



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



Escola Tècnica Superior  
d'Enginyeria Agronòmica i del Medi Natural

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Agronómica  
y del Medio Natural

USO DE NUEVOS MATERIALES ANTIMICROBIANOS  
SOSTENIBLES PARA ENVASADO ALIMENTARIO

Trabajo Fin de Grado

Grado en Ciencia y Tecnología de los Alimentos

AUTOR/A: Martínez Ferrer, María

Tutor/a: Jiménez Belenguer, Ana Isabel

CURSO ACADÉMICO: 2021/2022

## RESUMEN

Los envases activos abren las puertas a nuevas formas de conservación, más especializadas y adaptadas a los productos, como también, una ventana a la mejora de la sostenibilidad. Mediante la adición de agentes activos con funciones antimicrobianas y antioxidantes en el desarrollo de materiales biodegradables, sostenibles con el medio ambiente y comestibles se consiguen evitar las degradaciones causadas por cambios físicos, químicos y, sobre todo, microbiológicos que conllevan la pérdida de calidad de los alimentos; además de prolongar su vida útil y facilitar su transporte.

En el presente trabajo bibliográfico se realiza una búsqueda y recopilación de información sobre algunos tipos de envases activos, sus materiales, como son gelatinas, almidones, celulosas, etc.; y componentes antimicrobianos, como aceites esenciales. Se revisan sus usos aplicados en la industria alimentaria, las perspectivas de futuro de los nuevos materiales y sus posibilidades. La búsqueda se realiza mediante las bases de datos científicas y los recursos en línea obtenidos de ensayos profesionales reales.

**Palabras clave:** película, envasado, antimicrobiano, quitosano, celulosa, aceites esenciales, PLA, gelatina, alginato, agar, PHA.

Alumna: Martínez Ferrer, María

Tutora: Ana Isabel Jiménez Belenguer

Valencia, julio 2022

## **ABSTRACT**

Active packaging opens the doors to new forms of conservation, more specialized and adapted to products, as well as a window to improve sustainability. Through the addition of active agents with antimicrobial and antioxidant functions in the development of biodegradable, environmentally sustainable and edible materials, it is possible to avoid degradation caused by physical, chemical and, above all, microbiological changes that lead to loss of food quality, moreover, they help to prolong its useful life and facilitating its transportation.

In the present bibliographical work, a search and compilation of information is carried out on some types of active packaging, their materials, such as gelatin, starch, cellulose, etc.; and antimicrobial components, such as essential oils. Its uses applied in the food industry, the prospects of new materials and their possibilities are reviewed. The search is done using scientific databases and online resources obtained from real professional trials.

**Key words:** film, packaging, antimicrobial, chitosan, cellulose, essential oils, PLA, gelatin, alginate, agar, PHA.

Student: Martínez Ferrer, Maria

Mentor: Ana Isabel Jiménez Belenguer

València, July 2022

## RESUM

Els envasos actius obrin les portes a noves formes de conservació més especialitzades i adaptades als productes, com també obrin una finestra a la millora de la sostenibilitat. Mitjançant l'addició d'agents actius amb funcions antimicrobianes y antioxidants en el desenvolupament de materials biodegradables, sostenibles amb el medi ambient i comestibles s'aconsegueix evitar les degradacions causades per canvis físics, químics i, sobretot, microbiològics que condueixen a la pèrdua de qualitat dels aliments: a més a més d'allargar la seua vida útil i facilitar el seu transport.

En el present treball bibliogràfic es realitza una recerca i recopilació d'informació sobre alguns tipus d'envasos actius, els seus materials, com són gelatines, midons, cel·luloses, etc.; i components antimicrobians, com els olis essencials. Es revisen els seus usos aplicats a la indústria alimentaria, les perspectives de futur dels nous materials i les seues possibilitats. La recerca es realitza mitjançant bases de dades científiques i els recursos en línia obtinguts d'experiments professionals reals.

**Paraules clau:** pel·lícula, envàs, antimicrobià, quitosà, cel·lulosa, olis essencials, PLA, gelatina, alginat, agar, PHA.

Alumna: Martínez Ferrer, Maria

Tutora: Ana Isabel Jiménez Belenguer

València, juliol 2022

# Índice

## Resumen

## Índice de figuras

<b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. ENVASES ALIMENTARIOS .....</b>	<b>1</b>
<b>1.2. FABRICACIÓN DE ENVASES Y EMBALAJES .....</b>	<b>1</b>
<b>1.3. ENVASES ACTIVOS E INTELIGENTES .....</b>	<b>2</b>
<b>1.4. OBJETIVOS DE DESARROLLO SOSTENIBLE .....</b>	<b>3</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>5</b>
<b>3. MATERIAL Y MÉTODOS .....</b>	<b>6</b>
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>7</b>
<b>4.1. TIPOS DE MATERIALES EN ENVASES ALIMENTARIOS .....</b>	<b>8</b>
<b>4.1.1. POLÍMEROS DE RECURSOS AGRÍCOLAS .....</b>	<b>8</b>
<b>4.1.2. MATERIALES OBTENIDOS DE OTRAS FUENTES NATURALES .....</b>	<b>12</b>
<b>4.2. SUSTANCIAS NATURALES EN ENVASES ANTIMICROBIANOS .....</b>	<b>23</b>
<b>4.2.1. ACEITES ESENCIALES .....</b>	<b>24</b>
<b>4.2.2. BACTERIOCINAS .....</b>	<b>29</b>
<b>4.3. APLICACIONES DE LOS ENVASES ANTIMICROBIANOS .....</b>	<b>31</b>
<b>4.3.1. CARNE .....</b>	<b>31</b>
<b>4.3.2. PESCADO .....</b>	<b>32</b>
<b>4.3.3. FRUTAS Y VERDURAS .....</b>	<b>32</b>
<b>4.3.4. LÁCTEOS .....</b>	<b>32</b>
<b>5. CONCLUSIONES .....</b>	<b>33</b>
<b>6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>34</b>

## Índice de figuras

Figura 1. Objetivos de Desarrollo Sostenible.

Figura 2. Tipos de envases alimentarios según nuevos componentes y materiales.

Figura 3. Estructura del almidón: (A) Unidad de  $\alpha$ -D-glucosa y (B) unidades de  $\alpha$ -1,4 y  $\alpha$ -1,6-D-glucosa unidas.

Figura 4. Representación molecular de la estructura de la celulosa con el extremo reductor señalado.

Figura 5. Estructura química de los disacáridos del agar

Figura 6. Estructura química del alginato: (a) monómeros de alginato, (b) formación de la cadena (c) distribución en bloques

Figura 7. Estructura química del Polihidroxicanoato (PHA) y del Poli-3-hidroxitirato (PHB).

Figura 8. Estructura química del PHBV.

Figura 9. Estructura química de la quitina (izquierda) y del quitosano (derecha).

Figura 10. Estructura de la mayoría de los componentes presentes en los aceites esenciales

## Índice de gráficos

Gráfico 1. Utilización y clasificación de los artículos encontrados

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1 Los envases alimentarios

Una elevada cantidad de productos alimenticios se pierden cada año, siendo la oxidación, el deterioro microbiano y el metabolismo las principales causas del deterioro de muchos alimentos. Estos procesos están directamente relacionados con la pérdida de calidad e inocuidad de los alimentos, incluso con una disminución de su valor nutricional (Han, 2005; Motelica, et al., 2020). Los Centros para el Control y la Prevención de Enfermedades (CDC) documentan que 76 millones de personas aproximadamente en los EE. UU. desarrollan enfermedades transmitidas por los alimentos anualmente (Glenn Morris, 2011).

Los envases y embalajes son muy importantes no solo para proteger un producto, sino para mantenerlo en condiciones óptimas, conservarlo, transportarlo y comercializarlo de manera que mantenga las condiciones de calidad y seguridad necesarias. Para conseguir estos propósitos el tipo de envase utilizado es clave para determinar la vida útil de un alimento (López-Rubio, et al., 2004). En Europa, de todo el plástico utilizado, el envase y embalaje supone el 37% del material procedente del petróleo. Debido a que es un recurso limitado, la investigación de nuevos materiales biodegradables y renovables determinará el futuro de los envases (ITENE, 2011). Los materiales biodegradables, por su elevado potencial, son una buena alternativa para el envasado alimentario, así como presentan soluciones a diversos problemas medioambientales causados por los residuos generados actualmente; en los estudios de los últimos años se investiga el uso de parte de estos residuos, como las cáscaras de productos agrícolas, para obtener biomateriales (almidón, PLA, biopolietileno) o componentes (fenoles, aldehídos, cetonas) (Cazón, et al., 2017; Herrera-Rengifo, et al., 2020). Además, son útiles para disminuir la pérdida de alimentos en el procesado y el desperdicio alimentario una vez llegado al consumidor final. Las pérdidas totales de alimentos ascienden al 40% de las pérdidas totales, tanto en países subdesarrollados como desarrollados (Motelica, et al., 2020).

Los envases alimentarios han sido entendidos como barreras pasivas que retardan los efectos indeseados del ambiente en el producto. Actualmente, la predisposición del desarrollo de materiales es que tengan un papel activo en la conservación de alimentos, se investiga la interacción entre el alimento y el medio ambiente para desarrollar nuevos sistemas de envasado, que satisfagan las nuevas necesidades del consumidor cada vez más interesado en consumir productos mínimamente procesados, bien conservados, frescos listos para el consumo y con sabor distribuidos desde centrales de procesamiento. Esto supone un gran desafío para la seguridad y calidad alimentaria (López-Rubio, et al., 2004; Appendini & Hotchkiss, 2002).

A raíz del desarrollo de nuevas tecnologías surgió el concepto de **envase activo**. Los **materiales y objetos activos** sirven para la prolongación de la vida útil o para mantenimiento o mejora del alimento envasado, por tanto, su diseño está pensado para la incorporación de componentes liberadores de sustancias al alimento envasado o al entorno o para la absorción de sustancias del alimento o su entorno. (EUR-Lex, 2009).

## 1.2 Fabricación de envases y embalajes

La fabricación de envases requiere un exhaustivo conocimiento de la legislación que dichos envases deben cumplir para cumplir con todos los requerimientos tanto de seguridad como de calidad. En primer lugar, los **materiales en contacto con alimentos** (MCA's), que se encuentran definidos en el Reglamento (CE) N° 450/2009, modificación del Reglamento (CE) N° 1935/2004, donde se establecen los principios generales para los mismos, las definiciones sobre materiales y objetos activos e inteligentes, los requisitos, las medidas a cumplir y el listado de sustancias que pueden utilizarse en componentes activos e inteligentes con sus especificaciones (EUR-Lex, 2009).

En segundo lugar, es importante que se sigan las buenas prácticas de fabricación para que, en su empleo, no transfieran sus componentes a los alimentos en cantidades que puedan modificar la composición o las propiedades organolépticas de los alimentos. Así como tampoco pueden dar una información sobre el estado de los alimentos que pueda inducir a error a los consumidores y se asegure la calidad de los materiales conformes a las normas aplicables, sus estándares y no se utilicen de forma perjudicial para la salud humana o supongan un peligro para la misma. (EUR-Lex, 2006).

Actualmente, las líneas de investigación y estudio más novedosas se centran en el objetivo de conseguir la incorporación de sustancias activas en el propio material del envase y que, a su vez, sean sostenibles. Los primeros diseños de sistemas activos utilizaban objetos, como bolsitas o saquitos, dentro del envase; sin embargo, esto de cara al consumidor puede provocar rechazo del producto o incluso puede resultar tóxico (López-Rubio, et al., 2004).

Las técnicas de fabricación según Bastarrachea y col. (2015) de capas para envases activos más frecuentes son: capas con agentes incrustados para la liberación controlada, inmovilización en la superficie por enlaces no covalentes, inmovilización en superficie por enlaces covalentes, por capas alternadas ensambladas o *photografting* (injerto de polímeros mediante la exposición a luz UV).

La aplicación directa de agentes antimicrobianos sobre la superficie, mediante métodos de pulverización o inmersión, no siempre es efectiva ya que la rápida difusión limita el efecto a la superficie del alimento, es decir, no se consigue afectar a la microbiota interior. Habitualmente se utilizan mecanismos de transferencia de masa (migración, sorción, permeación) junto con reacciones químicas o enzimáticas en muchos tipos de envases antimicrobianos que se investigan (Bastarrachea, et al., 2015).

Las formulaciones de materiales que habitualmente se utilizan para películas biodegradables/comestibles y recubrimientos están compuestas de polisacáridos, proteínas y lípidos, así como la combinación de estos tres para mejorar las características de la mezcla y la adición de componentes que les atribuyen mejores funciones (Atarés & Chiralt, 2016).

### 1.3 Envases activos e inteligentes

Los materiales y objetos activos en contacto con alimentos que son aquellos cuyo propósito es prolongar el tiempo de conservación, mantener o mejorar el estado de los alimentos envasados, y están diseñados para incorporar deliberadamente componentes que transmitan o retengan determinadas sustancias a los alimentos envasados o al entorno del envase. Es decir, tienen el objetivo de aumentar la calidad y seguridad del alimento con el fin de prolongar su vida útil (EUR-Lex, 2004).

Tradicionalmente, el papel protector del envase ha sido pasivo, actuando como barrera entre el alimento, la atmósfera que rodea al alimento y el ambiente externo. Las funciones protectoras que se están desarrollando son: atmósfera modificada (MAP), envasado activo, envasado inteligente y la aplicación de nanomateriales (Yildirim, et al., 2018). Los envases activos se pueden clasificar por sistemas y funciones:

- Sistemas que actúan sobre la temperatura.
- Sistemas que actúan sobre el espacio de cabeza:
  - Absorbentes de gases ( $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O^w$ ,  $C_2H_4$ )
  - Emisores de sustancias antimicrobianas ( $CO_2$ ,  $C_2H_4$ )
  - Reguladores de humedad
- Sistemas que modifican la composición del alimento o interaccionan directamente con él:
  - Antimicrobianos
  - Absorbentes de olor y sabor
  - Enzimáticos

- Antioxidantes (naturales, sintéticos, basados en vitaminas)

El mecanismo de actuación puede ser de dos formas diferentes: bien con un objeto activo dentro del envase con el alimento, como una bolsita o una etiqueta; o bien por incorporación del propio elemento activo en el material del envase como un biopolímero o capas o revestimientos de sustancias antimicrobianas, mucho más aceptable por los consumidores ya que no se observa ningún elemento en el envase (AIMPLAS, 2002 y Motelica, et al., 2020).

En resumen, los materiales y objetos activos liberadores pueden formar parte de los envases activos, son aquellos diseñados para incorporar intencionadamente componentes que liberarán sustancias en el alimento envasado, en su superficie o en su entorno. Y las sustancias activas liberadas son las destinadas a ser liberadas en el alimento envasado, en su superficie o en su entorno por materiales y objetos activos liberadores y que cumplen un propósito en el alimento (EUR-Lex, 2009).

El presente trabajo, se centra en los envases activos antimicrobianos. Para la construcción de estos, hay diferentes posibilidades (Han, 2005), puede ser un envase en contacto directo entre el alimento y la superficie con la sustancia antimicrobiana, o un agente sin contacto con el alimento en el envase (Motelica, et al., 2020). Los envases activos antimicrobianos se clasifican en:

- Envase antimicrobiano de liberación.
- Envase antimicrobiano con recubrimiento convencional.
- Envase antimicrobiano inmovilizador.
- Bolsas/Recipientes con antimicrobianos.
- Película comestible.

Los agentes activos se pueden incorporar a los revestimientos para envases activos mediante varias tecnologías, incluidas aquellas en las que se pretende que el agente activo migre al producto envasado (incrustación, inmovilización no covalente, algunas técnicas de deposición capa por capa) y no, tecnologías migratorias en las que se pretende que el principio activo permanezca estable en la matriz del envase (inmovilización covalente, algunas técnicas de deposición capa a capa, fotoinjerto). Los recubrimientos de liberación controlada son aquellos en los que los agentes activos se han incorporado a las matrices de los materiales poliméricos, desde los cuales se espera que migren y ejerzan su función específica dentro de un producto envasado, ya sea antimicrobiano, antioxidante, biocatalítico o nutracéutico (Bastarrachea, et al., 2015).

Además, la globalización de la industria alimentaria y de los estándares y regulaciones obligan a que estas nuevas tecnologías y materiales deban someterse a exámenes y estudios exhaustivos para cumplirlos. A su vez, necesitan adaptarse a nuevos tratamientos a los que son sometidos algunos alimentos como irradiación, procesos de altas presiones, campos de pulsos eléctricos, tratamientos UV o el envasado antimicrobiano; para que sean aptos, los materiales que componen estos nuevos envases tienen que diseñarse para que resistan los procesos químicos, presión o luz UV (Han, 2005).

## **1.4 Objetivos de Desarrollo Sostenible**

La presión a la industria alimentaria por la búsqueda de nuevos materiales más sostenibles, como las películas biodegradables o los biopolímeros, hace que el desarrollo de nuevos envases más sostenibles sea una preocupación actual. El mercado global de envasado alimentario se estimó por más de 3000 billones de dólares en 2019, prediciendo un aumento del 5.2% anual. Siendo el plástico el material con mejores propiedades y menor precio, se espera que aumente su uso y con ello los problemas medioambientales causados y derivados del petróleo (Motelica et al., 2020).

Por ello se relacionan los materiales más sostenibles tratados en este trabajo con los Objetivos de Desarrollo Sostenible de la Agenda para 2030 de las Naciones Unidas.



Figura 1. Objetivos de Desarrollo Sostenible (Naciones Unidas, 2015).

**Objetivo número 2:** Hambre cero. Un cambio en la modalidad de envasado de alimentos puede contribuir al envasado y transporte más sostenibles conservando los alimentos seguros por más tiempo de forma que se puedan hacer llegar más lejos (Naciones Unidas, 2015).

**Objetivo número 9:** Innovación, Infraestructura e Industria. La innovación de nuevos materiales para envasado, reinención de la industria tanto alimentaria como de fabricación de envases y embalajes (Naciones Unidas, 2015).

**Objetivo número 11:** Ciudades y comunidades sostenibles. Gracias a la reducción de residuos generados por los envases convencionales, con películas biodegradables y comestibles se generarían menos desperdicios (Naciones Unidas, 2015).

**Objetivo número 12:** Producción y consumo responsables. El aprovechamiento de los recursos naturales y priorización sobre envases altamente contaminantes que se acumulan y destruyen el planeta. El impulso de empresas basadas en economía circular (Naciones Unidas, 2015).

**Objetivo número 13:** Acción por el clima. La reducción del uso de materiales no reutilizables e inversión en nuevos materiales reciclables y biodegradables disminuyendo los residuos generados por la industria y la reducción de desperdicio alimentario por mayor duración de los alimentos perecederos (Naciones Unidas, 2015).

Algunas empresas ya hablan de su aplicación de los ODS como *ainia* que apuesta por envases más sostenibles y con mejores características para respetar el medio ambiente y el impacto que suponen en él, para reducir costes de materias primas y materiales, y para satisfacer al consumidor actual cubriendo sus necesidades, tanto de calidad y seguridad como de comodidad. Así como, por una reducción del impacto ambiental mediante la disminución de emisiones y residuos, consumo de agua, electricidad y recursos, diseño de procesos más eficientes y aprovechamiento de productos (ainia, 2019).

La empresa Aneto, se convirtió en la primera marca de caldos del mercado en sustituir sus envases por un modelo innovador de Tetra Pak fabricado en un 87% con materias primas renovables de origen vegetal, concretamente polímeros vegetales procedentes de caña de azúcar tanto en las capas del material del envase como en el tapón; reduciendo así un 18% sus emisiones de CO<sub>2</sub> (TetraPak, 2021).

