

Tecnologías transversales de interés para las industrias alimentaria, farmacéutica y cosmética



© Fundación Tomás Pascual y Pilar Gómez-Cuétara

INSTITUTO TOMÁS PASCUAL SANZ

Dirección postal y correspondencia: Paseo de la Castellana, 178, 3.º Derecha. Madrid 28046

Domicilio fiscal: c/ Orense, 70. Madrid 28020

Tel.: 91 703 04 97. Fax: 91 350 92 18

www.institutotomaspascual.es • webmasterinstituto@institutotomaspascual.es

Coordinación editorial:



Alberto Alcocer, 13, 1.º Dcha. 28036 Madrid

Tel.: 91 353 33 70. Fax: 91 353 33 73

www.imc-sa.es • imc@imc-sa.es

Ni el propietario del copyright, ni los patrocinadores, ni las entidades que avalan esta obra, pueden ser considerados legalmente responsables de la aparición de información inexacta, errónea o difamatoria, siendo los autores los responsables de la misma.

Reservados todos los derechos. Ninguna parte de esta publicación puede ser reproducida, transmitida en ninguna forma o medio alguno, electrónico o mecánico, incluyendo las fotocopias, grabaciones o cualquier sistema de recuperación de almacenaje de información, sin permiso escrito del titular del copyright.

ISBN: 978-84-7867-061-1

Tecnologías transversales de interés para las industrias alimentaria, farmacéutica y cosmética

Autores

D.ª Susana Aucejo Romero
*Jefe del Departamento de Materiales
y Sistemas de Envasado de ITENE.*

Dr. Manuel Castillo Zambudio
Investigador CERPTA-UAB.

D. Josep M.ª Darne Monar
Presidente Sairem Ibérica.

D. Roger Escriu Justo
Investigador CERPTA-UAB.

D.ª Ana Galet Domingo
*Jefe de Proyectos del Departamento de Materiales
y Sistemas de Envasado de ITENE.*

Dr. Buenaventura Guamis López
Director CERPTA-UAB.

D. Óscar Rodríguez Montoro
*Departamento Química-Física I. Facultad de Químicas.
Universidad Complutense de Madrid.*
*Gestor de Investigación de los Proyectos MALTA-Consolider
(CSD2007-00045) y QUIMAPRES (P2009/PPQ-1551).*

D. Joaquim Torres Sanglas
Supervisor Proyectos Investigación MATGAS 2000 AIE.



Índice

7	Prólogo D. Ricardo Martí Fluxá
9	Presentación Dr. Buenaventura Guamis López
11	Química a alta presión: transferencia tecnológica D. Óscar Rodríguez Montoro
27	La seguridad y la calidad del producto garantizadas mediante las nuevas tecnologías aplicadas a los envases D. ^a Ana Galet Domingo y D. ^a Susana Aucejo Romero
45	Aplicaciones de la ultra alta presión de homogeneización para las industrias alimentaria, farmacéutica, química y cosmética Dr. Buenaventura Guamis López y D. Roger Escriu Justo
53	CO₂ a presión, más que una alternativa de bajo impacto ambiental a los disolventes orgánicos D. Joaquim Torres Sanglas
67	Nuevos avances en la tecnología de microondas para la industria alimentaria D. Josep M. ^a Darne Monar
89	Incorporación de sensores ópticos al procesado de alimentos Dr. Manuel Castillo Zambudio

Prólogo

Estimado lector,

Las industrias alimentaria, farmacéutica y cosmética tienen procesos de investigación, de producción y de comercialización en común.

Las nuevas tecnologías de procesado y envasado se pueden aplicar, y de hecho algunas de ellas ya se están aplicando, en estas industrias, con resultados muy satisfactorios para la innovación de nuevos productos y mejoras en los ya existentes.

Tecnologías como las altas presiones, los pulsos electromagnéticos, sensores ópticos o la extracción de CO₂ supercrítico son de interés para las empresas de los tres tipos de industrias. A estas tecnologías, que son polivalentes porque prestan servicio en diferentes ámbitos productivos, las denominamos tecnologías transversales.

Tienen una gran potencialidad, entre otras razones, porque permiten la colaboración y la participación de diferentes agentes productivos en proyectos conjuntos.

La Jornada Técnica que se celebró el 10 de diciembre de 2009 en la Facultad de Veterinaria de la Universidad Autónoma de Barcelona y que se recoge en este libro se inscribe en el programa de actividades formativas y divulgativas que organiza el Instituto Tomás Pascual Sanz, y ha de servir para analizar y comprender mejor algunas de las tecnologías a las que nos referimos, y para indagar y reflexionar sobre las posibles coincidencias de intereses respecto a ellas entre las industrias cosmética, alimentaria y farmacéutica.

