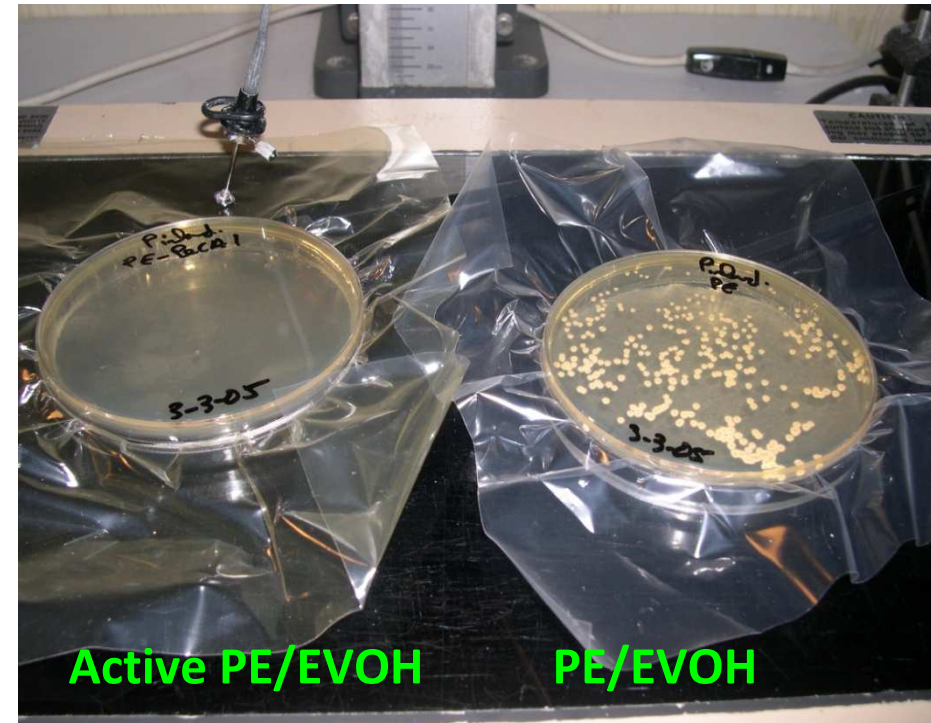
# ENVASE ANTIMICROBIANO

★ PP and PE/EVOH active film

**MOHOS**

*A. flavus*

*P. islandicum*





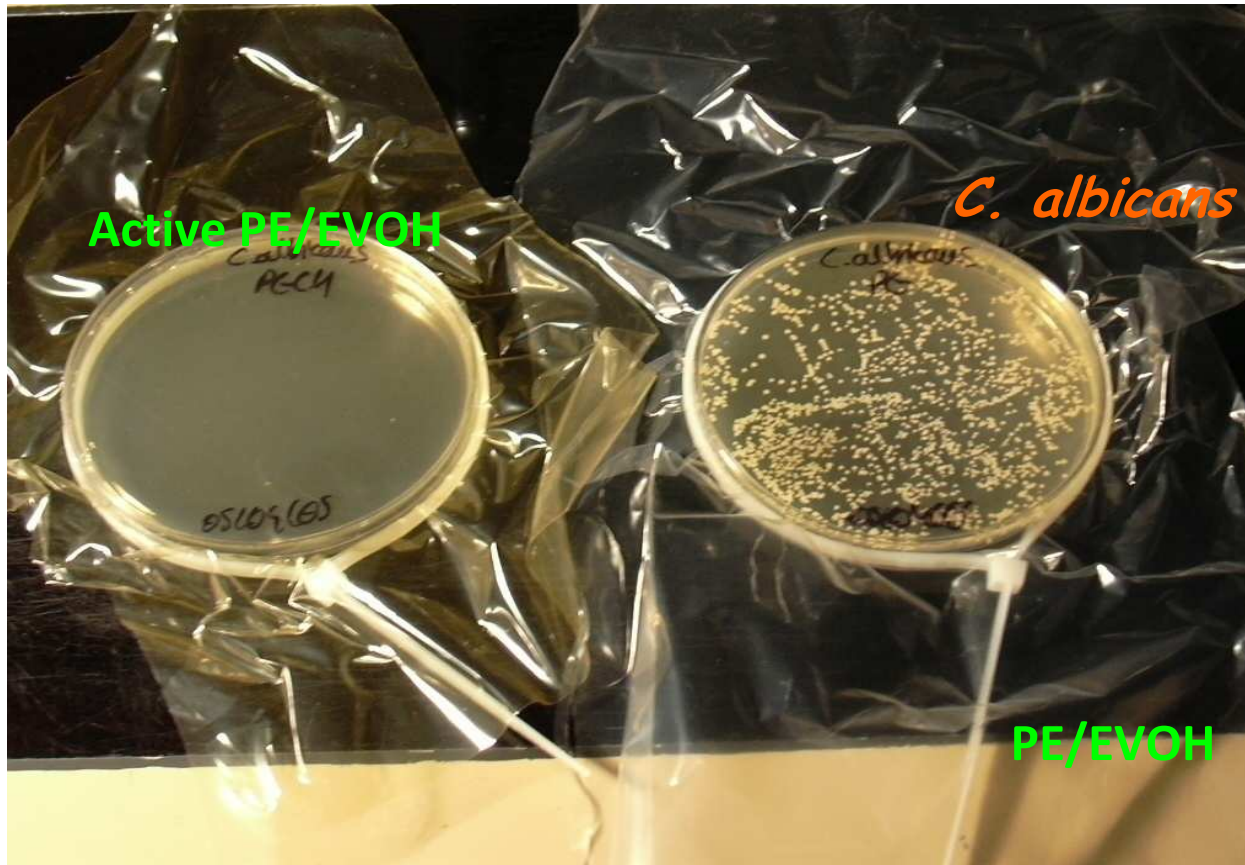


# ENVASE ANTIMICROBIANO



PE/EVOH active film

LEVADURAS





## PAPEL ACTIVO FRENTE A *Aspergillus flavus*



**TESTIGO y CONTROL**