La conocida empresa Tetra Pak, de envases para alimentos, el pasado año se asoció con Poka, plataforma de enseñanza y solución de problemas para la industria manufacturera, para promover un consumo y una producción más responsables. Mediante la mejora de la producción con menos recursos, aumentando su eficiencia y con una producción más sostenible. La colaboración dota a los profesionales de la industria alimentaria con tecnología, herramientas y formación que acelerarán los procesos para cumplir su objetivo de residuos cero. De esta manera, TetraPak sigue mejorando su oferta de servicios y soluciones para la capacitación y el acompañamiento a sus clientes, comprometidos con diversos ODS trabajan en la reducción del impacto medioambiental en sus operaciones y en la mejora de rendimiento de sus productos; incluyendo un continuado desarrollo de envases medioambientalmente eficientes que protegen los alimentos y evitan su desperdicio (TetraPak, 2021).

Otras empresas de alimentos que también juegan a favor del desarrollo sostenible son, por ejemplo, Danone y Coca-Cola trabajan en la reciclabilidad de sus envases, como también: Grupo Bimbo, Nestlé, PepsiCo México, Femsa o Mc Donald's (Sueiro, 2021; ExpokNews, 2021).

## **2. OBJETIVOS**

El presente trabajo bibliográfico tiene por objetivo hacer una búsqueda, recopilación y análisis crítico sobre los materiales y componentes antimicrobianos en envasado alimentario que actualmente se usan, se conocen y se desarrollan; como también analizar las novedades y avances en el campo de investigación de dichas sustancias y materiales de los envases antimicrobianos, entre los años 2000 y 2021.

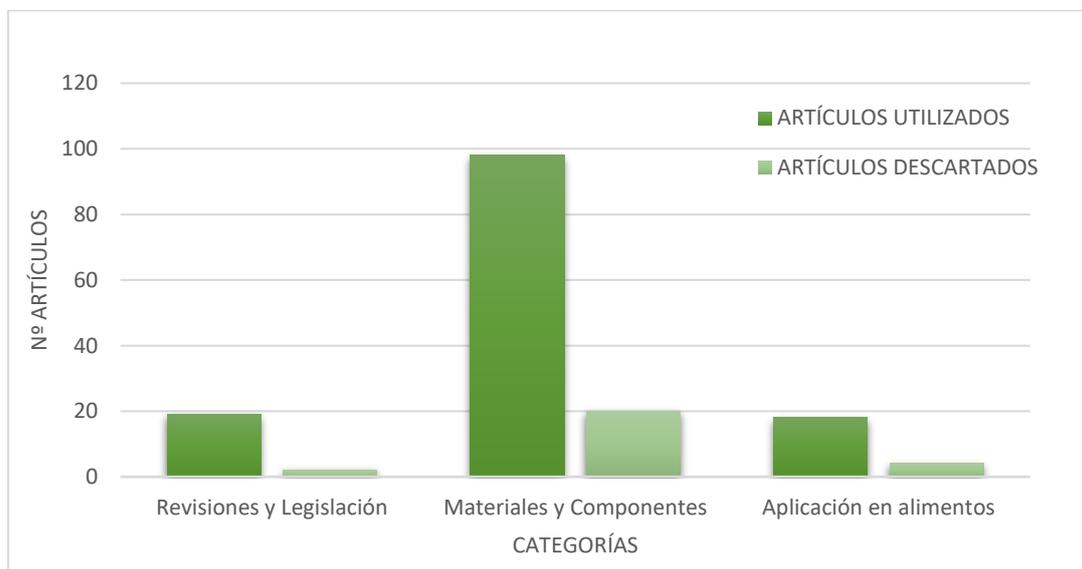
Estudiar la relación existente de los envases inteligentes con la sostenibilidad del medio ambiente y la posibilidad de desarrollo de este tipo de materiales para evitar el desperdicio alimentario y la fabricación de envases más sostenibles, por ser más reciclables o incluso biodegradables, reduciendo así la cantidad de residuos. Aspecto directamente relacionado con los Objetivos de Desarrollo Sostenible de las Naciones Unidas, la investigación y la fabricación de nuevos envases, alternativos a los plásticos altamente contaminantes, permitirán la consecución de varios ODS y el desarrollo sostenible de los mismos.

### 3. MATERIAL Y MÉTODO

La realización de la presente investigación se basa en la búsqueda de estudios e información en las bases de datos y buscadores científicos, como PubMed, ScienceDirect y RiuNet, de los cuales se extrae la información de fuentes tanto primarias (artículo de publicaciones periódicas, monografías, tesis) como secundarias (compilaciones, resúmenes, etc.).

La búsqueda se basa en las palabras clave tanto en castellano como en inglés relativas a los envases, técnicas de envasado y materiales antimicrobianos, como, por ejemplo: envase antimicrobiano, envase activo, quitosano, alginato, aceites esenciales, PLA, películas comestibles.

Se recopilaron un total de 140 artículos los cuales se clasificaron dentro de las siguientes categorías: recopilaciones de estudios similares (revisiones) y normativas/legislación, tipos de envases y materiales que los componen (aceites esenciales, almidón y celulosa regenerada, PLA, quitosano), uso en distintos alimentos y funciones que desempeñan.



**Gráfico 1.** Utilización y clasificación de los artículos encontrados (Elaboración propia).

En las fuentes de búsqueda, mediante las palabras “Envases antimicrobianos” con los filtros de idioma: inglés; años: desde el año 2000 hasta actualmente; y todas las áreas de estudio relacionados con alimentos y su microbiología, innovación y tecnología y envasado, se encuentran más de 6000 resultados de artículos científicos, tanto de investigación como de revisión.

Tal y como se puede observar en el **Gráfico 1**, algunos artículos fueron rechazados; aunque fueran sobre envases y materiales, la razón de no aplicarse era principalmente por falta de información relevante para el presente trabajo.

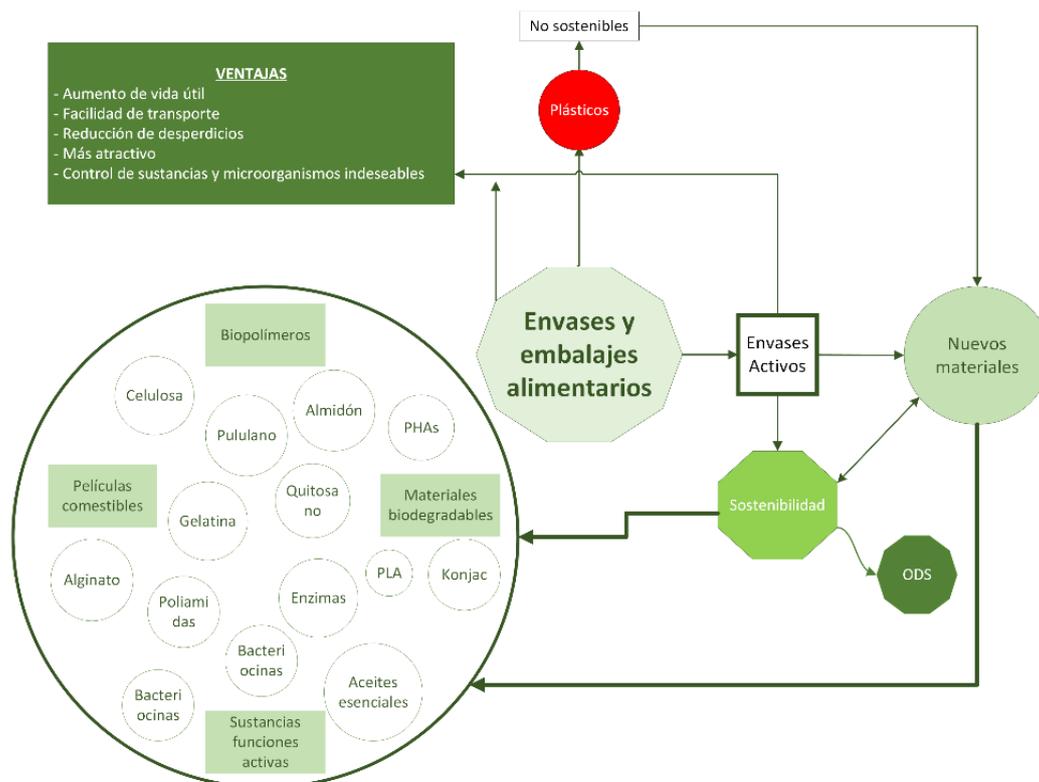
## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Durante las últimas dos décadas, el desarrollo e innovación de envases inteligentes ha ido ganando presencia en el envasado alimentario. Reflejo de la necesidad de novedad y eficiencia económica en procesos comerciales que reduzcan pérdidas de productos y resuelvan problemas de calidad y seguridad mediante la cadena de suministro. (Vanderroost, et al., 2014).

Los agentes antimicrobianos en envases activos se pueden incorporar en el material del envase como películas, hojas, recubrimientos o en los espacios de este en el interior de bolsas. La función de estos agentes es de modificar las interacciones entre el alimento/espacio de cabeza/envase basadas en reacciones físicas, químicas y biológicas (Han, 2005).

Existen muchos tipos de envases antimicrobianos según su composición y la forma en que actúan con el entorno y sobre el alimento. En primer lugar, los envases que emiten o eliminan **compuestos volátiles antimicrobianos**: los secuestradores de oxígeno, los emisores de óxido de cloro y los fungicidas (etanol, imazalil...). En segundo lugar, los envases que liberan sustancias en el alimento como **bacteriocinas** (nisinas, lacticina...) o **enzimas** (lisozima). En tercer lugar, los envases que evitan el crecimiento de microorganismos por contacto mediante **sales de plata** en **zeolitas**. En cuarto lugar, los materiales antimicrobianos como el **quitosano**, los **alginatos**, las **poliamidas** irradiadas, etc. Y, por último, existen formulaciones líquidas compuestas de **aceites esenciales** y extractos de plantas aromáticas (Bastarrachea, et al., 2015; Khairuddin, et al., 2017).

A continuación, se van a clasificar algunos de los materiales y componentes para envases activos para conocer su tecnología, actuación y las ventajas que presentan. En el esquema siguiente se puede ver un resumen.



**Figura 2.** Tipos de envases alimentarios según nuevos componentes y materiales (Elaboración propia).

## 4.1 TIPOS DE MATERIALES EN ENVASES ALIMENTARIO

Respecto a materiales que se han sido investigados y obtenido buenos resultados, encontramos de diferentes tipos.

### 4.1.1 POLÍMEROS OBTENIDOS DE RECURSOS AGRÍCOLAS

Las películas de biopolímeros generalmente, compuestas de polisacáridos o proteínas, muestran buenas propiedades mecánicas y ópticas, dado que las fuerzas intermoleculares con las que se forman las películas son enlaces covalentes y/o interacciones electrostáticas, hidrofóbicas o iónicas. Además de ser una barrera eficaz para los gases, particularmente contra el oxígeno (O<sub>2</sub>), contribuyendo así a aumentar la vida útil de los alimentos sin crear condiciones anaeróbicas, las películas pueden mejorar instantáneamente la fuerza física del alimento. Aunque, dichas películas se humectan con agua por su hidrofilia, razón por la que su actividad de agua ( $a_w$ ) incrementa y sus propiedades barrera son pobres (Han, 2005; Jiménez, et al., 2010). En polisacáridos, como almidones, derivados de celulosa y gomas vegetales en general, las principales propiedades funcionales dependen en gran medida de su contenido de agua y, por lo tanto, de la humedad ambiental (Bertuzzi, et al., 2007).

El uso de películas o recubrimientos hechos de materiales biodegradables está siendo de interés entre los investigadores. Tanto los envases de alimentos como los recubrimientos comestibles pueden prolongar la vida útil de los alimentos al evitar daños químicos, físicos o biológicos (Fabra, et al., 2009).

Estos hidrocoloides se pueden obtener de fuentes naturales y renovables como plantas, animales o microorganismos. La celulosa y sus derivados, el quitosano, el almidón, el alginato, la pectina, el pululano y la carragenina son los polisacáridos más ampliamente estudiados en el campo de los envases biodegradables (Cazón, et al., 2017). Además, admiten agentes activos y los liberan en el alimento como agentes antimicrobianos o antioxidantes naturales (Cazón & Vázquez, 2021).

Además, las películas comestibles y los recubrimientos aplicados en el envasado activo tienen como funciones adicionales la comestibilidad y la biodegradabilidad, a parte de la preservación del alimento; la película contribuye como envase, pero actúa como componente del alimento. Como es normal que las películas estén formadas por más de un componente, necesitan protección contra la actividad antimicrobiana (Han, 2005).

Los requisitos para las películas comestibles en alimentos pueden ser muy complejos, la función activa del aditivo no puede ser la principal consideración a la hora de formular el revestimiento. Las películas protegen alimentos de daños físicos causados por impacto mecánico, presión o vibraciones, entre otros. Además, los recubrimientos comestibles deben pasar exámenes estandarizados como la fuerza de tensión, alargamiento a la rotura, módulos elásticos, fuerza de compresión, resistencia a la abrasión, fuerza de adhesión, etc. La eficiencia y las propiedades funcionales de las películas comestibles y de los materiales de revestimiento son muy dependientes de las características propias de los materiales de los que se componen (Han & Gennadios, 2005).

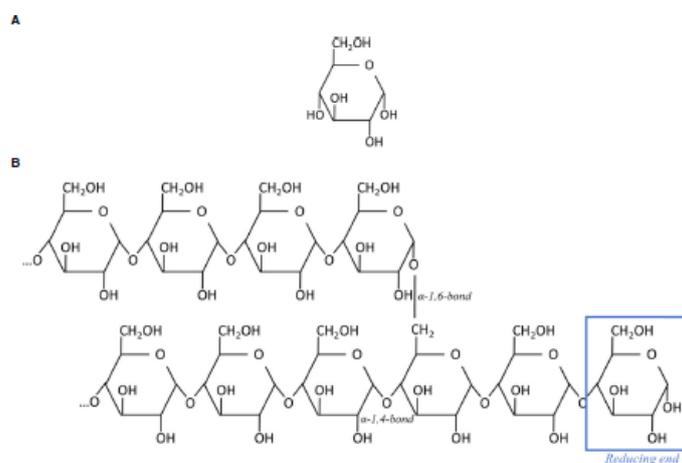
A continuación, en este apartado se comentan algunos de los polímeros que se pueden obtener a partir de recursos o desechos procedentes de la industria agrícola y sus aplicaciones en el envasado de alimentos.

#### **Almidón**

El almidón es el material puro renovable más utilizado por diferenciarse en sus exclusivas características físicas y químicas respecto a otros carbohidratos. Su origen es vegetal, se obtiene de cereales (maíz, arroz, trigo, avena), tubérculos (patata, tapioca) y legumbres (guisantes y frijoles); y se almacena intracelularmente en forma de pequeños

gránulos (Tadini, 2017). Estos gránulos de almidón se componen por un 98% de carbohidratos compuestos por unidades de  $\alpha$ -D-glucopiranosas; está conformado por uniones de amilosa y amilopectina, responsables de su semi-cristalinidad; la cadena no ramificada de amilopectina se une mediante enlaces  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 4) y la amilopectina es una cadena muy ramificada por uniones  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 4) y  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 6), variando su proporción en función del organismo del que proceda (Joye, 2019; Han & Gennadios, 2005), se puede ver esta estructura en la **Figura 3**.

Para las películas producidas fundamentalmente de almidón, es necesario convertir una forma semicristalina nativa en una forma amorfa de almidón. Se pueden producir dos reacciones diferenciados por el contenido de agua en el sistema: la gelatinización y la fusión del almidón. Aunque ambos destruyen la forma semicristalina nativa del almidón dando como resultado polímeros de almidón amorfos, las propiedades mecánicas y de permeabilidad de las películas son bastante diferentes. El proceso de obtención de una película requiere la gelatinización del almidón y para que se produzca, se necesita un exceso de agua y calor (Lumdubwong, 2019).



**Figura 3.** Estructura del almidón: (A) Unidad de  $\alpha$ -D-glucosa y (B) unidades de  $\alpha$ -1,4 y  $\alpha$ -1,6-D-glucosa unidas (Joye, 2019)

El almidón, considerado bio-plástico, a pesar de sus propiedades mecánicas por sí solo no puede formar películas satisfactorias (alta elongación a la rotura y resistencia a la tracción, densidad relativa baja, flexibilidad), a menos que esté plastificado, mezclado con otros materiales, modificado químicamente o modificado con una combinación de estos tratamientos. Generalmente, los polialcoholes son los tipos más comunes de plastificantes para películas biodegradables, incluidos el propilenglicol, el glicerol, el sorbitol y otros polioles; el común almidón termoplástico (TPS) utilizado en envases alimentarios (Jiménez, et al., 2013; Alrefai, et al., 2020).

En presencia de plastificante y calor, el almidón sufre una desestructuración espontánea que da como resultado la formación de una masa fundida homogénea conocida como almidón termoplástico (TPS); gracias a la estructura lineal de la amilosa, la cual hace que se asemeje mucho al comportamiento de los polímeros sintéticos convencionales. Mezclar TPS con otros materiales es uno de los enfoques más efectivos ya que es simple, rápido y rentable (Jumaidin, et al., 2016).

El almidón es la principal materia prima de este tipo de bioplástico. Es insípido, inodoro, suave y generalmente viene en forma de polvo granulado. Además, se produce en las plantas durante la fotosíntesis y se puede obtener mediante diversos métodos, que no requieren demasiados recursos, de frutas y vegetales; por lo que presenta ventajas respecto a sus propiedades y posibilidades de combinación con otros componentes y bajo coste, debido a su elevada disponibilidad y por ser renovable y biodegradable se considera una de las materias primas más prometedoras, así como la incorporación del propio almidón con fibras naturales como materiales reforzados para producir TPS (Alrefai, et al., 2020).

Los investigadores en busca de la mejora de las propiedades mecánicas mezclan el almidón nativo de diferentes fuentes o con otras sustancias. Se ha demostrado que la adición de nanorellenos mejoran las propiedades físicas y mecánicas de las películas bio-compuestos (Jogee, et al., 2021). Para el desarrollo de biopolímeros entre los almidones más utilizados se encuentran: maíz, patata, arroz, tapioca y sagú (palmera) (Jumaidin, et al., 2016).

Bertuzzi et al. (2007) utilizaron el almidón del maíz para la preparación de películas con glicerol, demostrando que este ayuda a mantener la integridad de la película; otros autores lo han combinado con aceites esenciales, dado que son plastificantes y mejoran la fuerza del material; así como también con alcohol polivinílico (PVA). Algunos de los resultados obtenidos muy aplicables al uso de envases alimentarios ya que pueden cambiar de color con la modificación del pH como comprueba Zhang et. al. (2020) o del mal estado del producto como demuestra Dash et. al. (2019) (Jogee, et al., 2021).

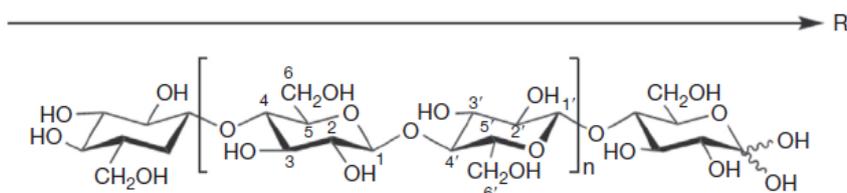
Khairuddin (2017) estudió la modificación de propiedades físicas y químicas de películas de almidón utilizando como agente antimicrobiano la lisozima, demostrando que se mejora la fuerza y la flexibilidad de estas. Se obtiene una película con baja absorción de agua útil para el envasado relativamente resistente de productos en los que se desea controlar la humedad. Además, de ser un fuerte y eficiente antimicrobiano, contra *B. subtilis* (bacteria Gram-positiva), en cambio contra *E. coli* (bacteria Gram-negativa) no, necesita el soporte, en este caso, de EDTA para inhibir el crecimiento de ambas bacterias de forma eficaz. El ácido etilendiaminotetraacético o EDTA es un agente quelante conocido para el procesado de alimentos dado que previene reacciones de deterioro catalizadas por iones metálicos y la oxidación (Khairuddin, et al., 2017)

Entre las ventajas de la preparación de películas de almidón están la transparencia, que son inodoras e insípidas, y la elevada barrera de oxígeno; todas ellas beneficiosas para la conservación de los alimentos, lo cual hace que sea la primera opción propuesta como material. Aunque se requiera de un agente antimicrobiano, este campo todavía necesita investigación para establecer niveles aceptables de los agentes permitidos y aplicables a los materiales (Jogee, et al., 2021). Por otro lado, como se puede extraer de desechos del cultivo de cereales y otras plantas cumple con el objetivo número 12 de los ODS de lograr ciudades sostenibles reduciendo la generación de residuos (Naciones Unidas, 2015).