El Instituto Tomás Pascual y la Universidad Autónoma de Barcelona, junto con empresas y entidades punteras en sus sectores como son el CERPTA, ITENE, el Parc Científic, Grupo MALTA-Consolider, MATGAS, Sairem Ibérica S.L. y Stansted, se complacen en invitarles a la lectura de este libro que sin duda les será de gran ayuda.

Gracias.

D. Ricardo Martí Fluxá

*Presidente Instituto Tomás Pascual Sanz
para la nutrición y la salud*

Presentación

La Universitat Autònoma de Barcelona ha obtenido recientemente el estatus de Campus de Excelencia Internacional en Biotecnologías y Nanotecnologías.

En esta universidad existe desde su inicio, en el año 1968, un gran interés por resolver los problemas que plantea la sociedad con el objetivo de servirla y ofrecer soluciones. Esto ha permitido la creación y potenciación de centros y grupos de investigación que hoy día se encuentran en la vanguardia internacional debido a su excelencia demostrada.

El interés por el sector agroalimentario es uno de los principales objetivos de esta universidad, tal como se ha demostrado en la infinidad de proyectos, convenios, publicaciones y transferencia de tecnología realizada hasta la actualidad, así como las líneas de investigación que tienen numerosos grupos y centros (entre ellos el CERPTA).

La multidisciplinaridad es también uno de los factores activos de la Universitat Autònoma de Barcelona, lo que ha permitido que trabajen conjuntamente grupos y centros especializados en diferentes sectores y tecnologías. Fruto de esta colaboración son estas jornadas, donde se pone de manifiesto que determinadas tecnologías son aplicables a diferentes campos como el agroalimentario, farmacéutico, cosmético y químico. De esta manera los conocimientos aplicados a un campo determinado se pueden adaptar a otros campos con resultados satisfactorios.

Por otro lado la Universitat Autònoma de Barcelona, desde su fundación, ha manifestado un talante abierto y de colaboración con otros centros y universidades, aspecto que no se ha ceñido exclusivamente al campo académico o investigador sino también a la sociedad a través de sus empresas y organizaciones.

La jornada sobre tecnologías transversales pone de manifiesto la colaboración continuada con el Instituto Tomás Pascual así como la Universidad Complutense de Madrid, los centros Itene y Matgás y la empresa Sairem Ibérica.

Dr. Buenaventura Guamis López
Director CERPTA-UAB

Química a alta presión: transferencia tecnológica

D. Óscar Rodríguez Montoro

Concepto de presión. Historia de la alta presión

El objeto de este capítulo es mostrar el enorme potencial de la tecnología de la alta presión, para dar una visión de conjunto de algunas de sus aplicaciones en diferentes disciplinas, centrándose particularmente en el sector de la Biotecnología.

El parámetro termodinámico de la presión juega un papel esencial, tanto en la estructura del planeta Tierra como en la del Universo. La definición formal de presión es la de magnitud física que expresa la fuerza ejercida por un cuerpo sobre la unidad de superficie. El pascal es su unidad de medida en el Sistema Internacional y se define como una fuerza de 1 newton por m^2 de superficie, siendo $1 \text{ N} = \text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$.

En las condiciones de la superficie terrestre la presión es del orden de 10^5 Pa (101.325 Pa), es decir, aproximadamente 1 atm. Probablemente, la presión sea la magnitud física que en mayor número de unidades se exprese, así, puede hacerse en atmósferas, mmHg, bar, psi, cm de H_2O , torr y un largo etcétera. El valor de 10^5 Pa (aproximadamente la presión atmosférica, 1 atm) no es muy apropiado para referirse a las altas presiones, por ello se utilizan una serie de prefijos y de equivalencias de

esta unidad. La correspondencia aproximada entre varias unidades de uso más habitual en la alta presión es la siguiente:

$$1 \text{ atm} \sim 14,7 \text{ psi} \sim 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} \sim 1,033 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2} \sim 10^5 \text{ Pa}$$

$$10^3 \text{ atm} \sim 14.700 \text{ psi} \sim 1.033 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2} \sim 10^8 \text{ Pa} \sim 100 \text{ MPa}$$

$$10^3 \text{ katm} \sim 1 \text{ Mbar} \sim 10^{11} \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} \sim 10^{11} \text{ Pa} \sim 100 \text{ GPa}$$