**PAPEL PARAFINADO ACTIVO**





# PAPEL ACTIVO FRENTE A *Penicillium spp.*



**Testigo y control**



**Papel activo**



**Papel activo**



# Papel activo



**Aspergillus flavus**

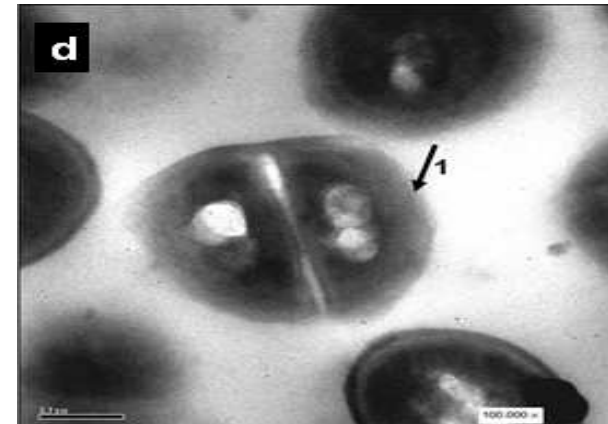
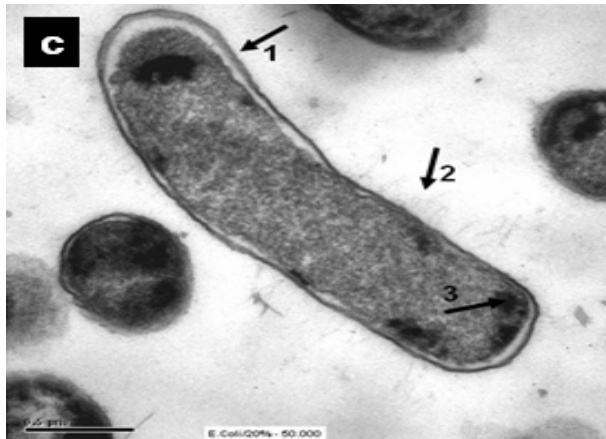
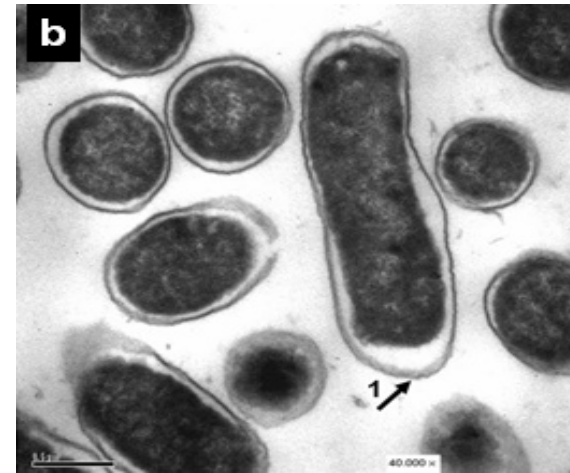