## Celulosa

Entre los polisacáridos, la celulosa es el biopolímero más abundante en el en la tierra. La investigación sobre polímeros biodegradables para envasado alimentario se orienta en materiales como proteínas y polisacáridos, asociados a lípidos (Cazón, et al., 2017).

La celulosa es un homopolisacárido de glucosa no ramificado. Se compone de unidades de  $\beta$ -D-glucopiranososa enlazadas por enlaces glicosídicos  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4). Cada uno de los dos finales de la cadena son químicamente diferentes y, además, según el origen el grado de polimerización varía (Pérez & Samain, 2010). Gracias a las redes de enlaces de hidrógeno y la cristalinidad que le confieren, la celulosa no es soluble en los disolventes más comunes; por ello también, se han desarrollado derivados solubles como la carboximetilcelulosa (CMC) o metilcelulosa (MC) como biopolímeros para envasado alimentario (Cazón, et al., 2017).



**Figura 4.** Representación molecular de la estructura de la celulosa con el extremo reductor señalado (Pérez & Samain, 2010).

En el reordenamiento de la cadena de celulosa, según los dominios en la estructura desordenada (dominio amorfo) y/o dominio cristalino desordenado; existen cuatro tipos de polimorfos de celulosa: I, II, III y IV. La celulosa I es la conocida por el nombre de “celulosa nativa”, debido a su estructura cristalina principalmente característica de plantas, algas y bacterias (Kobayashi, et al., 2022).

En cambio, la celulosa regenerada contiene la estructura II de celulosa, procedente de materiales varios como madera. El proceso de regeneración puede tratarse de hidrólisis mediante procesos químicos con ésteres y éteres o precipitación con tratamiento alcalino; otros estudios la han incluido como componente de refuerzo en para obtener películas basadas en otros materiales como alcohol polivinílico (PVA), quitosano o agar. Todos los procesos destinados a obtener productos resultantes aplicables a fibras, películas o suspensiones de uso industrial (Cazón, et al., 2017; Kobayashi, et al., 2022). Este material está regulado para su uso en contacto con alimentos en la Directiva 2007/42/CE (EUR-Lex, 2007). Por lo que respecta a películas, la celulosa regenerada ha sido atractiva para su uso en alimentos por sus propiedades de biodegradabilidad, alta transparencia, flexibilidad, y barrera contra gases de bajo coste (Kobayashi, et al., 2022).

La celulosa bacteriana (BC) es un biopolímero natural sintetizado por bacterias (Zahan, et al., 2020), destacable por su potencial entre los materiales poliméricos, es de mayor interés para aplicarse en alimentación; en algunos países asiáticos es tradicional utilizarla para la preparación de ciertos productos alimenticios típicos mediante la fermentación. La BC se produce como un exopolisacárido por bacterias aeróbicas como *Achromobacter*, *Alcaligenes*, *Aerobacter*, *Agrobacterium*, *Azotobacter*, *Komagataeibacter*, *Pseudomonas*, *Rhizobium*, *Sarcina*, *Dickeya* y *Rhodobacter*; de entre ellas la más estudiada pertenece al género *Komagataeibacter* por su alta asimilación de recursos de carbono/nitrógeno (Cazón & Vázquez, 2021), y el productor más efectivo es *Acetobacter xylinum* (Zahan, et al., 2020).

Aunque la BC tiene propiedades químicas similares a las de la celulosa de origen vegetal, en comparación con la celulosa de origen vegetal, exhibe la ausencia de lignina y hemicelulosas, una estructura de red ultrafina, alta biodegradabilidad, fuerte resistencia mecánica y alto grado de polimerización y cristalinidad. Además, BC se puede producir en una variedad de sustratos y su estructura se puede modificar durante el proceso de fermentación para lograr cualquier objetivo o requisito específico (Zahan, et al., 2020).

El estudio de Zahan et al. (2020) pone a prueba la actividad antimicrobiana de películas formadas con BC y solución de ácido láurico contra *Bacillus subtilis* y *Escherichia coli* (en lo que respecta a diámetro de inhibición). Estas bacterias fueron elegidas por ser conocidas por transmitirse en los alimentos y porque había una representación tanto de las Gram-positivas como de las Gram-negativas, respectivamente. Los resultados fueron la exitosa creación de un material biodegradable y antimicrobiano efectivo contra las bacterias Gram-positivas y totalmente degradado en el compost en tan solo 7 días, las bacterias responsables identificadas fueron *Bacillus sp.* y *Rhizopus sp.* Demostrándose así que la película es una alternativa sostenible con gran potencial al plástico convencional (Zahan, et al., 2020).

A pesar de que el mayor factor limitante de la BC es el elevado coste de producción, se estudia la forma de aprovechar los desechos agroindustriales. Para aplicaciones alimentarias, BC se ha estudiado como agente espesante y gelificante, estabilizador, aditivo para la retención de agua y también como material de envasado. Se necesitan más estudios para determinar las propiedades mecánicas y de permeabilidad y las interacciones y rangos de liberación en medios semisólidos y sólidos, como son los alimentos, para evaluar la aptitud como envasado activo (Cazón & Vázquez, 2021).

En conclusión, entre las ventajas más destacadas de la celulosa y del almidón están la biodegradabilidad y la procedencia de fuentes renovables (Cazón, et al., 2017; Jumaidin, et al., 2016); como se ha dicho, el almidón se puede extraer a partir de los desechos de la agricultura y la celulosa regenerada es sintetizada por bacterias (Cazón & Vázquez, 2021; Tadini, 2017; Zahan, et al., 2020), lo cual permite reducir la producción de residuos, utilizar de

una forma más eficiente los recursos naturales y conseguir una gestión más sostenible en las sociedades actuales incorporando medidas que ayuden a combatir el cambio climático hacia el cumplimiento de los ODS (Naciones Unidas, 2015).

#### 4.1.2 MATERIALES OBTENIDOS DE OTRAS FUENTES NATURALES

En esta parte del presente trabajo se van a comentar los materiales que se pueden obtener también de recursos naturales, pero a través de la fermentación o de la extracción de algas y animales a partir de desechos de industrias alimentarias.

##### Ácido poliláctico

El ácido poliláctico (PLA), un biopoliéster termoplástico alifático, producido por monómeros de ácido láctico, el cual se puede obtener a partir de la fermentación de carbohidratos como almidón o celulosa; es decir, de recursos totalmente renovables (Salazar-Sánchez, et al., 2020). El PLA tiene un gran potencial para reemplazar los materiales omnipresentes a base de petróleo debido a su excelente procesabilidad; a pesar de todas sus ventajas, se ve limitado por su baja estabilidad térmica y su fragilidad, necesita ser reforzado con otros poliésteres flexibles biodegradables (Zhou, et al., 2018; Milovanovic, et al., 2018).

Los polímeros de ácido poliláctico (PLA) tienen un uso muy extendido y una variedad de aplicaciones gracias a sus excelentes propiedades: elevada modulación y biocompatibilidad, excelentes propiedades mecánicas: buena transparencia, baja fragilidad y buen alargamiento a la rotura, así como baja toxicidad, buenas propiedades barrera y capacidad de procesamiento (Zhou, et al., 2018; Cui, et al., 2020). Por todos estos motivos, el PLA es un candidato excelente como alternativa a los plásticos petroquímicos, para producirse comercialmente como material compostable de envasado (Llana-Ruiz-Cabello, et al., 2015; Yahuaoui, et al., 2016). Además, el PLA está aprobado como seguro para el uso de envasado y contacto con alimentos y clasificado como GRAS (Generally Recognized As Safe = Generalmente Reconocido como Seguro) por la FDA (American Food and Drug Administration = Administración americana de alimentos y medicamentos de los Estados Unidos) (Cui, et al., 2020; Llana-Ruiz-Cabello, et al., 2015; Milovanovic, et al., 2018).

A pesar de sus buenas propiedades, debido a su baja estabilidad térmica, propiedades barrera a gases relativamente bajas y fragilidad las aplicaciones del PLA se ven limitadas; por ello se están usando diferentes materiales de relleno como nanoarcilla, nanocelulosa, nanopartículas metálicas (Ag, ZnO, TiO<sub>2</sub>, etc.) y sustancias bioactivas naturales (aceites esenciales, extractos de semillas) para mejorar las propiedades fisicoquímicas y biológicas de las películas de PLA (Roy & Rhim, 2020).

Investigadores como Eichers et al. y Zhou et al. han demostrado una mejora de las matrices de PLA con nanocristales de celulosa (CNC), derivada de materias primas celulósicas como un material emergente de alta resistencia con propiedades mecánicas excelentes. Zhou et al. (2018) mediante un estudio *in situ* de reticulación (*crosslinking*) del PLA y CNCs utilizando anhídrido maleico (MA) para crear un nanocomposite con propiedades mecánicas mejoradas. Demostrándose, tal como Eichers (2018) que la incorporación de CNC al PLA para la formación de películas mejora las propiedades físico-mecánicas y, además, es un material sostenible; pudiendo extraerse la celulosa de desechos agrícolas económicos y abundantes, como por ejemplo las vainas de las semillas de algodón (Eichers, et al., 2022; Zhou, et al., 2018). El estudio de Llana-Ruiz-Cabello et al. (2015) sobre la evaluación de la efectividad del material de envasado en base a PLA y un compuesto hecho de extractos vegetales característicos del ajo (*Allium spp.*), confirmó la eficacia de la actividad antimicrobiana de las películas activas contra hongos y/o levaduras, más sensiblemente que contra enterobacterias y aerobacterias; aunque no se observó actividad antioxidante, en ensaladas preparadas de cuarta gama. Paralelamente, el estudio de Yahuaoui et al. (2016)

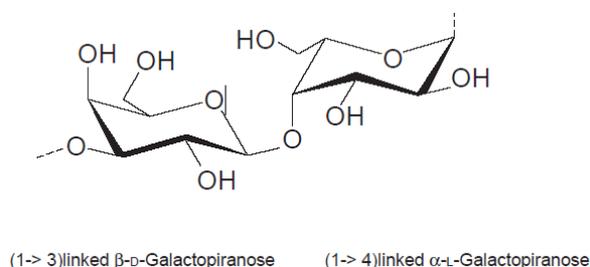
sobre películas de PLA con aceites esenciales (AE), demostró también la eficacia antimicrobiana y antifúngica, la mejora de cristalización del PLA, del alargamiento a la rotura y de las propiedades de barrera al agua, y que la incorporación del AE no afecta a la estabilidad térmica del mismo.

Por otro lado, también se ha estudiado la alternativa de añadir curcumina, componente bioactivo natural extraído de la raíz de *Curcumin longa*, conocida como cúrcuma, no solo utilizada como colorante y saborizante, se puede aplicar a tratamientos de ciertas enfermedades por sus propiedades curativas, antioxidantes, antiinflamatorias y antibacterianas. Además, considerada como no tóxica para los humanos siendo seguras altas dosis diarias. La curcumina se ha utilizado para mezclarse con polímeros como la celulosa, el agar, el colágeno o la gelatina para películas de aplicación en envasado, entre otros usos. Roy & Rhim (2020) destacan a otros investigadores como Chen et al., Hanafi et al., Reddy & Kim o Roy & Rhim et al. que ya han preparado películas a base de PLA mediante diversos métodos reforzadas con curcumina demostrando una mejora del bloqueo a radiación UV, de las propiedades barrera (contra oxígeno y agua), de la actividad antioxidante y efectividad antibacteriana contra los patógenos *E. coli* y *L. monocytogenes* en las películas, siendo aptas para aplicarse en envasado alimentario y no solo mantener la calidad de los alimentos, si no extender su vida útil (Roy & Rhim, 2020).

Otro material con el que se mejoran las propiedades de las películas de PLA es la lignina, también utilizada en otros biopolímeros, Yang et al. (2020) comprueba la mejora de la rigidez y de las propiedades barrera al vapor y la buena compatibilidad de la lignina con el PLA; además de la mejora de la espectroscopia UV-Vis que demuestra la excelente resistencia UV sin sacrificar demasiada transparencia en la película. Los resultados de la migración y de la capacidad antioxidante confirman que las películas de PLA mezcladas con *NPG* y *LMP-g-PLA* pueden utilizarse como material competitivo en la industria del envasado activo alimentario (Yang, et al., 2020).

## Agar

El agar es un polisacárido soluble en agua, con grupos funcionales sulfato, que se obtiene de algas marinas de la clase *Rhodophyceae* como *Gelidium sp.* y *Gracilaria sp.* Está formado por dos componentes principales: agarosa y agarpectina. La agarosa es un polímero lineal a base de unidades de 3,6-anhidro- $\alpha$ -L-galactopiranosas; la agarpectina es una mezcla heterogénea con estructuras similares a la agarosa, pero ramificadas y sulfatadas. El agar se utiliza de forma extendida como agente gelificante y espesante en las industrias alimentarias y farmacéuticas (Jumaidin, et al., 2016; Sousa, et al., 2021). Debido a su renovabilidad, biodegradabilidad y buena gelificación propiedades a bajas concentraciones, el agar es un agente prometedor para el desarrollo futuro de espumas, películas y recubrimientos (Choi, et al., 2017).



**Figura 5.** Estructura química de los disacáridos del agar (Sousa, et al., 2021).

Este polisacárido ha recibido mucha atención en el desarrollo de biopolímeros por su habilidad para conformar películas con buenas características como alternativas de material de envasado. Estudios anteriores demuestran que el agar es un biopolímero que tiene una buena resistencia al agua con relación a otros polisacáridos comparados como el

carragenano. La característica biodegradable de las películas de agar ha sido investigada en climas tropicales demostrando buena biodegradabilidad y adaptación a los criterios para ser un material respetuoso con el medio ambiente (Jumaidin, et al., 2016), lo cual se relaciona con el objetivo número 12 de los ODS de evolucionar hacia una sociedad más sostenible que genere menos residuos (Naciones Unidas, 2015).

Los agarófitos, especies productoras de agar) típicamente rojas, pertenecientes a los géneros *Gelidium* (*Gelidiaceae*), *Gracilaria* (*Gracilariaceae*), *Pterocladia* (*Gelidiaceae*) y *Gelidiella* (*Gelidiaceae*) son las principales materias primas para la producción de agar. Estas especies se han cultivado con éxito debido a la diversidad de especies que se propagan fácilmente, tanto asexual como sexualmente, con tasas de crecimiento rápidas y amplia tolerancia a factores abióticos como la salinidad, la temperatura y la luz (Sousa, et al., 2021).

El cultivo de las algas puede darse en el mar o en tanques. El segundo método ha sido ampliamente estudiado, cultivar *Gracilaria* en tanques permite el control total sobre el proceso de producción, así como la mayor productividad por unidad de área, mucho mayor que mediante otros tipos de cultivo. Para este método se requiere mucha energía dado que hay que airear los tanques para que las algas no queden en suspensión (Sousa, et al., 2021).

El comportamiento del agar para formar geles depende mucho de las condiciones en las que se está formando, así que sus propiedades reológicas y mecánicas dependerán de cómo se forme el gel. La incorporación de otras gomas en los geles se utiliza para modificar dichas propiedades, según la composición final se puede ajustar a las necesidades para su aplicación (Sousa, et al., 2021). En algunas investigaciones con almidón, se informó que el biopolímero derivado del agar posee una resistencia a la tracción relativamente mayor que un biopolímero a base de almidón. Actualmente, existen muy pocos estudios que hayan investigado el comportamiento del agar como componente de la mezcla en el almidón termoplástico (Jumaidin, et al., 2016).

Wang, et al. (2015) elaboraron películas a base de agar con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  incorporado para estudiar la absorción de  $\text{CO}_2$  en , el resultado fue que demostró una capacidad de absorción del 92% con absorción simultánea de vapor de agua en una simulación de envase. Estos resultados demuestran la validez en aplicación para envases dado que las concentraciones elevadas de  $\text{CO}_2$  son deteriorativas para productos frescos y pueden ser resultantes de la respiración anaeróbica y del deterioro (Wang, et al., 2015).

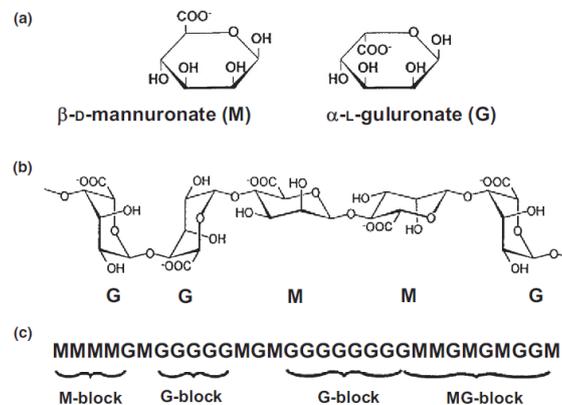
Choi, et al. (2017) crearon un indicador de pH colorimético nuevo mediante una película de agar, almidón de patata y extracto de patata dulce morada como colorante natural. Los resultados demostraron que la película indicadora de pH no es tóxica y produce respuestas a las variaciones de pH, lo que denota su potencial para aplicaciones en materiales inteligentes de envasado de alimentos. Los cambios de color de la película indicadora de pH presentan un método simple y visual para detectar variaciones en la calidad de los alimentos, ya que los valores de pH cambiaron durante los procesos de deterioro. Por lo tanto, el indicador propuesto tiene un gran potencial como herramienta de diagnóstico para asegurar la inocuidad y calidad de los alimentos (Choi, et al., 2017). Hashim, et al. (2022) también desarrollaron un sensor colorimétrico de pH para controlar la frescura de gambas, la película se formó de agar con cera de caña de azúcar y extracto de flor de guisante dado que su combinación muestra cambios de color según la variación del pH, desde rojo a azul y verde en el rango de pH 2 – 12. Este estudio también, demostró la efectividad de las películas como sensor para envasado activo de alimentos, ya que se observan cambios de color y la combinación de sustancias mejoró las propiedades mecánicas (Hashim, et al., 2022).

Zhang, et al. (2021) elaboraron películas de alginato de sodio en agar con aceite esencial de gengibre (GEO), basándose en estudios anteriores de investigadores como Atarés et al. (2010a, 2010b), Bonilla et al. (2018), y Amalraj et al. (2020) que habían preparado películas similares. Aplicando las películas en muestras de carne de ternera, el estudio concluyó, en comparación de muestras sin película, que la vida útil se había prolongado varios

días, se había reducido la oxidación y el deterioro microbiano; además de conservar de forma efectiva la textura y el color de la carne fresca (Zhang, et al., 2021).

