El futuro de los biopolímeros en el envase de frutas

Juan Pablo **Zoffoli** zoffolij@uc.cl Agnes **Evseev** aperezdearc@uc.cl Paulina **Naranjo** mnaranjg@uc.cl Jessica **Rodríguez** jvrodrig@uc.cl Departamento de Fruticultura y Enología, Laboratorio Poscosecha

El desarrollo de envases con materiales biodegradables es una realidad en el corto plazo. La masificación e industrialización se produce con aquellos materiales que pueden ser extruidos a alta temperatura, sobresaliendo los polímeros de almidón y ácido poliláctico. Investigaciones que puedan favorecer esta condición de los polímeros resulta fundamental para acceder a mayores alternativas comerciales.

La fabricación de envases para la industria de alimentos está masivamente desarrollada a través del uso de resinas derivadas del petróleo. Entre los tipos de materiales más utilizados se encuentran los polietilenos de alta y baja densidad (PET), policloruro de vinilo (PVC), polipropileno (PP), poli estirenos, tereftalato de polietileno (envase de bebidas) y etilen-vinil alcohol (EVOH). Cada uno de ellos se destaca por sus propiedades, principalmente transparencia, resistencia, flexibilidad, y la baja interacción química con el alimento que contienen. El costo de las materias primas y su procesamiento suele ser bajo, lo que aumenta sus usos, dificultando su reemplazo en el mercado. La industria del plástico experimentó un importante crecimiento a partir de la década de 1970, consolidándose, en la actualidad, con una producción en torno a las 290 millones de toneladas, siendo el uso en envases del orden del 39% (figura 1). El crecimiento de esta industria, sin embargo, contrasta con las externalidades negativas por la baja tasa de reutilización de los materiales y la lentitud de su degradación en el ambiente. Los biopolímeros o materiales biodegradables han surgido como una alternativa ambientalmente menos contaminante, utilizada para contener los alimentos y mantener las propiedades físicas, químicas evitando las contaminaciones externas, lo anterior cada vez más accesible por el menor precio de las materias primas.

Un biopolímero se define como un producto sólido, no metálico, de alto peso molecular que puede ser producido directamente del tejido vegetal o animal (fuente primaria) (almidón, caseína), o como residuo de un proceso alternativo (quitosano) o los polímeros producidos por medio de la síntesis química basados en un monómero natural biodegradable como el ácido láctico (ácido poliláctico, PLA) o los producidos por la degradación realizada por microorganismos como xantano y pululano.

Muchos de estos materiales se encuentran en forma natural, en tanto que otros pueden ser modificados en laboratorio para mejorar su tasa de degradación o sus propiedades mecánicas, así como también su permeabilidad a los gases y vapor de agua o condiciones de resistencia térmica, considerándose, estas últimas características, las más importantes en el rubro alimentario.

Trabajos realizados en el laboratorio de poscosecha han permitido caracterizar estos materiales y modificar sus propiedades para verificar su utilización en el embalaje de atmósfera modificada de frutas. Estos trabajos han sido apoyados por el financiamiento del proyecto FONDEF D1011096 "Envase de atmósfera modificada para el transporte y comercialización de cereza bajo fluctuación térmica hasta el consu-





midor final", en conjunto con las empresas San Jorge Packaging S.A. y AG Servicios y Compañía Ltda.

Materiales biodegradables

La velocidad de la biodegradación de un material depende de la temperatura, la humedad y el número y tipo de microorganismos presentes. Si estas tres características están presentes, el proceso en productos naturales es rápido, generando un compostaje en periodos de seis a 12 semanas, permitiendo un rápido ciclo en el uso de materiales.

Las altas exigencias medioambientales han generado una mayor inversión en el desarrollo de envases, prefiriéndose las materias primas de más fácil obtención, como la celulosa o el almidón. Los de mayor presencia en el mercado son aquellos polímeros que pueden obtenerse en la naturaleza y se optimizan en laboratorio a partir de síntesis externa como el ácido poliláctico o los almidones termoplásticos.