**Penicillium spp**

**Con Producto activo después de 6 meses de fabricación**



# Daños producidos en microorganismos

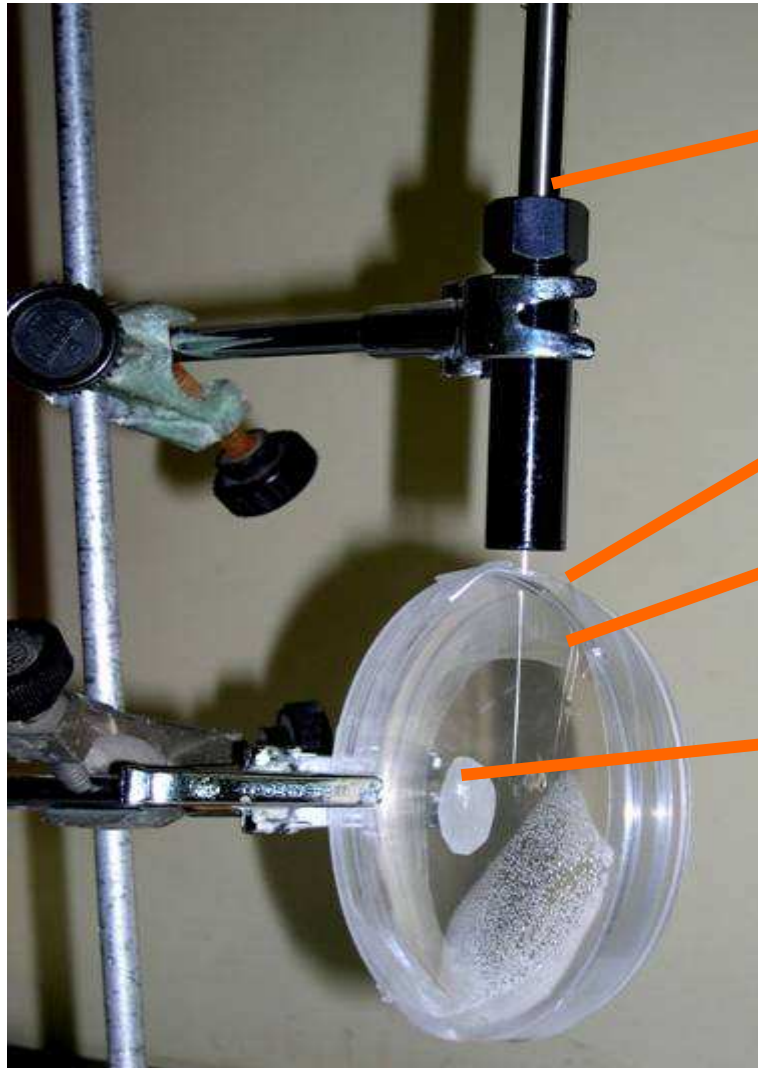


**E.coli en presencia de oregano (a, b) y canela (c) and S.aureus en presencia de canela (d). Fase vapor generada por el plástico activo**