## Alginato

El alginato es la macromolécula principal extraída de algas pardas como *Laminaria hyperborea*, *Laminaria japonica*, *Laminaria digitata*, *Macrocystis pyrifera*, *Lessonia nigrescens*, *Lessonia trabeculata*, y *Durvillaea antártica* (Draget, 2016). Es un polímero glicosídico constituido por los monosacáridos:  $\alpha$ -L-gulurónico (G) y  $\beta$ -D-manurónico (M). Son sales de sodio del ácido alginico que es un ácido poliurónico con enlaces lineales (1 $\rightarrow$ 4) que, a su vez, contiene bloques de ácido poli- $\beta$ -D-manopiranosilurónico (M), bloques de ácido poli- $\alpha$ -L-gulopiranosilurónico (G) y bloques de ácidos M-G que contienen ambos ácidos poliurónicos (Campos, et al., 2011; Draget, 2016). Los dos ácidos urónicos que constituyen los componentes básicos de los alginatos no se producen al azar dentro de la molécula, sino en forma de bloques con tramos homopoliméricos de G y M, así como regiones con una estructura más alterna, los bloques MG. La única diferencia entre M y G es que son epímeros C5 entre sí (Draget, 2016). Se puede observar en la figura de a continuación:



**Figura 6.** Estructura química del alginato: (a) monómeros de alginato, (b) formación de la cadena (c) distribución en bloques (Draget, 2016)

Los alginatos forman películas fuertes, pero bastante quebradizas con poca resistencia al agua. Sin embargo, tienen una capacidad única para reaccionar irreversiblemente con cationes de metales polivalentes, en particular iones de calcio, para producir polímeros insolubles en agua. Se pueden desarrollar en procedimientos de dos pasos para la obtención de películas coladas: (1) colar una solución de película de alginato parcialmente seca, (2) inmersión en una solución de cloruro de calcio o, alternativamente, rociar la película preformada con la solución de calcio (Campos, et al., 2011). El alginato es un material prometedor para aplicaciones industriales en cosmética, farmacia, alimentos y otras industrias químicas como estabilizadores, agentes gelificantes y espesantes, gracias a sus propiedades biodegradables, de biocompatibilidad, naturaleza no tóxica y bajo coste; además tiene buena capacidad para la formación de películas e incorporar agentes antimicrobianos (Hadi, et al., 2022).

Este compuesto puede prolongar la vida útil de alimentos frescos por aumentar la barrera al agua previniendo la contaminación microbiana, reduciendo la distorsión por contracción y retardando la oxidación de lípidos. El interés de las películas de alginato reside en su papel como portadores de otros componentes bioactivos y prolongue su interacción con los alimentos (Sáez, et al., 2020). El ácido alginico y los alginatos (sales de amonio, calcio, potasio y sodio) han recibido una Ingesta Diaria Admisible (IDA) de "no especificado" por el Comité Conjunto de Expertos en Aditivos Alimentarios (JECFA) de la FAO/OMS. La composición y el uso de los alginatos está regulado por la ley de aditivos alimentarios de la Unión Europea y es GRAS en los Estados Unidos. También está incluido en el Codex Alimentarius Internacional (Draget, 2016).

Se ha experimentado con películas de alginato para comprobar su validez en la conservación de alimentos, como Sáez, et al. (2020) que compara la combinación de alginato con taninos y sin para evaluar los parámetros microbianos y oxidativos, además de la textura y el color de unos filetes. La acción del alginato por si solo tan solo fue que la apariencia de los filetes de pescado mejorara, pero su combinación con los dos tipos de taninos utilizados ejerció efectos antioxidantes y antimicrobiano potentes sobre los lípidos y además, no causaron ningun impacto negativo en el color (Sáez, et al., 2020).

Resultados similares obtuvieron Kurczewska, et al. (2021) con películas de alginato que contenían diferentes tipos de halloysita (aluminosilicato hidroxilado) obteniendo como resultado una gran habilidad para inhibir el crecimiento de las bacterias Gram-negativas: *E. coli*, *Salmonella Typhimurium*, *P. aeruginosa*, y Gram-positiva: *S. aureus*, propias del deterioro de alimentos. Karimi-Khorrami et al. (2022) basándose en investigaciones anteriores de Costa et al. (2012), Sirviö et al. (2014) y Baek et al. (2021) probó la incorporación de timol como nanopartículas en la película de alginato cálcico con el objetivo de que fueran antimicrobianas. Las películas se elaboraron correctamente y mantuvieron su transparencia, a pesar de disminuir un poco su fuerza con la incorporación de las nanopartículas lipídicas sigue siendo lo suficientemente fuerte para su aplicación en envasado, además la liberación de timol fue lenta y se demostró la actividad antimicrobiana en el modelo con alimento (Karimi-Khorrami, et al., 2022).

En busca de nuevas alternativas, Riahi, et al. (2022) incorporan puntos cuánticos de azufre (SQD) en películas a base de alginato y las comparan con las propiedades de otras películas con sulfuro elemental (ES) y nanopartículas de sulfuro (SNP) para destinarlas al uso de envasado alimentario. Las películas con SQD mostraron actividad antioxidante, antimicrobiana y antifúngica contra los patógenos comunes del deterioro de alimentos (Gram-negativa: *E. coli* y Gram-positiva: *L. monocytogenes*, *A. niger* y *P. chrysogenum*), probándose con pan, previno la contaminación de este durante 14 días de almacenamiento; así que las películas de alginato con azufre cuántico añadido pueden utilizarse para el envasado alimentario también, especialmente para productos susceptibles a la contaminación fúngica (Riahi, et al., 2022).

Hadi et al. (2022) con el objetivo de investigar los efectos de la incorporación de goma a películas de alginato con aloe vera estudiaron las propiedades mecánicas, ópticas, de barrera y biodegradabilidad de los composites ya que normalmente, un solo biopolímero no tiene la capacidad suficiente de formar una buena película por si solo. Los resultados demostraron que la mejora de la fuerza de las películas mediante la adición de una fibra orgánica como es la goma tragacanto utilizada, las hace aptas para el uso como material para envases de alimentos y por ende, la sustitución de los plásticos, contribuyendo así a la reducción de la contaminación y la persecución de los ODS (Hadi, et al., 2022).

Los geles de alginato se diferencian considerablemente de otros geles de biopolímeros porque cuajan en frío; la formación de gel tiene lugar prácticamente independiente de la temperatura. Mientras los iones gelificantes estén presentes, inevitablemente tendrá lugar una transición sol/gel también a temperatura ambiente e inferior, pero la cinética de gelificación, sin embargo, estará influenciada por la temperatura (Draget, 2016).

## **Gelatina**

La gelatina es un biopolímero a base de proteínas naturales, usado ampliamente en la industria alimentaria debido a su bajo coste de producción, biocompatibilidad y características no tóxicas (Hematizad, et al., 2021). Obtenida de la hidrólisis del colágeno, soluble al agua, incolora e insípida, los materiales de mayor producción de gelatina son la piel, los huesos, el cartílago y los tendones; su proceso de extracción consiste en 3 pasos: (1) pretratamiento con calor a temperatura superior a 45 °C o tratamiento con agentes químicos para separar de los materiales no colagénicos, (2) extracción del colágeno por hidrolisis, y (3) purificación para obtener el producto final terminado; puede ser de dos tipos, la gelatina de tipo A preparada

por proceso ácido con punto isoeléctrico, y de tipo B obtenida por proceso alcalino; la mayoría de la gelatina se extrae de la piel de cerdo (aproximadamente el 50%), aunque también de pieles bovinas, huesos de ganado y, en menor proporción de la piel de algunos pescados (Tongdeesoontorn & Rawdkuen, 2019; Luo, et al., 2022).

La gelatina ha sido ampliamente utilizada en la manufactura de películas a base de biopolímeros para alimentos, industria química, farmacéutica y cosmética. Es biocompatible, biodegradable y renovable, también tiene buena capacidad de formación de películas, buenas propiedades mecánicas, elevada transparencia y propiedades antioxidantes; además también tiene una solubilidad al agua relativamente alta por lo que es altamente procesable y sus propiedades barrera al vapor de agua pobres, en comparación con películas comerciales a base de petróleo, que limitan sus aplicaciones (Kim, et al., 2022; Al-Maqtari, et al., 2022; Tongdeesoontorn & Rawdkuen, 2019).

La estructura de triple hélice de la proteína de gelatina le confiere fuerza física, los diferentes aminoácidos presentes permiten absorber fácilmente radiación UV y proteger los alimentos envasados del daño oxidativo (Luo, et al., 2022).

A pesar de que las películas de gelatina pura tienen malas propiedades de tensión, alta fragilidad y algunas debilidades, se pueden mejorar añadiéndoles otros materiales, ya sean lípidos o polisacáridos (Al-Maqtari, et al., 2022; Tongdeesoontorn & Rawdkuen, 2019). Los recubrimientos de gelatina se pueden utilizar como portadores de ingredientes funcionales naturales como agentes antioxidantes y antimicrobianos para conseguir mejorar su efectividad, prolongar la vida útil de los alimentos, limitar la aplicación de químicos sintéticos y conseguir objetivos de desarrollar materiales más sostenibles (Tongdeesoontorn & Rawdkuen, 2019; Luo, et al., 2022; Naciones Unidas, 2015).

Fan et al. (2018) informaron que la resistencia al agua de la gelatina de la piel del salmón con proteína zeína aumentaba gracias a la hidrofobicidad de la zeína, así que se puede reducir la pérdida de agua de algunos productos alimenticios. Por ejemplo, Al-Maqtari, et al. (2022) que elaboraron las películas de quitosano y/o gelatina con extracto de *Pulicaria (Pulicaria jaubertii)* obtuvieron películas altamente bioactivas, con menor contenido de humedad e hidrofobicidad que las películas de control (sin el extracto) demostrando su aptitud para la preservación de alimentos ricos en grasas.

Farajzadeh et al. (2016) demostraron la efectividad de la película de gelatina y quitosano para reducir el deterioro y extender la vida útil de gambas. La película las preservó del crecimiento de bacterias (efectiva contra *E. coli* y *L. monocytogenes*) y redujo la formación de sustancias volátiles y oxidantes, además de mejorar la pérdida de peso, la textura y los cambios de color del producto (Farajzadeh, et al., 2016). Al igual que Poverenov, et al. (2014) que con los mismos materiales para la película, consiguieron prolongar el tiempo de almacenamiento de pimientos rojos.

Kim, et al. (2022) elaboraron una película indicadora de color con gelatina y agar, incorporando antocianinas de guisante de mariposa (BA), utilizada como colorante natural y antioxidante, y óxido de zinc (ZnO) para evaluar sus propiedades y su aplicabilidad como indicador de frescura de marisco. Los resultados demostraron no solo la aplicabilidad de la película como indicador que varía de color según el pH del producto, si no que poseía propiedades antimicrobianas contra los principales microorganismos responsables del deterioro y propiedades barrera, como bloqueo de radiación UV (Kim, et al., 2022).

Sáez-Orviz, et al. (2020) incorporaron nanopartículas de PLA con timol en las películas de gelatina para evaluar sus propiedades; además para evaluar las propiedades antimicrobianas se utilizaron trozos de manzana inoculada con *E. coli*. El timol incorporado en las películas demostró mayor actividad antimicrobiana que las películas sin él, y el impacto que tuvo en las propiedades mecánicas del material se pueden considerar escasas (Sáez-Orviz, et al., 2020).

Gallego, et al. (2016) desarrollaron un nuevo tipo de películas de gelatina activa con extractos de *Caesalipinia* para determinar y analizar las propiedades ópticas, mecánicas, de barrera y antioxidantes en empanadas de carne molida durante el almacenamiento en refrigeración. Los resultados indicaron que la incorporación de los extractos en la gelatina mejoró la actividad antioxidante de la película, lo que concuerda con el estudio similar de Norajit et al. (2010); además de reducir la fuerza a la tracción y la permeabilidad al vapor de agua, se consiguió una capacidad antioxidante efectiva en las empanadas de carne y se demostró el potencial de las películas para aplicarse a envasado alimentario (Gallego, et al., 2016).

### Polihidroxialcanoato (PHAs)

Los polihidroxialcanoatos o PHA son poliésteres semicristalinos de hidroxialcanoato (HAs), polímeros lineales que se producen y retienen en células microbianas como material de almacenamiento de carbono y energía; son producidos por la fermentación bacteriana, por eso es un biopolíéster, se sintetiza principalmente mediante el uso de recursos microbianos. Se ha descubierto que el PHA es un candidato prometedor para reemplazar algunos plásticos existentes debido a su biodegradabilidad, biocompatibilidad y propiedades térmicas y mecánicas (Han, 2005; Kumar, et al., 2021). Dado que las propiedades mecánicas son similares a termoplásticos y elastómeros, como el polietileno y el polipropileno, tienen el potencial de sustituir plásticos petroquímicos no biodegradables (Adeleye, et al., 2020).

Además, tienen una elevada disponibilidad y aplicabilidad tanto en farmacia, medicina, cosmética como materiales funcionales, entre ellos el más estudiado y utilizado el 4–8 Poli(3-hidroxi-butirato) (PHB), ampliamente utilizado (Vostrejs, et al., 2020). Gracias a sus propiedades es un potencial candidato para sustituir a los polímeros derivados del petróleo, debido a sus limitaciones para su aplicación hoy en día muchos investigadores se dedican a estudiar cómo mejorar sus características (fuerza mecánica, sorción de agua, propiedades térmicas, eléctricas y biológicas, actividad antimicrobiana, etc.) mediante la mezcla con otros compuestos (Rivera-Briso & Serrano-Aroca, 2018).

Para la producción de PHA, el mayor recurso es la fuente de carbono, es decir, glucosa fructosa y ácidos grasos como el ácido láurico; y las bacterias más utilizadas son las Gram-negativas: *Ralstonia eutropha*, *Aeromonas hydrophila* y *Pseudomonas oleovorans*; también *E. coli* por la facilidad de modificación genética, rápido crecimiento gracias su habilidad de utilizar fuentes de carbono de bajo coste (Dietrich, et al., 2017). Para el derivado PHB, comparable a los termoplásticos degradables como los poli-L-láctidos el microorganismo más utilizado es *Alcaligenes eutrophus* por su facilidad de crecimiento y elevada producción del polímero (Bucci, et al., 2005).



**Figura 7.** Estructura química del Polihidroxialcanoato (PHA) y del Poli-3-hidroxi-butirato (PHB) (Kumar, et al., 2021).

El mecanismo de biosíntesis consiste en tres rutas: la primera (La vía Acetil-CoA a 3-hidroxi-butiril-CoA) se puede dar con aminoácidos, azúcares o ácidos grasos, la segunda (La vía de la  $\beta$ -oxidación) y la tercera (La ruta de síntesis de ácidos grasos *in situ*) se dan con ácidos grasos (Adeleye, et al., 2020). Cuando se utilizan aceites vegetales, la síntesis de este se produce cuando el glicerol de los ácidos grasos se rompe y se transforma en Acetil-CoA a través de  $\beta$ -oxidación; así como también facilita la incorporación de los grupos  $\text{CH}_2$  generando heteropolímeros de PHAs e incrementando el número de carbonos en la cadena lateral de la

molécula. Esto es importante porque los grupos  $\text{CH}_2$  modifican las características fisicoquímicas de los polímeros consiguiendo menor permeabilidad al oxígeno o mayor elasticidad, haciendo los PHAs adecuados para aplicaciones específicas de envasado (Pérez-Arauz, et al., 2019). Se ha estudiado que los ácidos grasos saturados son oxidados más fácilmente que los insaturados, es por lo que Pérez-Arauz y col. (2019) experimentan la síntesis de PHA con aceite de cacahuete, rico en ácidos grasos saturados como el ácido palmítico, el behénico o el lignocérico; observando el incremento de PHA con la utilización de ácidos grasos saturados y la mejora de propiedades como la permeabilidad al agua o a los gases.

En el Reglamento (EU) Nº 10/2011 se autoriza el uso de materiales basados en PHBV para el uso en materiales en contacto con alimentos a pesar de no existir demasiados datos de seguridad química y física y de su estabilidad estructural (Chea, 2015). Se ha demostrado mediante diversos experimentos la aptitud de los PHA, junto con otros componentes, para uso en envasado alimentario; por ejemplo, los estudios de Vostrejs et al. (2020) y Lugoloobi et al. (2020) se elaboraron películas biodegradables con PHB, PHA y lignina; o en el estudio de Zhao et al. (2017) se fabrican biocomposites con PHA y fibras de celulosa; entre diversos experimentos de Hockin y Marchessault (1994), Levkane et al. (2008), Hugaard et al. (2003), Bucci et al. (2005), Muizniece-Brasava y Dukalska (2006), se ha demostrado la aptitud del PHA como material para utilizar en envases para ensaladas, zumos, leche, salsas ricas en grasa o margarina (Pérez-Arauz, et al., 2019).

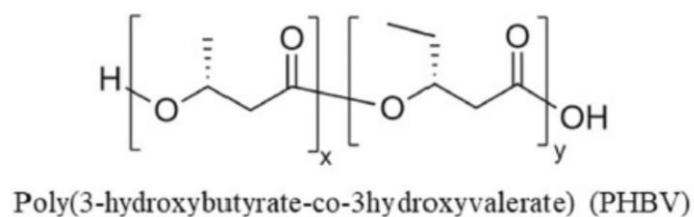
Por un lado, las películas de PHB/PHA/lignina aislada poseen la habilidad de degradarse en el compost de forma natural. La lignina es un biopolímero naturalmente presente en los tejidos de las plantas y tiene carácter fenólico; ya que posee un elevado poder antioxidante, también se ha comprobado que bloquea la radiación UV y reduce significativamente la transmisión de luz en la región visible (Lugoloobi, et al., 2020). La elaboración de películas con PHB y PHA, sumando sus propiedades y los resultados de no fitotoxicidad, demostraron que las películas no contaminarían el medio ambiente después de la terminación de su vida útil, siendo así beneficiosas para uso en el envasado alimentario, además se mejoró el grado de cristalinidad y rigidez de la película al mismo tiempo que contribuyó a disminuir la permeabilidad al oxígeno y al dióxido de carbono (Vostrejs, et al., 2020).

Por otro lado, las películas de PHA reforzadas con microfibras de celulosa son más fuertes que las de PHA en su forma natural, creando un material natural hidrofóbico con propiedades mecánicas, térmicas y de durabilidad que demuestran el potencial para materiales de embalaje a base de papel (Kumar, et al., 2021; Zhao, et al., 2017). Los compuestos de PHA reforzados con fibra de palma desarrollados podrían usarse como material biodegradable para filamentos de impresión 3D debido a su bajo costo y buenas características (Kumar, et al., 2021).

Mármol et al. (2020) han estudiado la inclusión de microfibras de pulpa de Kraft (MF) a películas de PHA y de PLA, para reducir los costes (en comparación al uso de nanocristales de celulosa (CNC)) de producción y mejorar las propiedades mecánicas. En este caso, la adición de las microfibras en condiciones específicas de enfriado permite controlar la permeabilidad al agua, ya que el grado de cristalinidad está relacionado con el ángulo de contacto con el agua. Considerando los beneficios de ambos tipos de refuerzo a las películas, tanto CNC como MF, es cierto que hay tratamientos que se pueden aplicar a la celulosa podrían hacer mejores sus propiedades y darle funcionalidades adicionales para su utilización en composites naturales (Mármol, et al., 2020).

Fabra et al. (2016) proponen como solución a la larga fabricación de algunos biopolímeros la producción de compuestos de almidón de maíz mediante tratamientos termoplásticos con estructuras multicapa. Dado que el almidón puro no es termoplástico, debe mezclarse con los plastificantes adecuados para mejorar sus propiedades mecánicas (aumento de elasticidad y disminución del alargamiento a la rotura) y conseguir mejorar las

propiedades barrera necesarias para utilizarse en envasado de diferentes productos alimenticios (Fabra, et al., 2016).



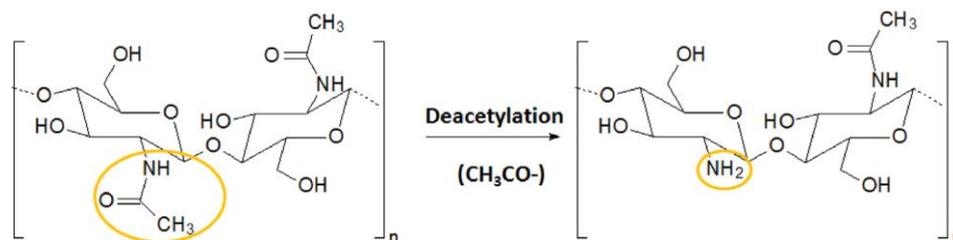
**Figura 8.** Estructura química del PHBV (Kumar, et al., 2021).