La puesta en el escenario científico del parámetro termodinámico presión, en comparación con la de la temperatura, es relativamente reciente (finales del siglo XIX). El estudio de *fenómenos a alta presión* comenzó durante el último tercio de dicho siglo, con los trabajos de E. H. Amagat, en Francia. Este científico fue capaz de utilizar dispositivos que le permitieron alcanzar presiones del orden de los 300 MPa y hacer las primeras mediciones precisas de presiones altas. Para ello, inventó un manómetro de pistón de peso muerto similar a los utilizados ampliamente en la actualidad. Ya a principios del siglo XX, podemos datar el verdadero *origen de las técnicas de alta presión*, y se deben a P. W. Bridgman, de la Universidad de Harvard. Su actividad científica comenzó alrededor de 1906 y, hasta su retiro, llevó a cabo un número ingente de experimentos. Durante sus estudios iniciales, el profesor Bridgman

analizó fenómenos hasta presiones del orden de los 12 kbar. Hacia el final de su carrera había sobrepasado con creces los 100 kbar. En todos aquellos años de su carrera, desarrolló diversas técnicas de alta presión (1) por las que en 1946 recibió el Premio Nobel en Física.

Así, después de un siglo, este retardo respecto al uso de la temperatura, se empezó a superar gracias al desarrollo tecnológico que permitió la fabricación de equipamientos capaces de generar presiones cada vez más elevadas. Se consiguieron, por una parte, progresos industriales de la talla de: síntesis de amoníaco, metanol, urea, favorecidos por la alta presión, elaboración de monocristales de materiales funcionales (α -SiO₂, GaN, ZnO...) (2, 3) y, por otra parte, surgieron numerosas líneas de investigación, de carácter interdisciplinario, hoy día ya fortalecidas y consagradas. Sin embargo, no fue hasta mediados de los años 50 cuando se constató el verdadero alcance de las técnicas de alta presión, al conseguirse los primeros diamantes sintéticos (4).

Durante el periodo reciente (1970-2009), el desarrollo de la investigación en las altas presiones ha sido apoyado y sustentado sobre avances tecnológicos tales como (5, 6):

- El manejo de las altas presiones en volúmenes cada vez mayores y las mejoras aportadas en las prensas tipo "belt".
- La realización de equipamientos que permiten elevar las presiones más allá de los 10 GPa, con una repartición más homogénea en volúmenes mayores: los sistemas de yunque [DAC; *Diamond Anvil Cell* (figura 1)], multi-



Figura 1.

yunque (*multianvil*) y, el manejo y desarrollo de presiones dinámicas (7).

- La puesta a punto de dispositivos asociados a presiones extremas y la caracterización in situ de materiales, por Raman, FTIR, difracción de rayos X...

A pesar de que el gran beneficiado de todos estos avances fue en un primer momento la Ciencia de Materiales, se puede decir que las aplicaciones de la alta presión en biociencia tienen más de un siglo de existencia, pues ya en 1895 H. Royer observó un descenso en los recuentos microbianos al aplicar alta presión; en 1899, Bert H. Hite (West Virginia Agricultural Experimental Station) examinó los efectos de la alta presión en leche, carne, frutas y vegetales, y en 1914, Bridgman (8), en uno de sus múltiples estudios, mostró cómo un huevo a temperatura ambiente sometido a presión hidrostática, llega a coagular tornando a una apariencia parecida a la de un huevo cocido (figura 2). Tras un largo periodo de tiempo, en el que las aplicaciones biotecnológicas de la



Figura 2.

alta presión parecieron estar en estado latente, durante los últimos 20 años, y aprovechando todos estos avances técnicos y científicos paralelos a las altas presiones, se han vuelto a redescubrir los efectos de la presión hidrostática como un proceso eficiente y limpio para establecer relaciones entre funciones y estructuras macromoleculares, pasando por los organismos vivos.

En 1990, en la Universidad de Kyoto, Japón, se realizaron los primeros estudios sobre la viabilidad comercial de alimentos tratados por altas presiones. A finales de 1995, un total de siete compañías japonesas habían transferido estos estudios a la industria, lo que permitió la producción, a pequeña escala primero, de una mermelada de fresa, y más tarde, de jugos de frutas, carnes, pescados, sake y pasteles de arroz (9). Aún tardaron unos años en aparecer las primeras aplicaciones comerciales de las altas presiones en la industria, en países como Francia, EE.UU. y España, pero éstas han irrumpido con fuerza. En España, en 1997, la empresa Espuña, pionera en este tipo de tecno-

logía, lanzó el producto “jamón cocido loncheado”, tratado por HPP.