Para comprender en mayor profundidad, el uso y características de los biopolímeros en la conformación de envases, se detallarán los principales alcances de los materiales más utilizados en la elaboración de ellos v se comparan con los materiales de uso más frecuentes (figura 2).

Carragenina: Es un producto derivado de las algas rojas, utilizado principalmente por su baja permeabilidad al oxígeno. La carragenina es soluble en agua (baja barrera a la humedad), y presenta una baja fuerza mecánica, debido a la forma gelificante que se genera, además de presentar una alta fuerza antimicrobial. En la actualidad, es altamente utilizada en la industria farmacéutica e industria cosmética. Con el objetivo de mejorar las propiedades mecánicas de la carragenina, se ha probado en mezcla con almidón.

En la tabla 1, se analizan las variaciones en las propiedades de un film de carragenina al variar los aditivos utilizados en su fabricación La adición de 1% ácido oleico a la base de 1% carragenina + 0,4% glicerol + 0,4% PEG aumentó la permeabilidad del film al O2 de 11 cm3/m2 día a 73 cm3/m2 día, sin producir alteraciones importantes en la permeabilidad al vapor de agua tampoco en la resistencia y capacidad de elongación del film. Los datos comparativos indican la baja permeabilidad al oxígeno que caracteriza a este film en relación a los de polietileno.

Quitosano: Es un polisacárido derivado de quitina, previa remoción de los grupos acetilos en ambiente básico. La quitina es abundante en la naturaleza y se obtiene principalmente de los desechos de la industria pesquera, desde los exoesqueletos de los crustáceos. Este producto es ampliamente utilizado en la vida cotidiana, especialmente en el área cosmética, aunque generalmente en su formulación es necesario agregar otros compuestos para modificar su consistencia y generar solubilidad en agua. Su utilización se ha masificado por sus múltiples propiedades, siendo una de las principales su poder antimicrobiano, y ha sido investigado ampliamente como revestimiento en frutos, para evitar pudriciones. En Europa se lleva a cabo la iniciativa Chitopack" que utiliza nanofibras de quitina para la formación de envases rígidos.

El quitosano forma una película altamente resistente similar a la los polímeros sintéticos con una permeabilidad al oxígeno variable y modificable en función de los materiales utilizados para su fabricación (figura 2). Evaluaciones efectuadas con diferentes aditivos demostraron que la permeabilidad al oxígeno podía ser incrementada con el ácido fórmico en mayor proporción que al utilizar ácido acético como solvente (figura 3). Este polímero es bastante hidrofílico altamente permeable al vapor de agua con alta interacción con la matriz. La adición de ácido grasos reduce la permeabilidad al vapor de agua.

Almidón: Polímero natural conformado por los polisacáridos de glucosa amilosa y amilopectina, los almidones más usados provienen principalmente de especies como papa, maíz y arroz y son utilizados por sus propiedades gelificantes, retenedoras de agua y estabilizadoras. La proporción constitutiva de amilosa y amilopectina de los diferentes tipos de almidones determina las propiedades y los tipos de film. Film derivados de almidón ricos en amilopectinas son más permeables al vapor de agua que los derivados de amilosa, y la adición de glicerol (plastificante) incrementa esta permeabilidad. Una mayor proporción de amilosa determina películas con mayor capacidad de elongación y resistencia. El almidón ha sido uno de los más estudiados como material para la fabricación de envases debido a su abundancia en el ambiente. Sin embargo, sus propiedades hidrofílicas y baja resistencia han estimulado estudios que permiten superar estos inconvenientes, entre los cuales destacan la adición de silicatos (arcillas) y en el caso de los plastificantes han posibilitado aumentar la flexibilidad del material y en conjunto con la adición de agua y temperatura se ha logrado la extrusión del material y la formación de almidones termoplásticos, que permiten incluso la formación de láminas para el desarrollo de envases termoformados.