El PHBV puede modificarse mediante combinación con otros materiales de distinta naturaleza química, como otros polímeros, fibras naturales, nanomateriales de carbono como el grafeno y sus derivados, nanocristales de celulosa (CNC), nanoarcillas y nanometales, para producir composites avanzados con propiedades mecánicas óptimas (Rivera-Briso & Serrano-Aroca, 2018). Pero para que el PHBV se convierta en un candidato real a la sustitución de los plásticos convencionales debe reducirse su elevado coste de producción actual, que limita su uso solo a determinadas aplicaciones, desarrollando rutas fermentativas mucho más eficientes o reduciendo los costes del proceso de extracción de polímeros (Rivera-Briso & Serrano-Aroca, 2018).

Según el tipo de alimento que se necesita proteger, es cierto que se requieren propiedades diferentes en el material empleado. Para alimentos frescos, como vegetales, hay que evitar la deshidratación, en contraposición con alimentos horneados hay que mantener un nivel de baja humedad y evitar la entrada de agua; hay que adaptar las películas de PHA y su proceso de conformación a las necesidades del producto destinado (Pérez-Arauz, et al., 2019).

### Quitosano

El quitosano es un polímero biogenerado sintetizado por desacetilación de la quitina ((poly (β-(1→4)-N-acetyl-D-glucosamine)), sintetizada por muchos organismos vivos; es el polisacárido que es el componente mayoritario del exoesqueleto de los crustáceos, como cangrejos o bogavantes. En los últimos años ha sido estudiado para su uso en diferentes materiales: como absorbente del mercurio, mezclado con PET/PP (Tereftalato de polietileno y Polipropileno) para conservación de alimentos en envases, con aditivos antimicrobianos, proteínas o ácido poliláctico (Flórez, et al., 2022; Salazar-Sánchez, et al., 2020; Muxika, et al., 2017). Es el segundo polisacárido más abundante en el planeta y se obtiene de fuentes renovables (Cazón & Vázquez, 2021).



**Figura 9.** Estructura química de la quitina (izquierda) y del quitosano (derecha) (Muxika, et al., 2017).

Este polisacárido tiene propiedades que le permiten formar películas con permeabilidad selectiva al dióxido de carbono y al oxígeno y con baja permeabilidad al agua, por su naturaleza hidrofílica (Cazón, et al., 2017). También se ha revisado la actividad antimicrobiana

y antioxidante, así como la aplicación potencial de estas películas compuestas activas e inteligentes. La literatura muestra que la presencia de compuestos fenólicos mejora las propiedades mecánicas y de barrera de las películas de quitosano. La capacidad antimicrobiana y antioxidante de las películas mejoró significativamente con la adición de aceites esenciales, compuestos fenólicos y otros extractos de frutas. Las películas basadas en quitosano indicadoras de pH inteligentes han sido ampliamente estudiadas (Flórez, et al., 2022).

En cuanto a las películas inteligentes a base de quitosano, se han desarrollado dos grupos principales de envases inteligentes a partir de quitosano: películas con alteración visual del color debido a reacciones colorimétricas (indicadores de color, pH, frescura y de tiempo-temperatura) y biosensores sofisticados (gracias a las propiedades de sorción específica) (Flórez, et al., 2022).

Con la finalidad de añadir componentes lipídicos al quitosano, se estudia la adición de aceites esenciales (AE) a dichas películas. La actividad antibacteriana en estas películas es principalmente gracias al aceite esencial, podría deberse a un único componente (carvacrol, el alcanfor o el timol), sin embargo, en un punto de vista más generalizado, la acción se debe a un efecto sinérgico entre varios componentes (Daferera et al. 2003). Se cree que este efecto puede deberse a interacciones covalentes entre la matriz y los componentes constituyentes del aceite esencial (principalmente terpenos oxigenados) lo que provoca una reacción de entrecruzamiento (Flórez, et al., 2022).

Según los productos a los que se vaya a destinar puede ser interesante la permeabilidad al oxígeno que tiene el quitosano para la respiración de las frutas y vegetales frescos. Los valores de permeabilidad al vapor de agua dependen de las propiedades de las películas, como el peso molecular, el grado de desacetilación y el contenido de quitosano. La baja permeabilidad al oxígeno de las películas las hace ideales para su uso en el envasado de alimentos, y las películas de quitosano exhiben excelentes propiedades de barrera contra el oxígeno (Cazón & Vázquez, 2020).

Por tanto, la combinación del polímero con otros componentes es el método más efectivo de conseguir las propiedades deseadas y adaptarlas a su aplicación (Cazón & Vázquez, 2019). Uno de los medios más comunes es añadir un plastificante a la formulación de la película, los plastificantes consiguen un mayor alargamiento a la rotura y flexibilidad; por ejemplo: glicerol, sorbitol, glucosa, sacarosa o lípidos. Otra posibilidad de combinación estudiada es la regulación de la proporción entre amilosa y amilopectina, así como agregar goma xantana a la mezcla para la formación de la película. También se pueden agregar proteínas como la gelatina o proteínas de soja, quinoa o trigo, estas opciones van a conseguir películas con valores de resistencia a la tracción menores y alargamiento a la rotura mayores. Como también se pueden añadir lípidos, en forma de terpenos, terpenoides, componentes fenólicos y componentes aromáticos o alifáticos; como son los aceites esenciales para sumar propiedades antioxidantes y antimicrobianas a las películas; en general los lípidos provocan una disminución en la resistencia a la tracción (Cazón & Vázquez, 2020).

En cuanto a la actividad antioxidante del quitosano, no está completamente esclarecido el mecanismo de acción (Cazón & Vázquez, 2019). Generalmente se atribuye a su eficiencia de quelación, ya que, al unirse a los iones metálicos, previene el inicio de la oxidación de los lípidos, actuando como un antioxidante secundario. Además, reduce la oxidación de alimentos envasados porque previene del contacto con el oxígeno (Schreiber, et al., 2013; Cazón & Vázquez, 2020). Por otro lado, los antioxidantes primarios son eficientes en la inhibición de reacciones oxidativas por la donación de un electrón o un átomo de hidrógeno a los radicales libres convirtiéndolos en radicales intermedios estables y previniendo más reacciones de radicales libres (Schreiber, et al., 2013).

Farajzadeh, et al., 2016 elaboraron películas de quitosano y gelatina para preservar durante más tiempo gambas; en el análisis microbiológico compararon muestras con película de solamente quitosano y muestras con la película del material combinado, las segundas

demonstraron mayor efectividad contra las bacterias *E. coli* y *L. monocytogenes*, porque cuando el quitosano es un componente de una solución los grupos aminos del biopolímero se protonan, es decir, se activa y se da el efecto antimicrobiano del quitosano; mientras que cuando está formando parte de una estructura sólida queda tan atrapado que la migración de los agentes activos no se produce. La capacidad antimicrobiana del quitosano contra muchos microorganismos depende de las condiciones y de los métodos de obtención de las películas y de la formulación de los composites (Farajzadeh, et al., 2016).

Schreiber et al. (2013) investigaron los factores que afectan a la eficiencia de un injerto de ácido fenólico (ácido gálico – GA) al quitosano y lo evaluaron como material de envasado de alimentos; en este caso concretamente, para polvo de cacahuete. Para obtener elevada actividad antioxidante y solubilidad del quitosano injertado, la composición del EDC ((1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide) y NHS (N-hydroxysuccinimide) añadidos tienen que estar en cantidades significativamente menores que el quitosano y, el GA injertado en exceso en relación con el quitosano. Demostrándose la reducción eficiente de la oxidación del producto, tanto como antioxidante primario como secundario, y el elevado potencial como material de envasado alimentario gracias a sus propiedades de formación de películas (Schreiber, et al., 2013).

Además de lo anterior, el ácido gálico (extraído y purificado de flores de *Rosa chinensis* y de *Caesalpinia mimosoides*) ha demostrado capacidad antimicrobiana frente a *Salmonella* Typhi y *Staphylococcus aureus* y especies patogénicas de *Vibrio*; así como mejora la elasticidad actuando como plastificante (Sun, et al., 2014). Para examinar la actividad antimicrobiana de las películas, Sun et al. (2014) evaluaron los siguientes microorganismos: *E. coli*, *Salmonella* Typhimurium, *B. subtilis* y *Listeria innocua* que se usa como modelo in vitro para modelizar el comportamiento de *Listeria monocytogenes*, y se demostró una reducción significativa de su crecimiento gracias a la incorporación de GA en distintas proporciones, siendo inversamente proporcionales: a mayor proporción de GA, menor crecimiento de bacterias se obtuvo; especialmente contra *B. subtilis*. Además, también se mejoraron las propiedades barrera de la película (Sun, et al., 2014). La misma conclusión obtuvieron Priya, et al. (2021) en su estudio sobre la inserción de AE de *Plectranthus ambonicus* a películas de quitosano, resultó buena actividad antimicrobiana y se mejoraron las propiedades mecánicas.

Otros estudios de investigadores como Bialek, Rutkowska & Hallman (2012), han demostrado que la adición de extractos de bayas, por ejemplo, de arándanos (*Aronia* spp.), en las películas de quitosano mejoran la permeabilidad al agua y sus propiedades gracias a la capacidad antioxidante de los componentes bioactivos; así como Mayer-Miebach, Adamiuk & Behnlian (2012), S'ojka, Kołodziejczyk, & Milala (2013) también confirman la riqueza en ácidos fenólicos, flavonoides y las antocianinas del extracto, creando así una alternativa innovadora y competitiva en el mercado (Sady, et al., 2021).

Ojagh, et al. (2010) probaron la incorporación del aceite esencial de canela (CEO) en películas a base de quitosano para mejorar la eficacia de su actividad antimicrobiana. El estudio concluyó con que el CEO mejoró las propiedades antibacterianas del quitosano; el fenómeno de interacción de grupos funcionales en películas comestibles tiene un efecto crítico en sus propiedades antibacterianas, físicas y mecánicas que son importantes en el envasado de alimentos. Las películas que contienen CEO son útiles para recubrir alimentos altamente perecederos, como pescado y aves (Ojagh, et al., 2010).

Por otro lado, hay muchos estudios que declaran que la incorporación de formas nano de quitosano (NC) en las películas, mejora las propiedades antimicrobinas, antioxidantes, físicas y químicas de estas (Hematizad, et al., 2021). Investigadores como Dey et al. (2021) probaron la incorporación de nanopartículas de quitosano y de celulosa, como nanofibras en la matriz de PVA (Acetato de polivinilo). El compuesto resultante exhibió una alta resistencia a la tracción, termoestable, biodegradabilidad y excelentes propiedades antifúngicas para el envasado de alimentos. La actividad antifúngica contra los patógenos postcosecha se testó contra hongos propios de los tejidos de las plantas del género *Clolletotrichum* (*C.*

*gloesporioides*) y *Lasiodiplodia (L. theobromae)* que afecta a las frutas Cucurbitáceas como la sandía y el melón. Las películas preparadas con CNC y CNP tuvieron mejores interacciones superficiales con la matriz de PVA. Además, las interacciones superficiales entre los nanomateriales y el PVA se debieron a los grupos superficiales reactivos presentes en la superficie del CNC y el CNP. Dado que el nanorelleno imparte gran fuerza mecánica a la película y junto a las excelentes propiedades del material, con investigación adicional sobre la permeabilidad al vapor de agua podría ayudar a identificar materiales adecuados para ser utilizados como soluciones de envasado sostenibles para la industria alimentaria (Dey, et al., 2021).

Hematizad, et al. (2021) investigaron la actividad antibacteriana de las películas de gelatina-nanoquitosano (GCN) con extracto de aceite esencial de *Zetaria multiflora* y la influencia de este en las características de carne fresca. La actividad antibacteriana se evaluó contra *Listeria monocytogenes* y *Salmonella Typhimurium*, dando como resultado una mayor sensibilidad para las Gram-positivas, pero mostrando efectividad contra ambos tipos de microorganismos. Siendo las películas de GCN con AE aptas para la utilización en alimentos, especialmente en este caso, para carnes (Hematizad, et al., 2021).

Entre las ventajas más destacadas de los materiales para películas nombrados, están la biodegradabilidad y la procedencia de fuentes renovables (Cazón, et al., 2017; Jumaidin, et al., 2016); así como el aprovechamiento de residuos: el quitosano y la quitina de la industria del marisco (Flórez, et al., 2022) y el agar y el alginato se extraen de algas marinas (Draget, 2016; Jumaidin, et al., 2016). Este hecho se ajusta al deseado cumplimiento de los ODS números 11, 12 y 13, para conseguir un mundo más sostenible mediante la reutilización y aprovechamiento de recursos y reducir los desechos que los humanos generamos (Naciones Unidas, 2015).

En todos los estudios nombrados, el PHA es apto para uso en envasado alimentario siempre y cuando en su procesado se adapte con la sustancia que mejor convenga, al alimento que va a envasar. La mezcla con polímeros naturales como el almidón, la lignina y los derivados de la celulosa consiguen mayor estabilidad, elasticidad, menor permeabilidad al oxígeno y actividad antimicrobiana que, a su vez, dan como resultado una mayor vida útil y facilidad de uso de estos polímeros, haciéndolos así aptos para el uso alimentario (Kumar, et al., 2021; Pérez-Arauz, et al., 2019).

Por un lado, el PLA es en la actualidad un polímero biodegradable prometedor ya que puede procesarse con un gran número de técnicas para sustituir a los plásticos y producirse como material para envases (Zhou, et al., 2018; Cui, et al., 2020; Llana-Ruiz-Cabello, et al., 2015; Yahuaoui, et al., 2016).

Por otro lado, los alginatos se han utilizado durante mucho tiempo como aditivos en una amplia variedad de productos alimenticios; pero también se puede lograr un mejor rendimiento de los alimentos mediante la interacción con otros componentes (Draget, 2016).

En cambio, aunque el quitosano se obtiene a bajo coste, no es termoplástico y a diferencia de los polímeros termoplásticos convencionales, no se puede extruir ni moldear y las películas no se pueden sellar con calor. Lo que limita la producción, hay que mezclarlo con polímeros termoplásticos (Cazón, et al., 2017).

Para el desarrollo de materiales basados en todos estos polímeros se necesita más investigación y más estudio de sus combinaciones con otros materiales para valorar qué tipo de alimentos podrían estar en contacto con los envases. Se requieren agentes específicos que mejoren sus propiedades funcionales, sobre todo algunas de forma específica, para que ajuste cada película a la aplicación o necesidad (Flórez, et al., 2022).

## 4.2 SUSTANCIAS NATURALES EN ENVASES ANTIMICROBIANOS

Los sistemas de envasado de alimentos con agentes antimicrobianos en general suelen incluir ácido benzoico, sorbatos, ácido láurico, lisozima, EDTA, glucosa oxidasa, dióxido de cloro, etanol, dióxido de azufre, plata, triclosán o antibióticos sintéticos; pero los problemas relacionados con la salud de algunos de ellos y el aumento de las resistencias de los microorganismos frente a las sustancias antimicrobianas convencionales despertaron el interés por las sustancias antimicrobianas naturales (Milovanovic, et al., 2018). Algunos de ellos son los aceites esenciales y sus constituyentes y las bacteriocinas.

### 4.2.1 ACEITES ESENCIALES Y SUS COMPONENTES

Los aceites esenciales (AE) son líquidos aceitosos aromáticos obtenidos de material vegetal, pueden estar constituidos por más de 60 componentes individuales, y se pueden extraer por diversos procesos: expresión, fermentación, *effleurage*, microondas, CO<sub>2</sub> supercrítico, pero el método de destilación al vapor es el más utilizado para la producción comercial de los mismos (Burt, 2004; Yahuaoui, et al., 2016). Conocidos por su amplio rango de propiedades como anti-ulcerogénicas, antiinflamatorias, anticancerígenas, antioxidantes y antimicrobianas; son una mezcla de componentes procedentes de plantas y especias, extraídos de las hojas, flores, tallos, capullos y corteza (Priya, et al., 2021).

Hoy en día, los aceites esenciales se están estudiando para utilizarse en las películas como mejora de propiedades antibacterianas, dado que al ser sustancias altamente volátiles, necesitan una superficie que retenga las partículas y verificar la compatibilidad con los materiales del envase, así como la difusión hacia el producto (López-Rubio, et al., 2004). Los AE y sus constituyentes tienen un amplio espectro de acción antimicrobiana; la composición, la estructura y los grupos funcionales juegan un papel importante en la determinación de su actividad antimicrobiana. Por lo general, los compuestos con grupos fenólicos son los más efectivos. Entre estos, se ha encontrado que los aceites de clavo, tomillo, canela, romero, salvia y vainillina son los más consistentemente efectivos contra los microorganismos (Ojagh, et al., 2010).

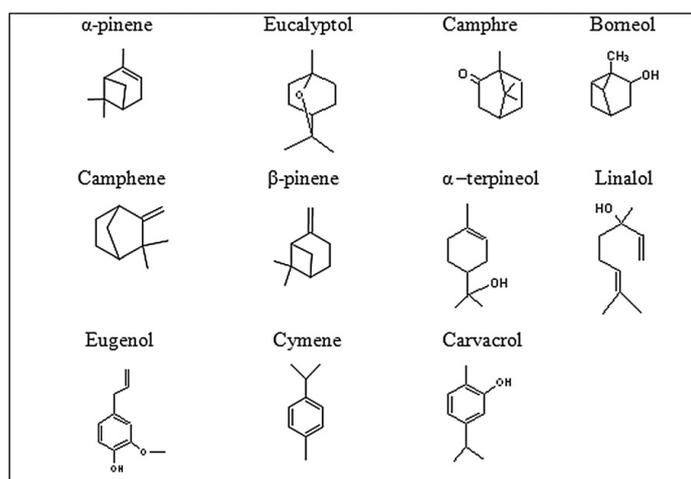
Aditivos naturales como los AE, gracias a sus propiedades antimicrobianas y antioxidantes pueden proteger al alimento del deterioro, lo que los convierte en aditivos interesantes en la industria alimentaria. Por ello, han sido estudiados durante los últimos años como aditivos para películas, con el objetivo de mejorar las características fisicoquímicas como reducir la permeabilidad al vapor de agua, y comprobar la eficacia de la actividad antimicrobiana en los alimentos en proceso de deterioro (Ruiz-Navajas, et al., 2015). También se ha demostrado que influyen en otras propiedades (estructurales, ópticas...) de las películas y los recubrimientos (Atarés & Chiralt, 2016). Aunque, hay que tener en cuenta que la composición química de estos puede verse influenciada por factores como: origen geográfico, parte de la planta o la temporada de cosecha; así como, en su obtención pueden afectar los solventes utilizados para su extracción y el método aplicado (Priya, et al., 2021).

Además, la mayoría de ellos están clasificados como Generalmente Reconocidos como Seguros (GRAS); sin embargo, su uso como conservantes de alimentos tiene limitaciones para cantidades de ingesta diarias (<2 mg/kg b.w./day), por su intenso aroma y sabor y potencial toxicidad (Atarés & Chiralt, 2016; Corrales, et al., 2014; Ruiz-Navajas, et al., 2015; Hematizad, et al., 2021; Burt, 2004). Los encontramos legislados en el Reglamento (CE) N° 1334/2008 sobre los aromas y determinados ingredientes alimentarios con propiedades aromatizantes utilizados en los alimentos (EUR-Lex, 2008).