Procesado de productos: alta presión hidrostática (HPP)

El procesado por alta presión hidrostática es un método de tratamiento de productos (alimentos, fármacos, cosméticos...), donde éstos son sometidos a presiones del orden de 4.000 atmósferas (400 MPa), durante varios minutos. Si el módulo de presión al que es sometido el producto es el mismo en todas las direcciones del espacio, entonces se habla de *presión isostática*. Nos referimos a *presión hidrostática* cuando la presión isostática es transmitida por el agua.

En ausencia o en presencia de tratamiento térmico, con esta presurización se aumenta la inactivación de microorganismos patógenos y vegetativos presentes en los productos alimenticios (bacterias, virus, levaduras, hongos...). El proceso es conocido con las siglas HPP (*high pressure processing*), o con UHP (*ultra high-pressure processing*). También recibe el nombre de “pascalización” (altas presiones a temperaturas ordinarias), por su paralelismo con la “pasteurización” (altas temperaturas a presión atmosférica).

Es importante resaltar que, para que en un producto se pueda propagar la presión en su interior, éste tiene que tener una cierta cantidad de líquido en su composición. La HPP mantiene la calidad y la frescura natural de los alimentos que contengan un porcentaje alto de agua, permitiendo la reducción o la eliminación por completo del uso de aditivos y conservantes. Objeto de este pro-

cedimiento, dadas sus características de contenido en agua, son los pescados, mariscos, los productos cárnicos, lácteos, zumos, compotas, etc.

Para entender mejor cómo funciona la HPP hidrostática, nos basaremos en el funcionamiento de una unidad industrial, tomando como ejemplo el funcionamiento de maquinaria fabricada por la empresa española NC Hyperbaric, que provee a nivel mundial su maquinaria de alta presión.

El producto a procesar (figura 3) se coloca en un contenedor de dimensiones adecuadas a la cámara de proceso. Un sistema automático de carga introduce los contenedores en el interior de la vasija. Se cierran los extremos de la vasija con tapones y ésta se rellena con agua a baja presión. Una vez llena y cerrada la vasija herméticamente, se ponen en marcha los intensificadores de alta presión que bombean más agua al interior de la cámara hasta alcanzar la presión deseada (del orden de los 600 MPa). Posteriormente, se mantiene la presión

un tiempo prefijado (desde unos segundos a varios minutos). Se disminuye la presión y se abren los tapones, descargándose la vasija con el producto procesado y listo para su almacenaje y consumo.

Principalmente, tres son las líneas de productos alimenticios sobre los que se aplica el procesamiento por HPP o pascalización: 1) Pescados y mariscos, por procesados a presiones entre 400 y 600 MPa durante 1 a 5 minutos, aumentando la vida útil de pescados, langostinos y cangrejos, la apertura de bivalvos (ostras, mejillones...) para la extracción sencilla de su carne, por la relajación abductora que induce la alta presión hidrostática; 2) Productos cárnicos, loncheados y platos preparados: procesados a presiones de entre 500 y 600 MPa de 1 a 5 minutos, que reducen drásticamente la contaminación microbiológica y de patógenos (*Listeria*, *E.coli*, *Salmonella*); 3) Zumos, jugos, compotas...: procesados por presiones de entre 400 y 600 MPa de 1 a 5 minutos, reducen drásticamente la contaminación microbiológica. La HPP, en este tipo de productos aumenta hasta 10 veces la vida útil, si lo comparamos con los mismos productos, sin procesar y almacenados a igual temperatura. A su vez, permite el desarrollo de alimentos más saludables: ricos en vitaminas, antioxidantes y compuestos antimutagénicos termosensibles, debido a este tratamiento no térmico y a la no manipulación posenvasado.

Todos estos avances innovadores en el tratamiento de conservación de alimentos se están empezando a extrapolar a algunos productos farmacéuticos y a la industria cosmética, como métodos de pasteurización no térmica.

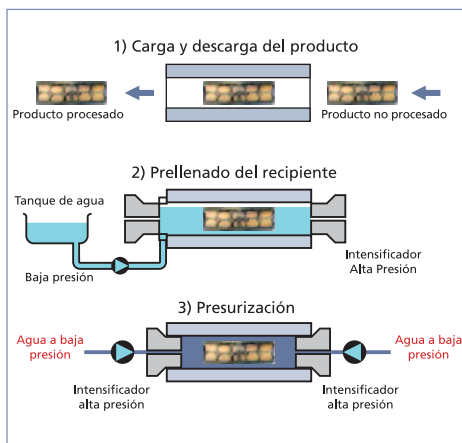


Figura 3.