# ENVASE ANTIMICROBIANO

## muestreo con SPME



SPME-fibra retraída

Placa Petri

Atmósfera generada por los  
agentes activos

Papel de filtro con agentes  
activos

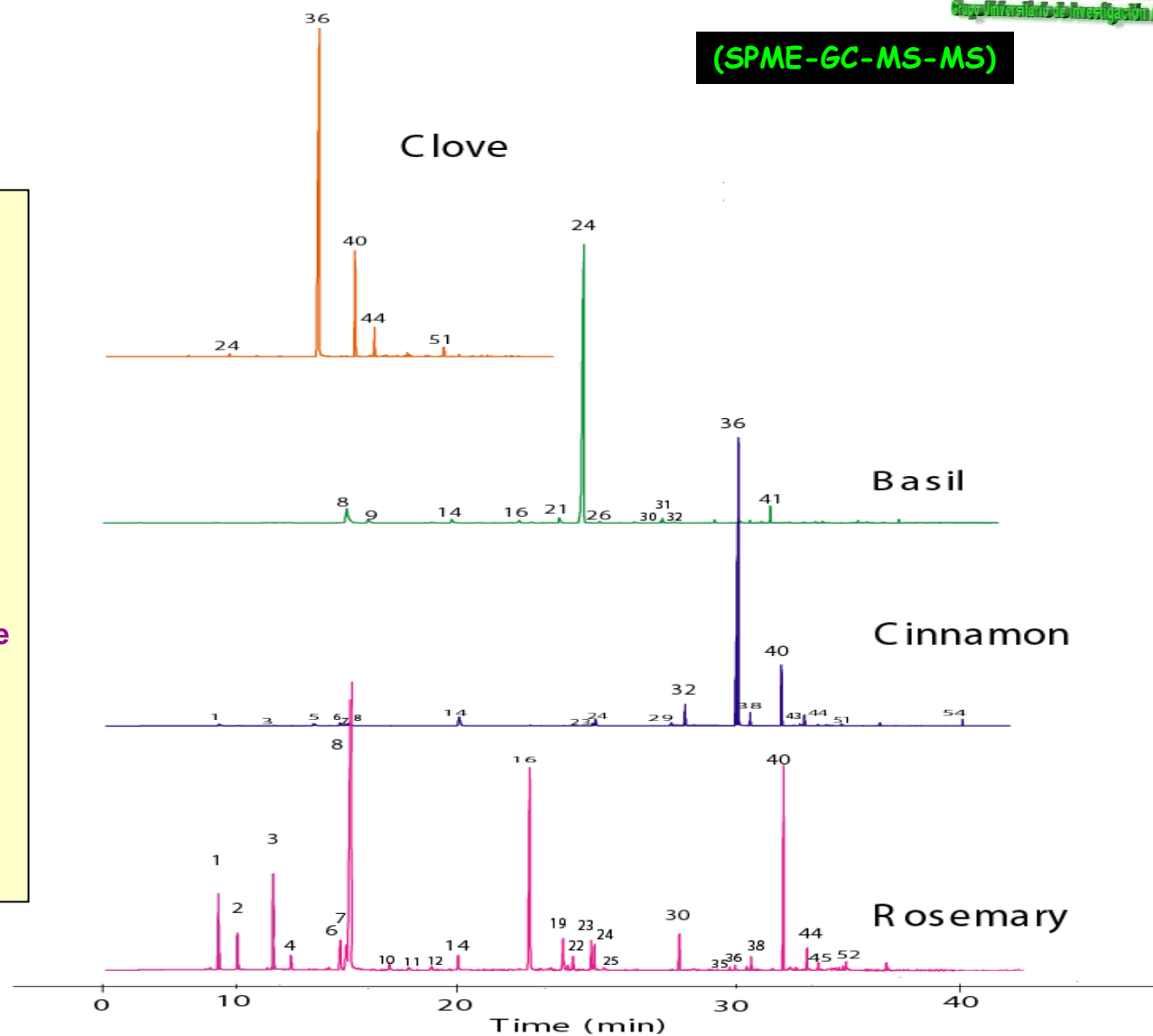
**Medida de la atmósfera en las mismas  
condiciones que el cultivo**