Los aceites esenciales afectan a las células microbianas mediante diversos mecanismos, incluido el ataque a la bicapa de fosfolípidos de la membrana celular, la alteración de los sistemas enzimáticos, el compromiso del material genético de las bacterias y la formación de hidroxiperoxidasa de ácidos grasos provocada por la oxigenación de los ácidos grasos insaturados (Ruiz-Navajas, et al., 2015). Los aceites esenciales han

demostrado tener actividad antibacteriana eficaz contra el deterioro de los alimentos y las bacterias patógenas en sistemas modelo que utilizan en los experimentos *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Listeria monocytogenes* y *Salmonella Typhimurium* y *Shigella dysenteriae* (Zhang, et al., 2016; Burt, 2004). Algunos ejemplos demostrados son: el carvacrol con AEs es eficaz contra *Bacillus cereus* en leche; *Listeria monocytogenes* es sensible al AE de romero; el aceite de clavo inhibe la acción de *Salmonella enteritidis* en queso; el eugenol y los aceites de cilantro, orégano y tomillo tienen buenos efectos inhibidores sobre *L. monocytogenes* y *Aeromonas hydrophila* en productos cárnicos (Zhang, et al., 2016; Burt, 2004; Tajkarimi, et al., 2010).

Generalmente, están formados por terpenos, terpenoides, fenoles y otros componentes aromáticos y alifáticos (Cazón & Vázquez, 2020). Los que contienen concentraciones más altas de compuestos fenólicos como carvacrol, eugenol y timol, muestran las propiedades antibacterianas más fuertes contra los patógenos transmitidos por los alimentos (Yahuaoui, et al., 2016). Concretamente el carvacrol y el timol han sido destacados como los que tienen mejor potencial antimicrobiano para aplicaciones cárnicas; así como su aplicación en películas comestibles ha sido evaluado por numerosos investigadores (Emiroğlu, et al., 2010). En la siguiente imagen se pueden observar las estructuras químicas de algunos de los componentes más comunes.



**Figura 10.** Estructura de la mayoría de los componentes presentes en los aceites esenciales (Yahuaoui, et al., 2016).

### **Aceite esencial de canela**

La canela, es una de las especias más utilizadas en el mundo y es relativamente económica, hasta la fecha, se han identificado más de 300 volátiles como componentes de su aceite esencial, entre los que encontramos el ácido cinámico, cinamaldehído, cinamato, eugenol, etc.; se ha determinado que el aceite y los extractos de canela tienen una actividad antioxidante significativa, especialmente debido a la presencia de sustancias fenólicas y polifenólicas (Wong, et al., 2014).

El aceite esencial de canela (CEO) es un conservador natural que contiene varios componentes activos, los cuales tienen propiedades antimicrobianas y antioxidantes; se ha utilizado para mejorarlas en las películas basadas en biopolímeros como el quitosano, el almidón y películas basadas en proteínas (Chu, et al., 2019).

Los estudios con el CEO han demostrado que *E. coli* ejerce mayor resistencia al aceite esencial de canela que *S. aureus*. Éste fenómeno es debido a las diferencias estructurales de las membranas externas de las bacterias. Las Gram-negativas, como en el caso de *E. coli*, tienen una capa de lipopolisacáridos gruesa recubriendo la membrana celular; lo que les confiere una estructura más resistente a sustancias hidrofóbicas, como son los AEs, en

comparación con las bacterias Gram-positivas, como el caso de *S. aureus*, la cual tiene una capa simple de peptidoglicano (Zhang, et al., 2016; Chu, et al., 2019).

Entre los estudios que investigan la utilización del CEO, Atarés et al. (2010) mostraron que, en películas de caseinato sódico, el aceite se distribuía uniformemente por la misma, se disminuyó la barrera de permeabilidad al agua y limitó el impacto en las propiedades mecánicas de la película, aunque afectó a las propiedades ópticas. Más tarde, Chu et al. (2019) verificaron que el componente fenólico prioritario es el eugenol, relacionado con la capacidad de captación de radicales, lo cual mejoró la capacidad antioxidante de las películas, en este caso de pululano; así como se probó la actividad antibacteriana con *E. coli* y *S. aureus*, concluyéndose que la inhibición de estos es relativamente proporcional al contenido en CEO de las películas, especialmente en la superficie (Chu, et al., 2019).

El cinamaldehído (CA) que se extrae de la canela puede inhibir eficazmente el crecimiento de patógenos transmitidos por los alimentos, como las bacterias grampositivas y gramnegativas. Sin embargo, CA es inestable y volátil, lo que limita su aplicación en la conservación de alimentos (Zhang, et al., 2020). Los resultados de estudios previos mostraron que el aceite esencial de canela agregado directamente a películas, concretamente de quitosano, se liberó casi por completo en dos días. La liberación de cinamaldehído de otra película antibacteriana multicapa, en ese caso de quitosano/alginato, fue más lenta, el período de liberación fue de 7 días. Sin duda, mezclar aceites esenciales directamente en la matriz de la película no es una opción totalmente eficaz, por ello Zhang et al. (2020) busca un método de inclusión del CA en  $\beta$ -ciclodextrina en películas de PLA, obteniendo como resultado una actividad antibacteriana del 100 % contra *E. coli* y *L. monocytogenes*; y con una tasa de liberación de CA más lenta y el periodo de la cual alcanzó los 20 días. Por lo tanto, la película antibacteriana PLA con CA es un material potencial para el envasado (Zhang, et al., 2020).

### **Aceite esencial de tomillo**

Los extractos de tomillo o aceite esencial de tomillo (TEO) y el timol tienen actividad antimicrobiana y antioxidante comprobada y es de los que está reconocido como seguro (GRAS) por la FDA (Milovanovic, et al., 2018).

Entre estudios y pruebas realizados con el TEO, encontramos a Ruiz-Navajas et al. (2015) que estudia la adición de los aceites esenciales de las especies de plantas de tomillo: *Tymus moroderi* y *Thymus piperella*, en películas activas de quitosano aplicadas a jamón curado. Demostrando que son aptas para prolongar su vida útil ya que disminuyen el crecimiento de las bacterias aeróbicas mesofílicas, de bacterias ácido-lácticas y el proceso de oxidación de los lípidos, los tres procesos propios del deterioro de la carne, y comparados con muestras sin película, efectos atribuibles a las propiedades de los componentes bioactivos (Ruiz-Navajas, et al., 2015).

Siguiendo el modelo anterior, Ballester-Costa et al. (2016) la actividad antibacteriana de películas de quitosano con aceites esenciales de tomillo, en este caso de: *T. zygis*, *T. capitatus*, *T. mastichina* y *T. vulgaris*. Obteniendo resultados, que concuerdan con estudios anteriores; no se produce inhibición en las películas de quitosano puro, pero sí las que contenían TEO, fueron efectivas contra *Serratia marcescens*, *Listeria innocua* y *Alcaligenes faecalis*, excepto para *Enterobacter amnigenus*. Además, la propiedad antioxidante mejoró; demostrando ser aptas las películas para su aplicación en envasado y retrasar el deterioro de los alimentos (Ballester-Costa, et al., 2016).

Así como también, el timol se había incorporado anteriormente a biopelículas basadas en ácido poliláctico (PLA), zeína o gelatina y en otros polímeros sintéticos como polipropileno o polietileno, Milovanovic et al. (2018) estudia la impregnación del TEO en películas de PLA y PCL (Policaprolactona) y evalúa sus propiedades, para el modelo bacteriano se utilizan *E. coli* (Gram-negativa) y *B. subtilis* (Gram-positiva). Los resultados demuestran que las películas

con timol tienen propiedades bactericidas fuertes contra ambos microorganismos y un gran potencial como material para envasado activo alimentario (Milovanovic, et al., 2018).

Liu et al. (2021) elaboraron películas activas de konjac a base de glucomanano con TEO para investigar las propiedades según diferentes métodos de carga (sin estabilizador, con Tween 80, partículas coloidales compuestas y emulsiones *Pickering* cargadas con TEO), incluyendo la microestructura, propiedades físicas, propiedades antioxidantes y antimicrobianas y propiedades de liberación controlada y sostenida de TEO. La actividad antimicrobiana de las películas se probó contra *L. monocytogenes*, *E. coli* O157:H7 y *S. aureus*. El método con mayor efectividad contra los microorganismos resultó la película con TEO, aunque las emulsiones obtenidas mediante *Pickering* retuvieron mejor los componentes volátiles del aceite esencial (Liu, et al., 2021).

Todas las películas fueron más efectivas contra bacterias Gram-positivas que contra las Gram-negativas; estos resultados se pueden atribuir a la estructura y las propiedades de las membranas celulares; las Gram-negativas tienen una membrana exterior rica en lipopolisacáridos que les protege del ataque hidrofóbico de sustancias como los aceites esenciales, mientras que en las Gram-positivas interactúan con las enzimas y los fosfolípidos (Burt, 2004; Liu, et al., 2021).

### **Aceite esencial de orégano**

El aceite esencial de orégano (AEO) es un agente antimicrobiano y antioxidante de naturaleza hidrofóbica derivado de las hojas de la planta de orégano, concretamente extraído de *Origanum vulgare* L., comúnmente utilizadas para la preparación de materiales de envasado activo. Los componentes más activos de este AE son el carvacrol, timol, c-terpineno y p-cimeno los cuales pueden afectar a la permeabilidad de la membrana celular de los microorganismos y causar daños irreparables. Mientras que la baja concentración del AEO frecuentemente no consigue el efecto antimicrobiano deseable, y el incremento de la concentración de aceites esenciales puede mejorarlo, también puede provocar olor y sabor desagradable en el alimento ya que modifica el propio (Wu, et al., 2021; Jouki, et al., 2014).

Wu et al., (2021) prepararon emulsiones de partículas de óxido de Zinc (ZnO) y AEO y las mezclaron, mediante la técnica *Pickering*, en emulsiones de nanofibras de celulosa para formar películas de envasado activo con funciones antioxidantes y antimicrobianas (evaluada mediante la efectividad contra *L. monocytogenes*) para evaluar estas propiedades y las propiedades mecánicas y de barrera. El efecto antimicrobiano de la película resulta ser efectivo, gracias a la acción sinérgica de las nanopartículas de ZnO y del AEO; las primeras se caracterizan por ser especies reactivas con el oxígeno que dañan el ADN, los lípidos y las proteínas que componen la membrana celular de los microorganismos, y como se ha descrito anteriormente, el AEO afecta a la permeabilidad de las membranas celulares causando daños. La combinación ayuda a que se prolongue la actividad antibacteriana en la película durante más tiempo, ya que la volatilidad de los aceites esenciales es su principal problemática. Así que la película biodegradable para envasado activo demuestra tener buenas propiedades mecánicas y barrera para utilizarse en alimentos como jamón o zumos (Wu, et al., 2021).

Jouki et al. (2014) experimentó con películas del mucílago extraído de las semillas de membrillo (QSM) incorporadas con aceite esencial de orégano en baja concentración (1-2%). Las películas de QSM exhibieron actividad antioxidante, que fue significativamente mejorada por la adición del aceite esencial de orégano. Esta incorporación influyó a las propiedades antimicrobianas, antioxidantes, físicas, mecánicas, barrera, a la microestructura y al color de las películas. Se demostró inhibición contra *S. aureus*, *Y. enterocolitica* y *S. putrefaciens*, aunque fueron más efectivos contra bacterias Gram-positivas (*S. aureus* y *L. monocytogenes*) que contra las bacterias Gram-negativas (*S. Typhimurium* y *P. aeruginosa*), y la concentración de AEO del 1% no fue efectiva contra *P. aeruginosa*. Sus hallazgos demostraron que las películas comestibles basadas en QSM con AEO podrían usarse como material de embalaje

para una amplia gama de productos alimenticios, en particular aquellos con alta oxidación y sensibilidad microbiana (Jouki, et al., 2014).

Otros autores como, por ejemplo, Emiroğlu et al. (2010), habían alegado anteriormente la efectividad de los efectos inhibitorios del aceite esencial de orégano y también de tomillo, contra el crecimiento de *E. coli* O157:H7, *L. monocytogenes*, *S. Typhimurium* y *S. aureus*. Así como, Burt (2004) había descrito la acción del carvacrol mediante la desintegración de la membrana externa de las bacterias Gram-negativas, seguida de la liberación de los lipopolisacáridos presentes, lo que da como resultado un aumento de la permeabilidad de la membrana del citoplasma al ATP (Jouki, et al., 2014).

Priya, et al. (2021) estudiaron la incorporación de AE de *Plectranthus ambonicus*, el orégano cubano, en películas de quitosano, encontrando que el carvacrol era su mayor constituyente. Se consiguieron mejorar las propiedades funcionales de la película, las propiedades mecánicas sufrieron una mejora significativa; el contenido en humedad y vapor de agua disminuyeron, lo cual indica la mejora de la barrera al vapor de agua. La actividad antimicrobiana probada contra microorganismos propios del deterioro de alimentos: *Staphylococcus aureus*, *Salmonella Typhimurium*, *Klebsiella pneumoniae* y *Pseudomonas aeruginosa*; dio buenos resultados. Además, se descubrió que las películas biodegradables se pueden almacenar en un ambiente ácido, neutro y alcalino para observar si hay algún cambio en su matiz para utilizarse como material inteligente de envasado si se produce un cambio de color como respuesta del deterioro del alimento, porque cuando los alimentos se deterioran, se vuelven ácidos (Priya, et al., 2021).

### **Otros aceites esenciales**

Hematizad, et al. (2021) que investigó la actividad antimicrobiana de las películas de gelatina y nano-quitosano (GNC) con aceite esencial de la planta *Zetaria multiflora* (ZMEO), donde los mayores constituyentes de este eran: carvacrol, linalol, cimeno y timol (en orden decreciente).

La cantidad de carvacrol y timol en el aceite esencial usado es de acuerdo con estudios previos que informaron que el timol y el carvacrol constituyó del 30 al 86 % del total de componentes ZEO. La bacteria Gram-positiva *Listeria monocytogenes*, fue más susceptible a las películas de GNC que contenían ZMEO que la bacteria Gram-negativa *Salmonella Typhimurium*. Esto puede deberse a la presencia de una membrana de capa externa que contiene grandes cantidades de lipopolisacárido en las bacterias Gram-negativas que es relativamente impermeable a los compuestos lipofílicos, como el aceite esencial de hierbas. Comparándose con otros estudios similares anteriores, donde películas de gelatina de pescado con cáscara de granada, la actividad antimicrobiana también fue mayor contra bacterias Gram-positivas (*S. aureus* y *L. monocytogenes*) que contra Gram-negativas (*E. coli*) (Hematizad, et al., 2021).

Los resultados revelaron una influencia negativa temprana de las películas que contenían concentraciones más altas de ZMEO en los atributos de olor y sabor de las muestras de pollo, pero durante los últimos días del período de almacenamiento, envolver con estas películas resultó significativamente mejor en comparación con las muestras de control o las muestras envueltas con GNC puro. Resultados que concuerdan con estudios anteriores y recientes de otros investigadores, quienes concluyeron que las propiedades sensoriales de las muestras envueltas directamente en PLA puro se vieron más afectadas, en comparación de las muestras envueltas con las películas de ácido poliláctico/nanoquitosano con diferentes concentraciones de AE. Por tanto, las películas de GNC con ZMEO son aceptables para aplicarse como material activo de envasado en alimentos, especialmente en carne y productos derivados, sin propiedades sensoriales indeseables (Hematizad, et al., 2021).

El estudio de Hsouna et al. (2011) sobre la actividad antimicrobiana del aceite esencial de *Ceratonía siliqua*, comúnmente conocido como algarrobo, y sus efectos preservativos

contra *Listeria monocytogenes* inoculada en carne, fue el primero en detallar datos sobre las características antibacterianas, antifúngicas y citotóxicas de dicho AE. En la aplicación in vivo de CsEO se concluyó que es efectivo para controlar *L. monocytogenes* en el modelo con carne de ternera, por lo que puede ser utilizado para la conservación de carnes contra dicho microorganismo. Así como para aumentar la vida útil en la industria alimentaria (Hsouna, et al., 2011).

El aceite esencial de gengibre (GEO), en China se utiliza como agente saborizante en productos alimenticios y en el procesamiento de alimentos pre-cocinados; investigadores como Atarés et al. (2010a, 2010b), Bonilla et al. (2018), Zhang et al. (2021) y Amalraj et al. (2020) también elaboraron películas activas de biopolímeros con GEO para mejorar la actividad antimicrobiana y los resultados demostraron que la interacción de los lípidos (el GEO) incluidos en hidrocoloides solubles al agua juegan un papel positivo contra la oxidación y el deterioro por acción de la bacterias de los alimentos (Zhang, et al., 2021).

#### 4.2.2 BACTERIOCINAS

Debido a los problemas de salud atribuidos a los aditivos químicos alimentarios de origen sintético y los beneficios que aportan los alimentos “naturales” y “tradicionales”, la industria alimentaria enfrenta desafíos que incluyen la demanda de productos alimenticios que no contengan conservantes químicos, este campo se está desarrollando rápidamente y están surgiendo nuevas aplicaciones (Mondragón Preciado, et al., 2013; Yi, et al., 2022). Las bacteriocinas representan un sustituto potencial de conservantes químicos, debido a que son producidas por bacterias ácido lácticas (BAL), las cuales son consideradas GRAS generalmente reconocidas como seguras, por sus siglas en inglés), que tienen un papel importante en la preservación y fermentación de alimentos (Mondragón Preciado, et al., 2013; Kumar Verma, et al., 2022). Además, son saludables y no tóxicas para los consumidores, las propiedades físicas de la mayoría de las bacteriocinas son insípidas, inoloras e incoloras (Kumar Verma, et al., 2022).

El uso de las bacteriocinas como conservantes en alimentos es ventajoso si se tiene en cuenta que son moléculas naturalmente presentes en la dieta tanto humana como animal, la carne y los productos lácteos son fuentes ricas de BAL (Molloy, et al., 2011). Entre sus ventajas, se atribuye a sus características la inhibición de numerosos microorganismos patógenos, gracias también a su acción en amplios rangos de pHs y termoestabilidad, pudiendo ser útil en alimentos ácidos o en productos procesados/conservados en frío; ya sea en forma concentrada, en algún sustrato de grado alimentario o agregando la bacteriocina a un soporte (Mondragón Preciado, et al., 2013; Molloy, et al., 2011; Kumar Verma, et al., 2022).

Hay tres estrategias convencionales para usar bacteriocinas en la industria alimentaria: bacteriocinas puras, fermentados que las contienen y células vivas productoras de bacteriocinas. Este campo se está desarrollando rápidamente y están surgiendo nuevas aplicaciones dado que la incorporación de bacteriocinas en películas o revestimientos de envases de alimentos mejora su actividad y estabilidad en sistemas complejos. La nanotecnología es una estrategia valiosa para mejorar la actividad antimicrobiana y las propiedades fisicoquímicas. Además, su combinación con otras tecnologías de obstáculos aumenta significativamente la eficacia de la conservación de alimentos (Yi, et al., 2022).

Las bacteriocinas más estudiadas son las producidas por bacterias ácido lácticas (BAL), incluyendo los géneros: *Lactobacillus*, *Lactococcus*, *Leuconostoc* y *Pediococcus*, utilizados desde hace mucho tiempo en fermentación para la preservación de propiedades nutritivas en alimentos (Molloy, et al., 2011). Aunque, su producción es un proceso complejo de filtración, aislamiento y purificación de las células microbianas (Kumar Verma, et al., 2022).

Las BAL producen un número de bacteriocinas que permite la manipulación de los sistemas microbianos del alimento, como proporcionar efecto de protección a los alimentos contra la contaminación cruzada e inhibir un brote de microorganismos patógenos (Bangar, et al., 2022).

El mecanismo de actuación de las bacteriocinas es desestabilizar y permeabilizar la membrana de células sensibles formando canales o poros iónicos, por donde salen compuestos como fosfato, potasio, aminoácidos y ATP que provocan la disminución de la síntesis de macromoléculas y, por ende, la muerte de la célula (Mondragón Preciado, et al., 2013).