Caseína: esta proteína se obtiene principalmente de la leche a través de sus derivados caseinato de sodio o calcio, y ha sido evaluada como película para recubrir alimentos. Su uso se ha expandido por su facilidad para formar películas en un medio acuoso, pero su baja resistencia v especialmente su baja permeabilidad al oxígeno limitan su uso en el recubrimiento de frutas. Pese a ello, sí es muy útil para restringir la concentración de oxígeno en alimentos de rápida oxidación. El film de caseína tiende a quebrarse fácilmente cuando se seca, es altamente permeable al vapor de agua y soluble en agua, lo que limita su uso como embalaje en condiciones de alta humedad. La combinación de materias primas, con celulosa, hidrocoloides como gelatina ha permitido mejorar las cualidades de resistencia de la caseína para ser utilizada como material de embalaje.

Celulosa. Es el biopolímero más abundante en la naturaleza y se utiliza principalmente como reforzante, debido a su alta densidad, generando gran poder estructural y baja permeabilidad, actualmente empresas comerciales están desarrollando envases con formulación a base de celulosa para el envase de quesos, utilizando el sistema termoformado.

la celulosa por su estructura regular tiende a formar enlaces de hidrógenos de fibra de alta resistencia en la formación de papel y sus diferentes formas (cartón) ampliamente usado como material de embalaje. La celulosa es fácil de obtener, pero su uso es dificultoso debido a su naturaleza hidrofílica, por lo tanto, altamente sensible a la humedad. Los derivados de celulosa más populares son la carboxi-metil celulosa y acetato de celulosa este último de menor permeabilidad al vapor de agua y es el más usado en envases.

Ácido Poliláctico (PLA): El ácido láctico se obtiene de la fermentación del azúcar, principalmente de la caña y del maíz. La polimerización del ácido láctico en laboratorio origina el producto final. Este material se presenta muy firme, similar al acrílico, con características mecánicas similares al polietileno y es completamente degradado en el ambiente. Ha sido utilizado ampliamente por sus excelentes capacidades me-

cánicas, estas propiedades lo convierten en un material muy atractivo para el desarrollo de envases, destacando su resistencia, barrera a los diferentes aromas, además de su capacidad de sellado a bajas temperaturas y transparencia. La permeabilidad al vapor de agua es mayor que envases a base de PET, PP o PVC. Sin embargo, su poca ductilidad restringe su uso al envase de ciertos alimentos.

Empresas comerciales han logrado obtener PLA con alta resistencia a la temperatura, lo que permitido la fabricación de envases en el rubro bebestibles, masificándose su uso en Europa, Estados Unidos y Japón, en la fabricación de bandejas, botellas y bolsas. Estos materiales se encuentran en uso también en Chile, especialmente en bebidas (agua minerales) y bandejas para contener alimentos.

Existen otros materiales biodegradables, pero han sido menos explorados y los resultados obtenidos con ellos han sido menos promisorios: Curdlan (polisacáridos obtenido por fermentación de glucosa por bacterias), Gellan (polisacárido soluble en agua obtenido de la fermentación de glucosa por bacteria Sphingomonas elodea), Pululano (polisacárido formado por unidades de maltotriosa, producido a partir de almidón por el hongo Aureobasidium pullulans), Xantano (polisacárido extracelular producido por la fermentación de la glucosa o sacarosa del maíz por la bacteria Xanthomonas campestris).

El uso de envases biodegradables

La industria de los materiales biodegradables o bioplásticos es bastante dinámica. Su crecimiento se presenta exponencial en los últimos cinco años, alcanzando cerca de un 40% de su uso en el rubro alimentario (Asociación Europea de Bioplásticos).