Efecto de la alta presión en las biomoléculas y microorganismos

Una vez mostrado el fundamento técnico, pasamos a ver cómo la presión afecta a las biomoléculas y a los microorganismos, pero para ello es conveniente tener en cuenta una serie de aspectos previos para poder entenderlo mejor. En primer lugar, el Principio de Pascal, el cual afirma que “la presión aplicada sobre un fluido contenido en un recipiente se transmite por igual en todas las direcciones y a todas partes del recipiente”. Otro Principio básico a considerar es el de Le Châtelier, que enuncia que “los fenómenos que acompañan a una reducción de volumen son favorecidos por un aumento de la presión, y viceversa”.

Por otro lado, hay que tener presente el *diagrama de fases del agua* (figura 4) y, en particular, resaltar que la congelación del agua lleva consigo un *aumento de volumen* al pasar al estado sólido de hielo I, que se traduce en una disminución de densidad; al presurizar esta fase sólida, el agua se estabiliza de nuevo a líquido, lo que hace que a temperatura ordinaria (25 °C) y a varios miles de atmósferas de presión, el agua permanezca líquida.

También este efecto debe considerarse en las disoluciones acuosas, desde las dispersiones, pasando por las suspensiones y emulsiones, hasta llegar a las dispersiones coloidales, y cómo éstas últimas pueden presentarse en forma fluida (sol) o con aspecto gelatinoso, semisólido y con cierta elasticidad (gel).

También es necesario considerar qué tipos de interacciones mantienen la disposición estructural de las biomoléculas.

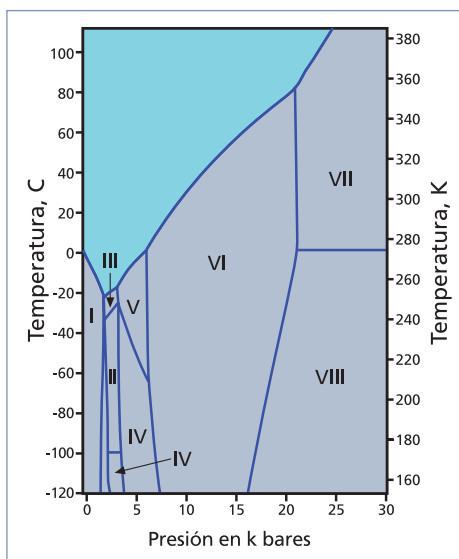


Figura 4.

Los fuertes enlaces covalentes mantienen unidos a los átomos que configuran este tipo de moléculas, mientras que otros tipos de interacciones más débiles, no covalentes, como son las fuerzas de Van der Waals o los enlaces de hidrógeno, son las que mantienen la estructura conformacional tridimensional.

La HPP afecta de muy diferente manera a las diversas *biomoléculas*. Así, de manera general, a las proteínas, y en comparación directa de cómo se ven afectadas por la temperatura, las influye de la siguiente manera:

- La alta presión reduce el volumen de las proteínas, mientras que la temperatura provoca la rotura de la estructura tridimensional.
- La alta presión no rompe los enlaces covalentes de las estructuras primarias, pero modifica los no covalentes. La alta temperatura rompe ambos.

- La presurización es capaz (dependiendo de la intensidad de la presión, del tiempo de exposición y del tipo de proteína) de llegar a desnaturalizar a las proteínas de manera irreversible.

A los *glúcidos*, en especial a los monosacáridos y disacáridos, tanto a las osas como a los ósidos, al estar unidos sus átomos por enlaces covalentes (enlaces C-H, hemiacetálicos, o-glucosídicos), la alta presión moderada no les afecta, pero no sucede lo mismo con polisacáridos como el almidón del trigo, que al tener un nivel de organización tridimensional, estabilizado por enlaces débiles, se transforma en sustancias gelatinosas con cierta fluidez (10).

Los *lípidos* de membrana (fosfolípidos y glicolípidos), en especial las transiciones de fase lipídicas, se encuentran entre las biomoléculas que más variaciones sufren al ser sometidas a altas presiones. El elemento básico de las membranas estructurales consiste en una matriz bi-capa laminar de fosfolípidos. Las variaciones se traducen en cambios de fase estructurales, debido a su característica asociación intermolecular no covalente, fruto del carácter bipolar y anfipático de estas moléculas (11).