## Nisina

La bacteriocina de clase I, nisina, es el miembro comercialmente más importante de todas las bacteriocinas. El primer desarrollo de un producto de nisina fue Nisaplin® en el Reino Unido en 1953 (Yi, et al., 2022). La nisina, generada a partir de *Lc. lactis subsp. lactis* es la única bacteriocina alimentaria preservativa como GRAS, aprobada por la FDA, y fue añadida también a la lista europea de aditivos años después; ninguna de las demás bacteriocinas de clase II no purificadas han sido propuestas para su aplicación en alimentos. Treinta y siete especies del género *Lactobacillus*, así como *Pediococcus spp.* y *L. lactis* tienen el estatus de Presunción Cualificada de Seguridad (QPS) otorgado por la Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA BIOHAZ Panel, 2021) (Kumar Verma, et al., 2022; Yi, et al., 2022).

La nisina es muy activa contra bacterias patógenas Gram-positivas como *S. aureus* y *L. monocytogenes* y contra la formación de esporas bacterianas de *Clostridium* y *Bacillus*, se ha utilizado para el control post-procesado de los microorganismos nombrados en productos lácteos (Bangar, et al., 2022). A pesar de sus ventajas, autores como Zhou et al. (2014) informaron que los factores como pH, temperatura, composición, estructura y la microbiota propia del alimento pueden influenciar la acción de la nisina; aunque el estudio de Favaro et al. (2015) contradice la reducción de su eficacia debido a la proteólisis durante la maduración en diferentes variedades de queso; Arauz et al. (2009) informaron de la limitación de la aplicación de nisina en productos lácteos con pH bajo solo porque pierde su actividad a un pH más alto. Otros investigadores como Khan y Oh (2016) también sugirieron que el efecto antilisteria de la nisina se puede mejorar bajando el pH y agregando NaCl (Bangar, et al., 2022).

Otras bacteriocinas incluyen pediocina, sakacina, reuterina, lacticina, macedocina y colicina; la mayoría de estos pueden inhibir bacterias Gram-positivas y por lo tanto tienen espectros antimicrobianos mucho más estrechos. Algunas bacteriocinas no pertenecen a los microorganismos de calidad alimentaria, por lo que hay un debate sobre si tales bacteriocinas deben ser aprobadas para su uso en productos alimenticios (Kumar Verma, et al., 2022).

Al igual que la resistencia a los antibióticos, la resistencia a la bacteriocina se ha observado en muchos patógenos, lo que puede exagerar aún más las preocupaciones sobre la seguridad, ya que el desarrollo de dichas bacterias resistentes puede provocar brotes y deterioro transmitidos por los alimentos, lo que afecta el comercio internacional y plantea dudas relacionadas con la seguridad del consumidor. Por lo tanto, muchos investigadores han sugerido el uso de mezclas de bacteriocinas que asegure la inactivación completa de los microbios mediante la actividad combinada, o el uso de bacteriocinas o cultivos bacteriocinogénicos en combinación con otros métodos de conservación para garantizar la seguridad con cambio mínimo en el estado natural de los alimentos (Bangar, et al., 2022).

En conclusión, el mayor inconveniente en el uso de los aceites esenciales es su volatilidad, tienden a evaporarse y descomponerse en contacto con el oxígeno y la luz, incluso con el calor de la fabricación de la película antibacteriana (Wu, et al., 2021; Yang, et al., 2020). La incorporación de una proporción de lípidos, en películas de quitosano, generalmente conduce a cambios en las propiedades mecánicas de las películas, a saber, menor resistencia

y rigidez. Se observa una disminución general en los valores de resistencia a la tracción, pero el comportamiento del porcentaje de elongación a la rotura depende del lípido agregado y de las características de la película (Cazón & Vázquez, 2020). Así que, la carga con aceites esenciales de emulsiones para películas es la vía más efectiva para mejorar las propiedades de las películas activas, sobre todo para aumentar la capacidad antimicrobiana y antioxidante; por ejemplo, con el TEO, que contiene carvacrol y timol, se ha estudiado que para mejorar las películas activas los mejores métodos son la encapsulación o la emulsificación durante su preparación (Yang, et al., 2020). Aunque se requiere de más investigación para comprobar los métodos de inclusión de estos en las películas, para prolongar sus efectos y que no se volatilicen en periodos de tiempo demasiado breves.

Respecto a las bacteriocinas, se están desarrollando nuevas estrategias de aplicación a través del diseño racional, ya que cada vez hay más información disponible sobre las bacteriocinas de clase II. Por ejemplo, diferentes bacteriocinas de clase II han mostrado distintos modos de acción, lo que puede disminuir el riesgo de desarrollo de resistencia cruzada (Yi, et al., 2022).

Toda innovación e investigación para desarrollar materiales más sostenibles ayuda a cumplir el ODS número 9, para promover la industrialización inclusiva y sostenible y fomentar la innovación (Naciones Unidas, 2015).

### **4.3 APLICACIONES DE LOS ENVASES EN ALIMENTOS**

En la mayoría de los alimentos refrigerados, el crecimiento microbiano es generalmente responsable del deterioro, junto con reacciones bioquímicas y enzimáticas. Con el fin de satisfacer las demandas de los consumidores de materiales de envasado de alimentos más naturales, desechables, potencialmente biodegradables y reciclables, la investigación se ha centrado en la incorporación de compuestos antimicrobianos naturales, como extractos de plantas y bacteriocinas, en los materiales de envasado de base biológica en lugar de películas de plástico (Emiroğlu, et al., 2010; López-Rubio, et al., 2004).

#### **4.3.1 CARNE**

La carne y los productos cárnicos son las causas principales de las enfermedades transmitidas por los alimentos (Emiroğlu, et al., 2010). Por ejemplo, la carne de pollo, uno de los mayores recursos de proteína, la demanda de las técnicas para preservarla fresca y extender su vida útil va en aumento. Ruiz-Navajas et al. (2015) experimentaron con películas activas de quitosano y TEO aplicadas a jamón curado. Ojagh, et al. (2010) también elaboraron películas de quitosano, pero con CEO. Fiore, et al. (2021) elaboraron películas de PLA y quitosano enriquecidas con AE de romero. Hematizad, et al. (2021) también envolvieron muestras de pollo en películas de gelatina, nano-quitosano y ZMEO para la reducción de varias especies de *Pseudomonas*; así como anteriormente habían hecho Higuera-Barrza, et al. (2015) con eugenol, demostrándose la efectividad de los AEs en contacto con la carne reduciendo el crecimiento de microorganismos (Higuera-Barrza, et al., 2015).

Para la conservación de ternera, también se han hecho experimentos, como Hsouna et al. (2011) y Zhang et al. (2021) que evitan la oxidación, el crecimiento microbiano y la pérdida de calidad organoléptica. Además, como alternativa a la preocupación existente sobre el uso de nitritos en la carne, está la nisina. Se ha establecido que un menor contenido de grasa se correlaciona con una mayor actividad de nisina en el sistema, y también se ha determinado que la nisina en combinación con el ácido láctico puede inhibir los organismos Gram-negativos (Molloy, et al., 2011).

### 4.3.2 PESCADO

Por otro lado, los pescados y mariscos son susceptibles al deterioro debido a degradación microbiológica y bioquímica (Ghanbari, et al., 2013). Concretamente, las gambas son productos altamente perecederos debido a los cambios bioquímicos, microbiológicos o físicos durante el almacenamiento post-mortem (Farajzadeh, et al., 2016). Varios investigadores como Farajzadeh (2016) demostraron la efectividad de películas de quitosano/gelatina para prolongar la preservación de gambas refrigeradas reduciendo las reacciones de deterioro propias del marisco. Kim et al. (2022) demostraron la aplicabilidad de la película indicadora de color fabricada con gelatina, agar, antocianinas y óxido de zinc, que cambia de color según el pH del producto y además posee propiedades barrera y antimicrobianas contra *E. coli* y *L. monocytogenes*.

Sáez, et al. (2020) elaboraron películas de alginato enriquecidas con taninos para preservar filetes de trucha arcoíris (*Oncorhynchus mykiss*) y se consiguieron efectos antioxidantes potentes, previniendo su deterioro. Ojagh, et al. (2010) elaboraron películas de quitosano con CEO incorporado y, también demostraron la utilidad para utilizarlas en alimentos altamente perecederos como el pescado.

Con respecto al pescado y el uso de nisinas, se sabe que el crecimiento del patógeno psicodúrico *Listeria monocytogenes* puede ser un problema con el pescado ahumado, especialmente en productos frescos y ligeramente conservados. Afortunadamente, la nisina es un agente antilisteria eficaz en el salmón ahumado, especialmente cuando se envasa en una atmósfera de dióxido de carbono (Molloy, et al., 2011).

### 4.3.3 FRUTAS Y VERDURAS

En los productos agrícolas, las principales causas del deterioro de la calidad de frutas en postcosecha son la senescencia rápida y la contaminación microbiana (Zhang, et al., 2020; Tongdeesoontorn & Rawdkuen, 2019). Actualmente, los métodos comúnmente utilizados para la conservación de frutas incluyen el envasado MAP en envases plásticos (Zhang, et al., 2020). Pero los polímeros como el quitosano y la poli-L-lisina, protegen las frutas y verduras frescas de la degradación por hongos (Appendini & Hotchkiss, 2002). El PLA tiene amplias perspectivas debido a sus buenas propiedades de barrera y transparencia, Zhang, et al. (2020) elaboraron películas de PLA con cinamaldehído que permitieron de forma efectiva el retraso de la pérdida de agua de la fruta y mantener su peso; además de gracias al Cis tener efecto antibacteriano. La aplicación de recubrimientos de gelatina también es un método interesante, su uso se ha demostrado que minimiza la pérdida de humedad y el proceso de maduración tanto en frutas como en vegetales (Tongdeesoontorn & Rawdkuen, 2019).

Poverenov, et al. (2014) por primera vez, examinaron el efecto del quitosano y gelatina para preservar pimientos rojos, la combinación de ambos componentes resultó mejorar la estructura del fruto, inhibió la descomposición y mejoró el almacenamiento. Sáez-Orviz, et al. (2020) que elaboraron películas de gelatina con nanopartículas de PLA con TEO aplicadas a trozos de manzana con *E. coli* inoculada y se demostró la capacidad de reducción del microbio en la fruta envasada gracias al timol del aceite esencial.

### 4.3.4 LÁCTEOS

En el caso de los lácteos, la *Salmonella enteritidis* se consolida como una de las principales causas de las enfermedades transmitidas por los alimentos, así como *Listeria monocytogenes*, evitar la contaminación de algunos alimentos es prácticamente inevitable debido a su gran presencia natural en el ambiente (Smith-Palmer, et al., 2001). Los aceites esenciales vegetales de laurel, clavo, canela y tomillo se añadieron a muestras de quesos, y se inocularon con *L. monocytogenes* y *S. enteritidis*; demostrando el potencial como conservantes naturales efectivos (Smith-Palmer, et al., 2001). En la misma línea de aceites

esenciales, los de canela, cardamomo y clavo inhiben el crecimiento de los cultivos iniciadores de yogur más que el aceite de menta; sin embargo, en otro estudio, el aceite de menta fue efectivo contra *Salmonella enteritidis* en yogur bajo en grasa y ensalada de pepino (Burt, 2004).

## 5. CONCLUSIONES

La combinación de envases activos con envases de alimentos inteligentes para diseñar un sistema de envasado de alimentos multifuncional sin interacciones negativas entre los componentes requiere más estudios en el futuro para las futuras tecnologías de envasado de todos los tipos de alimentos.

Todos los materiales nombrados en el presente trabajo mejoran sus propiedades, sobre todo la efectividad antimicrobiana y antioxidante con la incorporación de aceites esenciales. Las ventajas principales es que el almidón, la celulosa y la gelatina se puedan obtener de desechos de otras industrias, así como el agar y el alginato son extraídos de algas, y la celulosa regenerada y el PHA se pueden sintetizar mediante bacterias; el PLA es el más prometedor como sustituto de los plásticos a base de petróleo y el quitosano se obtiene a muy bajo precio, y combinados potencian sus propiedades. Lo cual demuestra lo que se quería conseguir con este trabajo, la aplicabilidad de los nuevos materiales antimicrobianos para el envasado alimentario, teniéndose en cuenta que todavía se requiere de más investigación y experimentación para su aplicación.

Sin duda, la biodegradabilidad y la procedencia de fuentes renovables son las cualidades que más se acercan al cumplimiento de algunos de los ODS, conseguir sociedades y ciudades más responsables en su consumo, reducir los residuos generados y aprovecharlos de una forma más eficiente (objetivos números 11, 12 y 13), innovar en la industria y desarrollar nuevos materiales (objetivo número 9) y con el uso de estos materiales, se puede contribuir al cumplimiento de Hambre cero (objetivo número 2) haciendo llegar más alimentos a los países subdesarrollados.

## 6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adeleye, A. T. y otros, 2020. Sustainable synthesis and applications of polyhydroxyalkanoates (PHAs) from biomass. *Process Biochemistry*, Volumen 96, pp. 174-193.
- Al-Maqtari, Q. A. y otros, 2022. Fabrication and characterisation of chitosan/gelatin films loaded with microcapsules of *Pulicaria jaubertii* extract. *Food Hydrocolloids*, Issue 129, p. 107624.
- Alrefai, R., Alrefai, A. M., Benyounis, K. & Stokes, J., 2020. A Review on the Production of Thermo-Plastic Starch From the Wastes of Starchy Fruits and Vegetables. *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*.
- Appendini, P. & Hotchkiss, J. H., 2002. Review of antimicrobial food packaging. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, pp. 113-126.
- Atarés, L. & Chiralt, A., 2016. Essential oils as additives in biodegradable films and coating for active food packaging. *Trends in Food Science & Technology*, pp. 48:51-62.
- Atarés, L., Chiralt, A. & Bonilla, J., 2010. Characterization of sodium caseinate-based edible films incorporated with cinnamon or ginger essential oils. *Journal of Food Engineering*, Octubre, pp. 678-687.
- Atef, M., Rezaei, M. & Behrooz, R., 2015. Characterization of physical, mechanical, and antibacterial properties of agar-cellulose bionanocomposite films incorporated with savory essential oil. *Food Hydrocolloids*, pp. 150-157.
- Ballester-Costa, C., Sendra, E., Fernández-López, J. & Viuda-Martos, M., 2016. Evaluation of the antibacterial and antioxidant activities of chitosan edible films incorporated with organic essential oils obtained from four *Thymus* species. *Journal of Food Science and Technology*, 53(8), pp. 3374-3379.
- Bangar, S. P., Chaudhary, V., Singh, T. P. & Özogul, F., 2022. Retrospecting the concept and industrial significance of LAB bacteriocins. *Food Bioscience*, Issue 46, p. 101607.
- Bastarrachea, L. J. y otros, 2015. Active Packaging coatings. *Coatings*, pp. 771-791.
- Bertuzzi, M., Castro Vidaurre, E., Armada, M. & Gottifredi, J., 2007. Water vapor permeability of edible starch based films. *Journal of Food Engineering*, 80(3), pp. 972-978.
- BOLETIN OFICIAL DEL ESTADO Reglamento (CE) N° 1334/2008 (2008, 16 de diciembre) sobre los aromas y determinados ingredientes alimentarios con propiedades aromatizantes utilizados en los alimentos. <https://www.boe.es/doue/2008/354/L00034-00050.pdf>
- Bucci, D. Z., Tavares, L. B. B. & Sell, I., 2005. PHB packaging for the storage of food products. *Polymer Testing*, Issue 24, p. 564-571.
- Burt, S., 2004. Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods - a review. *International Journal of Food Microbiology*, August, Volumen 93, pp. 223-253.
- Campos, C. A., Gerschenson, L. N. & Flores, S. K., 2011. Development of Edible Films and Coatings with Antimicrobial Activity. *Food and Bioprocess Technology*, Issue 4, pp. 849-875.
- Cazón, P. & Vázquez, M., 2019. Chapter 3 - Applications of Chitosan as Food Packaging Materials. En: *Sustainable Agriculture Reviews. Chitin and Chitosan: Applications in Food, Agriculture, Pharmacy, Medicine and Wastewater Treatment*. s.l.:Springer, pp. 81-123.
- Cazón, P. & Vázquez, M., 2020. Mechanical and barrier properties of chitosan combined with other components as food packaging film. *Environmental Chemistry Letters*, 18(257-267).
- Cazón, P. & Vázquez, M., 2021. Bacterial cellulose as a biodegradable food packaging material: A review. *Food Hydrocolloids*, 113(106530).
- Cazón, P., Velazquez, G., Ramírez, J. A. & Vázquez, M., 2017. Polysaccharide-based films and coatings for food packaging: A review. *Food Hydrocolloids*, pp. 136-148.
- Choi, I., Lee, J. Y., Lacroix, M. & Han, J., 2017. Intelligent pH indicator film composed of agar/potato starch and anthocyanin extracts from purple sweet potato. *Food Chemistry*, Issue 218, pp. 122-128.