En el mercado actual existen empresas que ofrecen materiales para realizar bioenvasado, como por ejemplo NatureWorks, que se ha especializado en el uso de PLA, destacando los contenedores utilizados para comercializar zanahorias en condiciones de atmósfera regular. Por otro lado se ha desarrollado más de una formulación con el PLA en esta misma empresa, obteniéndose el BIO PLA 121, utilizado principalmente para queso y para alimentos procesados como ensaladas con carne.

La empresa Ceramis, desarrolló un film para cubrir alimentos denominada PLA-Siox, siendo testeado en varios alimentos entre ellos vegetales y frutas mínimamente procesadas, destacando sus propiedades de alta transparencia, buena barrera contra los gases, vapor de agua y aromas, e igualdad de tiempo de vida útil para los productos en comparación a los envases tradicionales.

Un resumen del uso de los biopolímeros utilizados en el envase de frutas se muestra en la Tabla 2, observando que el almidón se presenta como el material principal.

El desafío de los productos hortofrutícolas

La utilización de los biopolímeros se ha dado principalmente en envase rígidos para contener alimentos y se ha buscado utilizar la propiedad de baja permeabilidad al oxígeno para productos cuya perecebilidad se produce por procesos oxidativos. Para los productos hortofrutícolas y especialmente las frutas, se requiere de envases que sean permeables al oxígeno y dióxido de carbono, debido a que el envase debe interactuar con la respiración del producto en el almacenaje, además de tolerantes a las condiciones de alta humedad relativa. incluso condensación. En este escenario, los envases de atmósfera modificada en base a biopolímeros han presentado un desarrollo más lento para hortalizas y frutas en fresco.

Una de las primeras evaluaciones de envases de AM con materiales biodegradables fueron realizadas por Makino e Hirata (1997) quienes probaron una lámina de un complejo de quitosano-celulosa y policaprolactona, en un envase de atmósfera modificada con lechuga y repollo reproduciendo permeabilidad similar entre los distintos envases comerciales para O2 y CO2.

Kantola y Helen (2001) realizaron evaluaciones en tomate con el uso de envases biodegradables en base a ácido poliláctico, reportando que no existió diferencia entre estos últimos y los formados por polietilenos de baja densidad. En tanto, Koide y Shi (2007), con otra formulación en base al ácido poliláctico evaluaron el comportamiento de pimentones, sin encontrar diferencias después de una semana de almacenaje entre ambos materiales.

Giacalone y Chiabrando, (2015) evaluaron un envase a base de almidón de maíz, comparándolo con polietileno de baja densidad, en almacenaje de cerezas por 15 días no observando diferencia significativa en cuanto a la calidad y condición.

Todas estas investigaciones se han desarrollado bajo el concepto de vida poscosecha en un tiempo menor a los tiempos de almacenaje de frutas frescas que se requiere en el mercado de exportación (mínimo de 45 días). Además, los envases tanto tradicionales como los biopolímeros no presentan aumentos importantes de permeabilidad ante alzas de temperatura situación similar a lo encontrado con los plásticos tradicionales lo cual implica en condiciones no controladas de temperatura, aumentos en la respiración de la fruta, con altos riesgos de fermentación.

El futuro

El desarrollo de envases con materiales biodegradables es una realidad en el corto plazo. La masificación e industrialización se produce con aquellos materiales que pueden ser extruidos a alta temperatura, sobresaliendo los polímeros de almidón y PLA. Investigaciones que puedan favorecer esta condición de los polímeros resulta fundamental para acceder a mayores alternativas comerciales.

El uso de biopolímeros en envases de fruta está limitado a la alta permeabilidad al vapor de agua y la sensibilidad de estos a la humedad. El estudio que optimice esta propiedad permitirá un uso más individual para hortalizas y frutas.

La utilización de materiales biodegradables en envases de atmósfera modificada no presentaría mayores inconvenientes. Sin embargo, no se espera que por este tipo de material se supere los inconveniente que existen en los envases tradicionales.