# Composición de la atmósfera

(SPME-GC-MS-MS)

- 1.-  $\alpha$ -pinene
- 2.- camphene
- 3.-  $\beta$ -pinene
- 4.-  $\beta$ -pinene
- 6.- p-cymene
- 7.- D-limonene
- 8.- 1,8-cineol
- 14.- linalool
- 16.- camphor
- 19.- borneol
- 23.-  $\alpha$ -terpineol
- 24.- estragol
- 29.- trans-cinnamaldehyde
- 30.- bornyl acetate
- 32.- safrol
- 36.- eugenol
- 40.-  $\beta$ -caryophyllene
- 41.- bergamotene
- 44.-  $\alpha$ -humelene
- 54.- benzyl benzoate





# Ejemplos

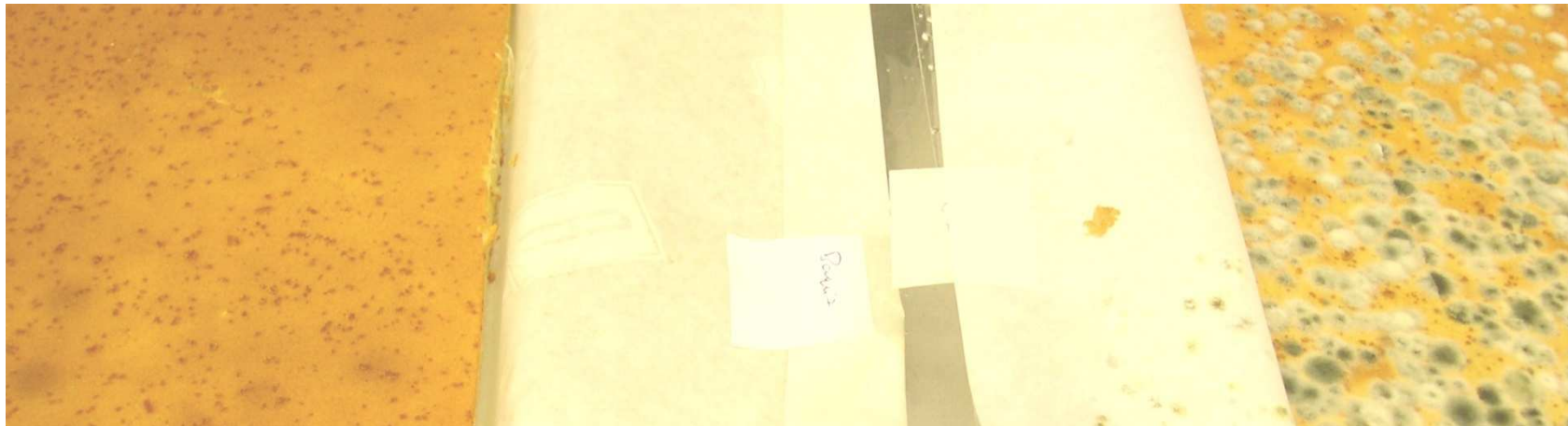


De 15 a 45 días con el polímero activo





# Ejemplos



**Activo**

**40 days**

**Control**



# Peach from Calanda in active packaging

**10 days**

**Room temperature**





# CAMPAÑA 2008

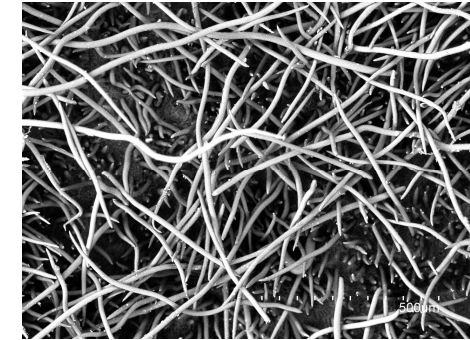
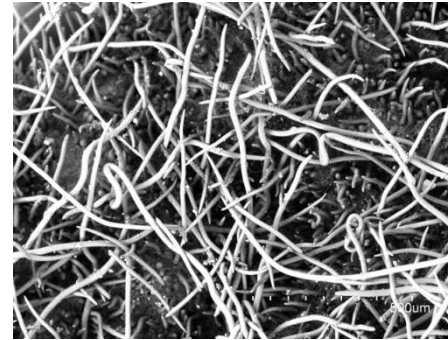
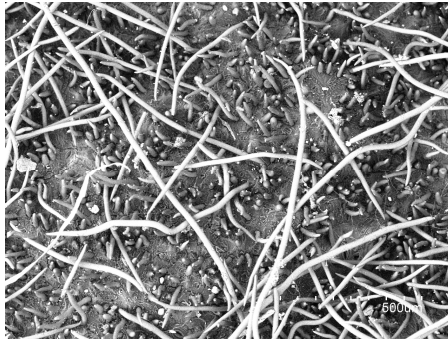


Control 12 días

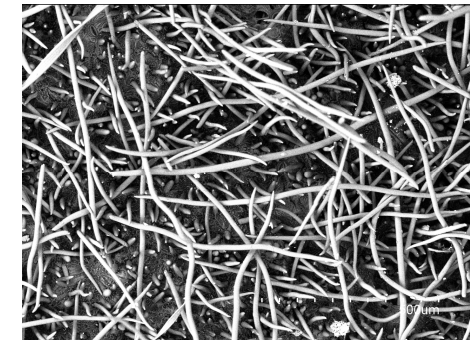
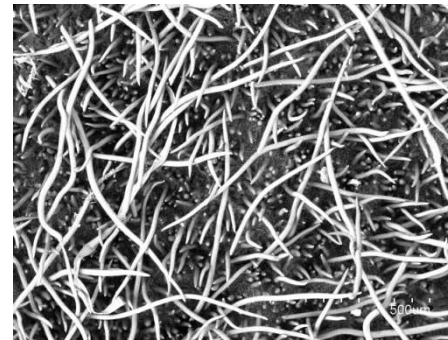
Etiqueta 12 días