Existe, por el contrario, otro tipo de biomoléculas, como son las *vitaminas* y los derivados de los alimentos nutracéuticos (sus jugos, para ser más exactos), que apenas se ven afectados por la HPP, manteniendo sus características (antioxidantes, antimutagénicas...) intactas. Moléculas como el ADN se ven estabilizadas por la HPP, debido a enlaces de hidrógeno que estabilizan sus dobles hélices estructurales.

Una vez descrito cómo se comportan a alta presión las biomoléculas, hacer la extrapolación a cómo afecta a los microorganismos es relativamente sencillo. La alta presión actúa sobre los componentes lipídicos y proteicos de las membranas celulares de los microorganismos, induciendo a su inactivación. A su vez, contribuye a disminuir la fluidez de las biomembranas y, con ello, a atenuar la difusión y el transporte activo entre los medios intracelular y extracelular.

Podemos establecer la siguiente escala de resistencia de *microorganismos* a la alta presión:

Las levaduras y los mohos son las formas más sensibles, su inactivación sobreviene a presiones comprendidas entre los 200-400 MPa. Las bacterias gramnegativas son menos resistentes que las grampositivas, para las que se necesitan presiones del orden de los 500 a 600 MPa (ejemplo: *S. aureus*). Este fenómeno es explicable esencialmente por la diferencia estructural entre sus paredes: las bacterias grampositivas poseen una pared que contiene altas proporciones de peptidoglicanos y muy bajas de lípidos y proteínas, esta proporción se invierte en el caso de las gramnegativas. Los peptidoglicanos están formados por enlaces covalentes resistentes a la presión, al contrario que las proteínas y los lípidos, que se ven fuertemente afectados.

Tanto para los mohos como para las bacterias, sus formas esporuladas son más resistentes que sus formas vegetativas. Las esporas bacterianas poseen el récord de tolerancia a la presión, presentando un problema en muchos de los

protocolos de esterilización por altas presiones (las esporas de *Bacillus* spp.), ya que no dejan de ser viables hasta presiones superiores a 1 GPa. Su inactivación necesita de la puesta en marcha de nuevas estrategias (combinación de la presión con la temperatura o con agentes químicos, repeticiones de ciclos de presurización-despresurización...) (13, 14).

Aplicaciones de la alta presión en Biotecnología

Parece, pues, el momento de apostar por las ventajas que nos oferta la tecnología de las altas presiones, hecho del que proyectos de investigación nacionales, como son MALTA-Consolider (Materia a Alta Presión) y QUIMAPRES (Química a Alta Presión), ya se han hecho eco. Los investigadores de estos proyectos trabajan en la puesta en marcha de nuevos dispositivos de generación de alta presión, de sensores de alta presión, nuevas investigaciones y campos de aplicación, etc.

Varias son ya las aplicaciones de la alta presión que se encuentran en la industria, pero existen numerosas aplicaciones que se encuentran en vías de desarrollo para poder dar el salto al tejido industrial.

Conservación de productos a alta presión

El procesado de productos por alta presión hidrostática, como ya se ha presentado en las secciones anteriores, se encuentra ya extendido a lo largo de la última década a la conservación de alimentos y se están dando los primeros

pasos para su utilización en productos farmacéuticos y cosméticos.

Esterilización de moléculas terapéuticas tradicionales

La alta presión permite la puesta en marcha de novedosos protocolos de esterilización de moléculas terapéuticas sensibles a los procesos muy energéticos, usados habitualmente, tales como la alta temperatura y las radiaciones ionizantes. Los trabajos científicos han mostrado que es posible inactivar organismos normalizados por la Farmacopea Europea (*Candida albicans*, esporas de *Pseudomonas aeruginosa*, esporas de *Bacillus subtilis*). Las condiciones termodinámicas de presión y temperatura de $P < 500$ MPa y $T < 37$ °C, permiten salvaguardar la integridad físico-química de moléculas de interés terapéutico, tales como péptidos, insulina, anticuerpos monoclonales, etc. (15).

Esterilización de moléculas terapéuticas modernas

Los protocolos de esterilización pueden ser aplicados también a las formas galénicas más modernas, por ejemplo, los sistemas medicamentosos nanodispersados elaborados a base de polímeros biodegradables (esferulitas®, nanocápsulas, nanoesferas y liposomas biodegradables).

En las esferulitas®, se ha encontrado que permanecen inalterables hasta los 500 MPa, no alterándose la repartición granulométrica de los constituyentes de las membranas y las tasas de encapsulación, por ejemplo, de colorantes (E-124 o rojo cochinilla o amaranto).