- Chu, Y. y otros, 2019. Evaluations of physicochemical and biological properties of pullulan-based films incorporated with cinnamon essential oil and Tween 80. *International Journal of Biological Macromolecules*, Issue 122, pp. 388-394.
- Corrales, M., Fernández, A. & Han, J. H., 2014. Chapter 7 - Antimicrobial Packaging Systems. En: J. H. Han, ed. *Innovations in Food Packaging (Second Edition)*. s.l.:Academic Press, pp. 133-170.
- Cui, R. y otros, 2020. Antimicrobial film based on polylactic acid and carbon nanotube for controlled dinnamaldehyde release. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(5), pp. 10130-10138.
- Derecho de la Unión Europea (EUR – Lex) <https://eur-lex.europa.eu/homepage.html?locale=es>
- Dey, D. y otros, 2021. Physical, antifungal, and biodegradable properties of cellulose nanocrystals and chitosan nanoparticles for food packaging application. *Materials Today: Proceedings*, Volumen 38, pp. 860-869.
- Dietrich, K., Dumont, M.-J., Del Rio, L. F. & Orsat, V., 2017. Producing PHAs in the bioeconomy - Towards a sustainable bioplastic. *Sustainable Production and Consumption*, Volumen 9, pp. 58-70.
- Draget, K. I., 2016. Alginates: Fundamental Properties and Food Applications. Reference Module in Food Sciences.
- Eichers, M., Bajwa, D., Shojaeirani, J. & Bajwa, S., 2022. Biobased plasticizer and cellulose nanocrystals improve mechanical properties of polylactic acid composites. *Industrial Crops & Products*, Issue 183, p. 114981.
- Emiroğlu, Z. K., Yemiş, G. P., Coşkun, B. K. & Candoğan, K., 2010. Antimicrobial activity of soy edible films incorporated with thyme and oregano essential oils on fresh ground beef patties. *Meat Science*, Issue 86, pp. 283-288.
- ExpokNews, 2021. ExpokNews. [En línea] Available at: <https://www.expoknews.com/20-ejemplos-de-empresas-que-trabajan-por-los-objetivos-de-desarrollo-sostenible/> [Último acceso: Mayo 2022].
- EUR-Lex Reglamento (CE) N° 1935/2004 (2004, 27 de octubre) del Parlamento Europeo y del Consejo, sobre los materiales y objetos destinados a entrar en contacto con alimentos y por el que se derogan las Directivas 80/590/CEE y 89/109/CEE, de manera que se garantiza que todos los materiales que se ponen en el territorio comunitario cumplen los mismos requisitos de calidad.
- EUR-Lex Reglamento (CE) N° 450/2009 DE LA COMISIÓN (2009, 29 de mayo) sobre materiales y objetos activos e inteligentes destinados a entrar en contacto con alimentos.
- EUR-Lex Reglamento (CE) N° 2023/2006 (2006, 22 de diciembre) de la Comisión, sobre buenas prácticas de fabricación de materiales y objetos destinados a entrar en contacto con alimentos.
- EUR-Lex Directiva 2007/42/CE DE LA COMISIÓN (2007, 29 de junio) relativa a los materiales y objetos de película de celulosa regenerada destinados a entrar en contacto con productos alimenticios. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/PDF/?uri=CELEX:32007L0042&from=ES>
- EUR-Lex. (29 de junio de 2007). Obtenido de Diario Oficial de la Unión Europea: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/PDF/?uri=CELEX:32007L0042&from=ES>
- Fabra, M. J., López-Rubio, A., Ambrosio-Martín, J. & Lagaron, J. M., 2016. Improving the barrier properties of thermoplastic corn starch-based films containing bacterial cellulose nanowhiskers by means of PHA electrospun coatings of interest in food packaging. *Food Hydrocolloids*, Issue 61, pp. 261-268.
- Fabra, M. J., Talens, P. & Chiralt, A., 2009. Microstructure and optical properties of sodium caseinate films containing oleic acid-beeswax mixtures. *Food Hydrocolloids*, pp. 676-683.
- Fan, H. Y., Duquette, D., Dumont, M.-J. & Simpson, B. K., 2018. Salmon skin gelatin-corn zein composite films produced via crosslinking with glutaraldehyde: Optimization using

- response surface methodology and characterization. *International Journal of Biological Macromolecules*, Issue 120, pp. 263-273.
- Farajzadeh, F., Motamedzadegan, A., Shahidi, S.-A. & Hamzeh, S., 2016. The effect of chitosan-gelatin coating on the quality of shrimp (*Litopenaeus vannamei*) under refrigerated condition. *Food Control*, Issue 67, pp. 163-170.
- Fiore, A. y otros, 2021. Active packaging based on PLA and chitosan-caseinate enriched rosemary essential oil coating for fresh minced chicken breast application. *Food Packaging and Self Life*, Issue 29, p. 100708.
- Flórez, M., Guerra-Rodríguez, E., Cazón, P. & Vázquez, M., 2022. Chitosan for food packaging: Recent advances in active and intelligent films. *Food Hydrocolloids*, Volumen 124b, p. 107328.
- Gallego, M. G., Gordon, M. H., Segovia, F. & Almajano Pablos, M. P., 2016. Gelatine-based antioxidant packaging containing *Caesalpinia decapetala* and *Tara* as coating for ground beef patties. *antioxidants*, 5(10).
- Ghanbari, M., Jami, M., Domig, K. J. & Kneifel, W., 2013. Seafood biopreservation by lactic acid bacteria - A review. *LWT - Food Science and Technology*, Issue 54, pp. 315-324.
- Glenn Morris, J. J., 2011. How safe is our food? [En línea] Available at: <https://wwwnc.cdc.gov/eid>
- Google Scholar <https://scholar.google.com/>
- Hadi, A., Nawab, A., Alam, F. & Zehra, K., 2022. Alginate/aloe vera films reinforced with tragacanth gum. *Food Chemistry: Molecular Sciences*, Issue 4, p. 100105.
- Han, J. H., 2005. *Innovations in Food Packaging*. Canada: Elsevier Academic Press.
- Han, J. H. & Gennadios, A., 2005. Chapter 15 - Edible films and coatings: a review. En: *Innovations in Food Packaging*. s.l.:Elsevier, pp. 239-262.
- Hashim, Sulafa B. H.; Tahir, Haroon Elrasheid; Liu, Li; Zhang, Junjun; Zhai, Xiaodong; Mahadi, Amer Ali; Awad, Faisal Nureldin; Hassan, Mahmoud M.; Xiaobo, Zou; Jiyong, Shi, 2022. Intelligent colorimetric pH sensing packaging films based on sugarcane wax/agar integrated with butterfly pea flower extract for optical tracking of shrimp freshness. *Food Chemistry*, Issue 373, p. 131514.
- Hematizad, I., Khanjari, A. & Akhondzadeh, A., 2021. In vitro antibacterial activity of gelatin-nanochitosan films incorporated with *Zataria multiflora* Boiss essential oil and its influence on microbial, chemical, and sensorial properties of chicken breast meat during refrigerated storage. *Food Packaging and Shelf Life*, Issue 30, p. 100751.
- Herrera-Rengifo, J. D., Villa-Prieto, L., Olaya-Cabrera, A. C. & García-Alzate, L. S., 2020. Extracción de almidón de cáscara de cacao *Theobroma cacao* L. como alternativa de pioprospección. *Revista ION*, 33(2), pp. 25-34.
- Higuera-Barrza, O. A., Soto-Valdez, H., Acedo-Félix, E. & Peralta, E., 2015. Fabrications of an antimicrobial active packaging and its effect on the growth of *Pseudomonas* and aerobic mesophilic bacteria in chicken. *Vitae*, 22(2), pp. 111-120.
- Hsouna, A. B. y otros, 2011. Chemical composition, cytotoxicity effect and antimicrobial activity of *Ceratonia siliqua* essential oil with preservative effects against *Listeria* inoculated in minced beef meat. *International Journal of Food Microbiology*, Issue 148, pp. 66-72.
- Instituto de Agroquímica y Tecnología de los Alimentos. (Febrero de 2022). Obtenido de Consejo Superior de Investigaciones Científicas: <https://www.iata.csic.es/es>
- ITENE. (Marzo de 2022). Obtenido de Instituto tecnológico del Embalaje, Transporte y Logística: <https://www.itene.com/i-d-i/lineas-tecnologicas/desarrollo-de-nuevos-materiales-avanzados>
- Jiménez, A., Fabra, M. J., Talens, P. & Chiralt, A., 2010. Effect of lipid self-association on the microstructure and physical properties of hydroxypropyl-methylcellulose edible films containing fatty acids. *Carbohydrate Polymers*, pp. 585-593.
- Jiménez, A., Fabra, M. J., Talens, P. & Chiralt, A., 2013. Phase transitions in starch based films containing fatty acids. Effect on water sorption and mechanical behaviour. *Food Hydrocolloids*, pp. 408-418.

- Jogee, P. S., Agarkar, G. A. & Rai, M., 2021. Starch-based films loaded with nano-antimicrobials for food packaging. En: *Biopolymer-based Nano films*. s.l.:Elsevier, pp. 99-114.
- Jouki, M., Yazdi, F. T., Mortazavi, S. A. & Koocheki, A., 2014. Quince seed mucilage films incorporated with oregano essential oil: Physical, thermal, barrier, antioxidant and antibacterial properties. *Food Hydrocolloids*, Issue 36, pp. 9-19.
- Joye, I. J., 2019. Starch. En: L. Melton, F. Shahidi & P. Varelis, edits. *Encyclopedia of Food Chemistry*. s.l.:Academic Press, pp. 256-264.
- Jumaidin, R. y otros, 2016. Characteristics of thermoplastic sugar palm Starch/Agar blend: Thermal, tensile and physical properties. *International Journal of Biological Macromolecules*, Issue 89, pp. 575-581.
- Karimi-Khorrami, N., Radi, M., Amiri, S. & Abedi, E., 2022. Fabrication, characterization, and performance of antimicrobial alginate-based films containing thymol-loaded lipid nanoparticles: Comparison of nanoemulsions and nanostructured lipid carriers. *International Journal of Biological Macromolecules*, Issue 207, pp. 801-812.
- Khairuddin, N., Siddique, B. M. & Muhamad, I. I., 2017. Physicochemical Properties and Antibacterial Effect of Lysozyme Incorporated in aWheat-Based Active Packaging Film. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 42(6), pp. 2229-22239.
- Kim, H.-J., Roy, S. & Rhim, J.-W., 2022. Gelatin/agar-based color-indicator film integrated with *Clitoria ternatea* flower anthocyanin and zinc oxide nanoparticles for monitoring freshness of shrimp. *Food Hydrocolloids*, Issue 124, p. 107294.
- Kobayashi, T., Kongklieng, P. & Ibaraki, A., 2022. Regenerated Cellulose Materials. Reference Module in Materials Science and Materials Engineering.
- Kumar Verma, D. y otros, 2022. Bacteriocins as antimicrobial and preservative agents in food: Biosynthesis, separation and application. *Food Bioscience*, p. 101594.
- Kumar, V., Sehgal, R. & Gupta, R., 2021. Blends and composites of polyhydroxyalkanoates (PHAs) and their applications. *European Polymer Journal*, Issue 161.
- Kurczewska, J., Ratajczak, M. & Gajecka, M., 2021. Alginate and pectin films covering halloysite with encapsulated salicylic acid as food packaging components. *Applied Clay Science*, Issue 214, p. 106270.
- Liu, Z., Lin, D., Li, N. & Yang, X., 2021. Characterization of konjac glucomannan-based active films loaded with thyme essential oil: Effects of loading approaches. *Food Hydrocolloids*, 124B(107330).
- Llana-Ruiz-Cabello, M. y otros, 2015. Characterisation and evaluation of PLA films containing an extract of *Allium* spp. to be used in the packaging of ready-to-eat salads under controlled atmospheres. *LWT - Food Science and Technology*, Issue 64, pp. 1354-1361.
- López-Rubio, A. y otros, 2004. Overview of Active Polymer-Based Packaging Technologies for Food Applications. *Food Reviews International*, pp. 357-387.
- Lugoloobi, I. y otros, 2020. Fabrication of lignin/poly(3-hydroxybutyrate) nanocomposites with enhanced properties via a Pickering emulsion approach. *International Journal of Biological Macromolecules*, Issue 165, pp. 3078-3087.
- Lumdubwong, N., 2019. Applications of Starch-Based films in Food packaging. En: Reference Module in Food Science. s.l.:Elsevier.
- Luo, Q. y otros, 2022. Gelatin-based composite films and their application in food packaging: A review. *Journal of Food Engineering*, Issue 313, p. 110762.
- Mármol, G., Gauss, C. & Fangueirlo, R., 2020. Potential of Cellulose Microfibers for PHA and PLA Biopolymers Reinforcement. *Molecules*, Octubre, Issue 20, p. 4653.
- Milovanovic, S. y otros, 2018. Supercritical CO<sub>2</sub> impregnation of PLA/PCL films with natural substances for bacterial growth control in food packaging. *Food Research International*, Issue 107, pp. 486-495.

- Molloy, E. M., Hill, C., Cotter, P. D. & Ross, R. P., 2011. Bacteriocins: Structure and Function. En: Encyclopedia of Dairy Sciences (Second Edition). s.l.:Academic Press, pp. 420-429.
- Mondragón Preciado, G. y otros, 2013. Bacteriocinas: características y aplicación en alimentos. Investigación y ciencia, Issue 53, pp. 64-70.
- Motelica, L. y otros, 2020. Biodegradable antimicrobial food packaging: Trends and Perspectives. MDCI, p. 1438.
- Muizniece-Brasava, S. & Dukalska, L., 2006. Impact of biodegradable PHB packaging composite materials on Dairy product quality. Proceedings of the Latvia University of Agriculture, 16(311), pp. 79-87.
- Muxika, A. y otros, 2017. Chitosan as a bioactive polymer: Processing, properties and applications. International Journal of Biological Macromolecules, Issue 105, pp. 1358-1368.
- Naciones Unidas, 2015. Objetivos de Desarrollo Sostenible. [En línea] Available at: <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/objetivos-de-desarrollo-sostenible/> [Último acceso: Junio 2022].
- Ojagh, S. M., Rezei, M., Razavi, S. H. & Hosseini, S. M. H., 2010. Development and evaluation of a novel biodegradable film made from chitosan and cinnamon essential oil with low affinity toward water. Food Chemistry, Issue 122, pp. 161-166.
- Pérez-Arauz, A. O. y otros, 2019. Production and characterization of biodegradable films of a novel polyhydroxyalkanoate (PHA) synthesized from peanut oil. Food Packaging and Shelf Life, June, Volumen 20, p. 100297.
- Pérez, S. & Samain, D., 2010. Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry. Primera ed. Francia: Elsevier.
- Polibuscador UPV [https://polibuscador.upv.es/discovery/search?vid=34UPV\\_INST:bibupv](https://polibuscador.upv.es/discovery/search?vid=34UPV_INST:bibupv)
- Poverenov, E. y otros, 2014. Effects of a composite chitosan–gelatin edible coating on postharvest quality and storability of red bell peppers. Postharvest Biology and Technology, Issue 96, pp. 106-109.
- Priya, V. N., Vinitha, U. G. & Muthuraman, M. S., 2021. Preparation of chitosan-based antimicrobial active food packaging film incorporated with Plectranthus amboinicus essential oil. Biocatalysis and Agricultural Biotechnology, Issue 34, p. 102021.
- PubMed <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/>
- Riahi, Z. y otros, 2022. Alginate-based multifunctional films incorporated with sulfur quantum dots for active packaging applications. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, Issue 215, p. 112519.
- Rivera-Briso, A. L. & Serrano-Aroca, Á., 2018. Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate): Enhancement Strategies for Advanced Applications. Polymers, Julio, Issue 10, p. 732.
- Roy, S. & Rhim, J.-W., 2020. Preparation of bioactive functional poly(lactic acid)/curcumin composite film for food packaging application. International Journal of Biological Macromolecules, Issue 162, pp. 1780-1789.
- Ruiz-Navajas, Y. y otros, 2015. Effect of chitosan edible films added with Thymus moroderi and Thymus piperella essential oil on shelf-life of cooked cured ham. Journal of Food Science & Technology, pp. 6493-6501.
- Sady, S. y otros, 2021. Quality assesment of innovative chitosan-based biopolymers for edible food packaging applications. Food Packaging and Self Life, Volumen 30, p. 100756.
- Sáez, M. I., Suárez, M. D. & Martínez, T. F., 2020. Effects of alginate coating enriched with tannins on shelf life of cultured rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) filets. LWT - Food Science and Technology, Issue 118, p. 108767.
- Sáez-Orviz, S. y otros, 2020. PLA nanoparticles loaded with thymol to improve its incorporation into gelatine films. Journal of Food Engineering, Issue 269, p. 109751.
- Salarbashi, D. y otros, 2013. Characterization of soluble soybean polysaccharide film incorporated essential oil intended for food packaging. Carbohydrate Polymers, pp. 1127-1136.

- Salazar-Sánchez, M. d. R. y otros, 2020. Biogenerated polymers: an environmental alternative. DYNA, pp. 75-84.
- Schreiber, S. B., Bozell, J. J., Hayes, D. G. & Zivanovic, S., 2013. Introduction of primary antioxidant activity to chitosan for application as a multifunctional food packaging material. Food Hydrocolloids, Volumen 33, pp. 207-214.
- ScienceDirect <https://www.sciencedirect.com/>
- Smith-Palmer, A., Stewart, J. & Fyfe, L., 2001. The potential application of plant essential oils as natural food preservatives in soft cheese. Food Microbiology, Issue 18, pp. 463-470.
- Sousa, A. M. M., Rocha, C. M. R. & Gonçalves, M. P., 2021. Chapter 24 - Agar. En: Handbook of Hydrocolloids (Third Edition). s.l.:Woodhead Publishing, pp. 731-765.
- Sueiro, M., 2021. GN DIARIO. [En línea] Available at: <https://www.gndiario.com/sostenibilidad-manana-empieza-hoy> [Último acceso: Mayo 2022].
- Sun Lee, D., 2005. Antioxidative Packaging System. En: Innovations in Food Packaging. Canada: Elsevier Academic Press, pp. 111-131.
- Sun, X., Wang, Z., Kadouh, H. & Zhou, K., 2014. The antimicrobial, mechanical, physical and structural properties of chitosan-gallic acid films. LWT - Food Science and Technology, Issue 57, pp. 83-89.
- Tadini, C. C., 2017. Chapter 2 - Bio-Based Materials from Traditional and Nonconventional Native and Modified Starches. En: M. A. Villar, y otros edits. Starch-Based Materials in Food Packaging. s.l.:Academic Press, pp. 19-36.
- Tajkarimi, M. M., Ibrahim, S. & Cliver, D., 2010. Antimicrobial herb and spice compounds in food. Food Control, Issue 21, pp. 1199-1218.
- TetraPak, 2021. TetraPak. [En línea] Available at: <https://www.tetrapak.com/es-es/about-tetra-pak/news-and-events/newsarchive/tetra-pak-se-alia-con-Poka> [Último acceso: Mayo 2022].
- Thiruganasambanthan, T. y otros, 2022. Preparation of Sodium Alginate/Rice starch blend polymer film for soil moisture sensing. Materials Today: Proceedings, 30 Abril. Volumen 63.
- Tongdeesoontorn, W. & Rawdkuen, S., 2019. Gelatin-Based Films and Coatings for Food Packaging Applications. Reference Module in Food Sciences.
- Vanderroost, M., Ragaert, P., Devlieghere, F. & De Meulenaer, B., 2014. Intelligent food packaging: The next generation. Food Science & Technology, pp. 47-62.
- Vostrejs, P. y otros, 2020. Active biodegradable packaging films modified with grape seeds lignin. RSC Advances, Issue 49.
- Wang, H. J. y otros, 2015. Properties of agar-based CO<sub>2</sub> absorption film containing Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> as active compound. Food Packaging and Self Life, Issue 4, pp. 36-42.
- Wong, Y., Ahmad-Mudzaqqir, M. & Wan-Nurdiyana, W., 2014. Extraction of Essential Oil from Cinnamon (Cinnamomum zeylanicum). Oriental Journal of Chemistry, pp. 37-47.
- Wu, M. y otros, 2021. ZnO nanoparticles stabilized oregano essential oil Pickering emulsion for functional cellulose nanofibrils packaging films with antimicrobial and antioxidant activity. International Journal of Biological Macromolecules, Issue 190, pp. 433-440.
- Yahuaoui, M. y otros, 2016. Development of novel antimicrobial films based on poly(lactic acid) and essential oils. Reactive and Functional Polymers, Issue 109, pp. 1-8.
- Yang, W. y otros, 2020. Poly(lactic acid)/lignin films with enhanced toughness and anti-oxidation performance for active food packaging. International Journal of Biological Macromolecules, Issue 144, pp. 102-110.
- Yildirim, S. y otros, 2018. Active Packaging Applications for Food. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety.
- Yi, Y. y otros, 2022. Current status and potentiality of class II bacteriocins from lactic acid bacteria: structure, mode of action and applications in the food industry. Trends in Food Science & Technology, Issue 120, pp. 387-401.
- Zahan, K. A. y otros, 2020. Application of bacterial cellulose film as a biodegradable and antimicrobial packaging material. Materials Today: Proceedings, Issue 31, pp. 83-88.

- Zhang, B. y otros, 2021. Effect of sodium alginate-agar coating containing ginger essential oil on the shelf life and quality of beef. *Food Control*, Issue 130, p. 10816.
- Zhang, L. y otros, 2020. Synthesis and characterization of antibacterial polylactic acid film incorporated with cinnamaldehyde inclusions for fruit packaging. *International Journal of Biological Macromolecules*, Issue 164, pp. 4547-4555.
- Zhang, Y. y otros, 2016. Antibacterial activity and mechanism of cinnamon essential oil against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. *Food Control*, pp. 282-289.
- Zhao, C., Li, J., He, B. & Zhao, L., 2017. Fabrication of hydrophobic biocomposite by combining cellulosic fibers with polyhydroxyalkanoate. *Cellulose*, Issue 24, pp. 2265-2274.
- Zhou, L. y otros, 2018. Enhancing mechanical properties of poly(lactic acid) through its in-situ crosslinking with maleic anhydride-modified cellulose nanocrystals from cottonseed hulls. *Industrial Crops & Products*, Issue 112, pp. 449-459.
- Zhou, Y. y otros, 2018. Preparation and characterization of polylactic acid (PLA) carbon nanotube nanocomposites. *Polymer Testing*, pp. 34-38.