Barqueta 12 días

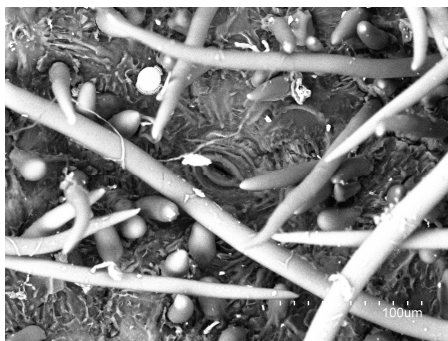
100x



100x



400x



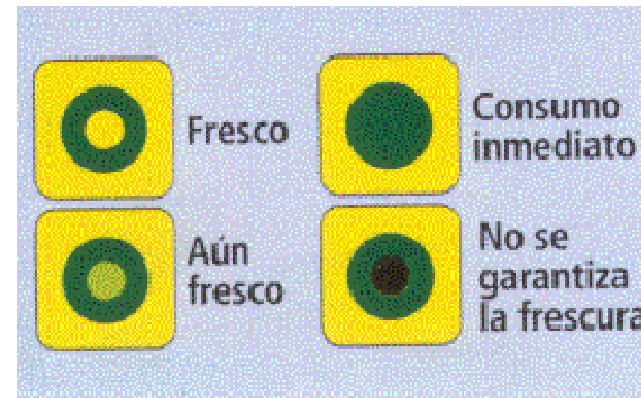
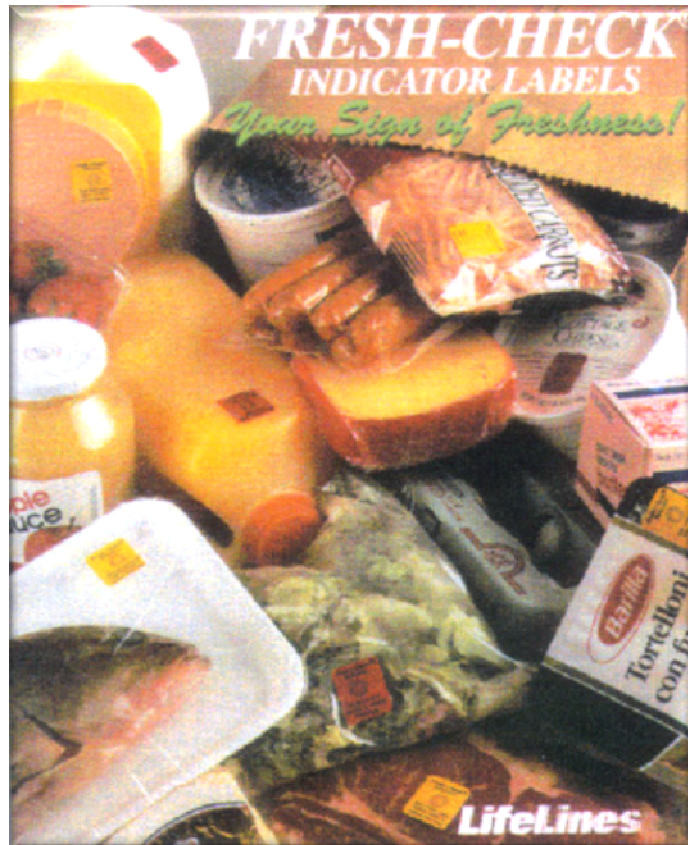


# Intelligent Packaging

- Information about the packaged product
  - Time-temperature indicators
  - Freshness/ Shelf life: bar codes disappear...
  - Presence of microorganisms... (New Patent from Univ. Zaragoza, Spain)
  - Indicator of ripeness
  - Indicator of ethylene content
  - Indicator of temperature: Label for white wine



# TTI - INDICATORS





## INDICATORS of OXYGEN

Color change based on chemical or enzymatic reactions





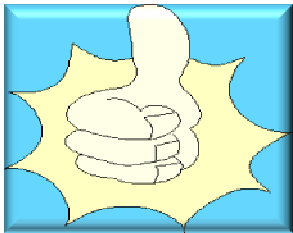
# GLOBAL OVERVIEW AND FUTURE (I)



Good RESULTS



2 EU PATENTS in plastic  
1 PCT PATENT IN P&B  
1 Patent of Intelligent Packaging



- ✓ Tests carried out in extreme conditions
  - the best conditions for microbial proliferation
- ✓ Clove, cinnamon, rosemary and oregano gave the best results
  - moulds and yeast-total inhibition
  - bacteria-inhibition >50%
- ✓ New natural non volatile antimicrobials
- ✓ All of them show CIDAL effect
- ✓ Several products in the market