En la bibliografía reciente, también encontramos estudios del comportamiento de hasta siete tipos diferentes de nanopartículas, que no mostraron modificaciones significativas del ensamblaje de sus sistemas dispersos después de los tratamientos a varios intervalos de presión (200, 300, 400 y 500 MPa) (16).

Esterilización de material quirúrgico

Otra prometedora aplicación de la “pasalización” como esterilizador se refiere a la aplicación de la misma sobre material de implantes o prótesis, así como al material médico quirúrgico general y herramientas endoscópicas. Incluso es potencialmente aplicable a tratamientos de desechos hospitalarios.

La inactivación de la actividad esporicida por altas presiones hidrostáticas puede ser aumentada por un agente químico o por el calor ($P = 280$ MPa, sosa 2 N, durante 1 hora a 45 °C, habiéndose obtenido resultados mejores de inactivación que a presión atmosférica) (17).

Inactivación de virus por altas presiones

Las cápsidas virales, como las proteínas poliméricas, son susceptibles de ser disociadas por un tratamiento de altas presiones. Con esta filosofía han surgido recientemente estudios con el objeto de la inactivación de virus patógenos para el hombre o de interés médico. A continuación, se enumeran las condiciones de alta presión a las que fueron sometidos una serie de virus de gran interés, así como sus referencias, siempre buscando su atenuación:

- Virus bacteriófago T4 ($5-80$ °C, tratamientos > 600 MPa) (18).
- Virus sindbis (a 174 MPa) (19).
- Virus de la gripe (260 MPa, durante 12 h, reducción de población) (20).
- Virus HSV-1 (herpes simple virus 1) ($P > 300$ MPa, 10 min, 25 °C) (21).
- Virus hepatitis A (HAV) (tratamiento 450 MPa, 5 min) (22).
- Virus HIV (tratamientos a 350 MPa a 25 °C, reducción de población) (23).

Elaboración de vacunas con ayuda de las altas presiones

Los procedimientos de desnaturalización de proteínas por altas presiones provoca la formación de estados intermedios que, en el caso de proteínas virales, se traducen en la pérdida de su carácter infeccioso y la conservación de su poder inmunógeno, incluso reforzándolo. Los procedimientos de altas presiones pueden considerarse como un *método alternativo* a los métodos químicos corrientes utilizados en la *fabricación de vacunas*.

Basset y sus colaboradores en el Instituto Pasteur de París llevaron a cabo las primeras investigaciones en el uso de la presión para la elaboración de vacunas. A mediados de los años 50, ya se preparó una vacuna contra la poliomeilitis, pero por razones económicas estos trabajos terminaron rápidamente; después la vacuna Sabin fue lanzada al mercado (24).

En los últimos años, la presión ha ganado de nuevo interés en el desarrollo de vacunas contra virus y células malignas. Así, las proteínas del virus de la

“fiebre del valle del Rift”, tratadas a 225 MPa, a 25 °C, durante 30 minutos, poseen un poder inmunógeno superior y han permitido inmunizar a ratones contra un tipo de virus salvaje de la fiebre del Rift (25).

Pressure cycling technology (PCT): descontaminación viral de productos de origen biológico

A día de hoy, aún no existen demasiados trabajos publicados sobre la esterilización de productos sanguíneos y su tratamiento de manera sistemática por la acción de las altas presiones, ni tampoco de su efecto sobre la actividad biológica de los diferentes constituyentes de la sangre.

Los efectos de la alta presión sobre los preparados comerciales de plasma sanguíneo provocan una deformación de las plaquetas, pero no parecen alterar las gammaglobulinas, la trombina, la antitrombina o los factores IX, a excepción del factor VIII (26).

Trabajos más recientes, utilizando ciclos de presurización y despresurización, a 0 °C y hasta los -40 °C, han conseguido inactivar a la vez virus con envoltura (HIV, HSV...) y virus no envueltos (parvovirus) sin degradar los factores de coagulación ni las inmunoglobulinas. Los últimos resultados obtenidos gracias a este procedimiento se han bautizado como “Pressure Cycling Technology, PCT” (27).

Parece viable que las altas presiones puedan ser utilizadas en un futuro para la producción de plasma o de productos derivados de la sangre exentos de virus. Incluso, se tiene en vista la posibilidad de utilizar las altas presiones como tratamiento en vivo de la sangre de los pa-

cientes que sufren enfermedades virales graves para disminuir su carga viral circulante, de manera similar a como se realizan las diálisis.