- Giacalone, G., & Chiabrando, V. (2015). Modified atmosphere packaging of sweet cherries with different packaging systems: effect on organoleptic quality. Acta Horticulturae, 1071, 87-95.
- Kantola, M., & Helen, H. (2001). Quality changes in organic tomatoes packaged in biodegradable packaging films. Journal of Food Quality, 24, 167–176.Koide, S., & Shi, J. (2007). Microbial and quality evaluation of green peppers stored in biodegradable film packaging. Food Control, 18(9), 1121–1125.
- Makino, Y., & Hirata, T. (1997). Modified atmosphere packaging of fresh produce with a biodegradable laminate of chitosan-cellulose and polycaprolactone. Postharvest Biology and Technology, 10, 247-254.

Tabla 1. Efecto del tipo de solvente sobre las propiedades físicas del film de carragenina

	Film solventes v aditivos	Permeabilidad O2 (cm3/m2 día)			Elongación al punto de ruptura
		02	Vapor agua	N	(%)
Carragenina	1% carragenina + 0,4% glicerol + 0,4% PEG	11	726,0	26,4	49,0
	1% carragenina + 0,4% glicerol + 0,4% PEG + 1% ac. oleico	73*	614,2 ns	25,5 ns	45,6 ns

Permeabilidad: evaluada a 25°C y 50% HR.

Tabla 2. Empresas que producen envases para alimentos con materiales biodegradables.

			Celulosa	PLA/PHA
Novamont	Italia	Χ		
Starch Tech	USA	Χ		
VTT Chemical Technology	Finlandia	Χ		
Fkur Kunstoffe	Alemania		Χ	
Metabolix	USA			PHA
Nature Works	USA			PLA
NODAX	USA			PHA
Novamont	Italia	Χ		
Cereplast	USA	Χ		
Plantic	Australia	Χ		
Biolice	Francia	Χ		
Cerestech	Canadá	Χ		
Taghleef Industries (Nativa)	EAU		Χ	
Amcor (Ceramis)	Australia			PLA

PLA: ácido poliláctico, PHA: Polihidroxialcanoatos

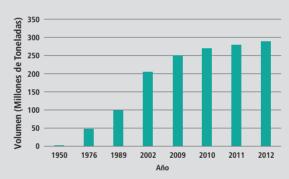


Figura 1. Evolución de la producción mundial de materiales de base de plástico entre el periodo 1950 a 2012. Fuente: PlasticsEurope (PEMRG)/Consultic.

Permeabilidad al oxígeno (cm3/m2 día)

EVOH - Carragenina - Almidón papa - Caseina - PHA - Permeabilidad agua en estado gaseoso (cm3/m2 día)

PLA

LDPF

Ouitosano

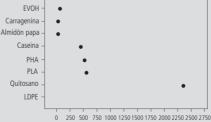


Figura 2. Permeabilidad al oxígeno y vapor de agua de diferentes biopolímeros y polímeros utilizados en envases de alimentos. Film de quitosano, caseína, almidón y carragenina fueron evaluados en laboratorio a 25°C y 50% HR, la información de los demás films fueron obtenidos de la literatura en condiciones similares. PLA: Polihidroxialcanoatos, Quitosano: 1% quitosano en 1,4% AA, caseína: 3% caseina + 1% glicerol + 0,5% ac. Oleico, almidón de papa: 3% Almidon de papa + 0,3%ac. cítrico + 1,1% glicerol, carragenina: 1% carragenina + 0,4 glicerol + 0,4% polietilen glicol (PEG).

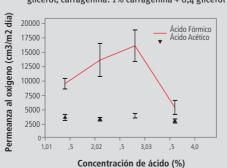


Figura 3. Efecto del tipo y concentración del solvente utilizado para solubilizar el quitosano en la permeabilidad del film al oxígeno.

^{*=}Promedio significativamente diferente según la prueba LSD Pco,o5.