# GLOBAL OVERVIEW AND FUTURE (II)



- ✓ Overall migration tests below limits
- ✓ Specific migration test below limits
- ✓ Organoleptic studies carried out
- ✓ Industrial tests carried out
- ✓ Developments carried out in plastics (semirrigid, flexible) as well as P & B.
- ✓ Cell damage and antimicrobial mechanism under study

Several products in the market right now  
Others in process





# ACKNOWLEDGEMENTS



## ✓ Research Projects:

INIA-CAL03-080-C4 (2004-2008)

AGL-07545 2004-2007

DGA-PM051,

PROFIT-FIT-060000-2004-92,

PROFIT-FIT 051-2005

PET-2006-0438: 2007-2009

Interreg III A-2005-2008

NAFISPACK 2008-2011

Marie Curie (IAPP-2010-2014)

## ✓ Industrial partners:

**ARTIBAL**

**RYLESA-REPSOL**

several Packaging companies

several Food companies





# Conclusiones



- Los envases activos son ya una realidad y hay demanda
- Los envases inteligentes son realidad y hay demanda
- Aunque todavía queda mucho por hacer, hay soluciones comerciales
- No es en ningún caso una solución universal y requieren optimización en cada producto
- La investigación continúa, cuanto mejor conozcamos cómo funciona mejor se diseñan los envases activos



# El grupo GUIA