Efecto de las altas presiones sobre los priones

Los priones o proteínas priónicas son agregados supramoleculares (glucoproteínas) acelulares, patógenas, con plegamientos anómalos ricos en láminas beta, y transmisibles. Se caracterizan por producir enfermedades que afectan al sistema nervioso central (SNC), denominadas encefalopatías espongiiformes transmisibles (EET). Entre ellas se incluye la enfermedad de Creutzfeldt-Jakob.

La *inactivación irreversible de priones* por presión necesitó de valores superiores a 1 GPa. Aunque presiones superiores a 500 MPa permiten inactivar el prión responsable de la encefalopatía espongiiforme del hámster de Syrie (28).

El aislamiento de estructuras proteicas anormales o agregados análogos a las células implicadas en enfermedades como el Alzheimer, Parkinson, encefalitis espongiiformes o incluso numerosos cánceres, permitirán el desarrollo de moléculas antagonistas capaces de prevenir o bloquear estos fenómenos.

Reducción de actividades alérgicas de los alimentos

Se ha encontrado que el procesado por alta presión es eficiente para reducir la actividad alérgica de los alimentos. Una de las tres estructuras alérgicas de la raíz del apio es destruida a 6 kbar a 20 °C. La compañía Echigo-Seika ha estado comercializando durante varios

años arroz hip alergénico precocinado. Este proceso patentado aplicable al arroz podría ser extensible a procesos de trigo y cebada (29, 30).

Disociación antígeno-anticuerpo

La acción de las altas presiones entraña la disociación de las parejas antígeno-anticuerpo sin desnaturalizar cada una de las dos entidades. Esta observación es la base de la concepción de nuevos soportes de inmunoafinidad y de procesos de bioseparación que permiten la obtención de compuestos de un grado de pureza requerido para las aplicaciones terapéuticas (31, 32).

Formación de fibras amiloides

La desnaturalización proteica y los mecanismos de agregación-disociación inducida por presión son procesos complejos de varios pasos. Dependiendo del valor de la presión, se establece una relación de compresión y el tiempo de exposición a la presión. Presiones por debajo de los 200 MPa inactivan las enzimas, pero no causan grandes cambios en la estructura tridimensional de la proteína, aunque en algunos casos se ha observado la formación de agregados proteicos, e incluso la formación de fibras (33). Esto podría ser aplicado de manera exitosa para la recombinación de proteínas de interés farmacéutico. El impacto biológico de la agregación proteica surge de la existencia de enfermedades serias que son el resultado de la deposición de *agregados proteicos insolubles* en células.

Sin embargo, de manera paradójica, en algunos casos hay evidencias de que a pre-

siones moderadas se inducen transiciones conformacionales hacia estados parcialmente desligados llamados "glóbulos fundidos" (*molten globule*, MG) (34).

La alta presión está surgiendo como una nueva estrategia para el entendimiento de la formación de amiloides. Las fibrillas amiloides son estructuras fibrosas originadas por el autoensamblaje de polipéptidos. Son proteínas anormales, translúcidas y gelatinosas que se depositan en los tejidos bajo diferentes circunstancias. El depósito es extracelular y al microscopio presenta una estructura fibrilar característica. Amiloidosis, males como el Alzheimer, Parkinson, encefalopatías espongiiformes transmisibles, o incluso numerosos cánceres, podrían ser fruto de la formación de estas fibras insolubles. El aislamiento de estructuras proteicas anormales o de agregados análogos permitiría el desarrollo de moléculas antagónicas capaces de prevenir o de bloquear este fenómeno.

Se ha propuesto recientemente que tales proteínas de fibrillas polipeptídicas podrían producir nuevos nanomateriales de utilidad, por ejemplo, como andamiaje para soportar nanohilos conductores (35). Entre las propiedades de interés se encuentran su alta resistencia a perturbaciones físicas y químicas, incluidas el calor y la presión (36). Un análisis reciente de las propiedades mecánicas de fibrillas de insulina reveló que éstas poseen alta dureza y rigidez comparable al acero y a la seda (37). Existen otros estudios interesantes de citar, como, por ejemplo, el que muestra la formación de insulina amiloide de morfología circular que se forman bajo HPP hidrostática (38).

Aplicaciones basadas en el polimorfismo del agua

El diagrama de fases sólido-líquido del agua (figura 4) muestra que el agua permanece líquida por debajo de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a presiones de 200 MPa. Una característica importante es la variación positiva de volumen en el paso de agua líquida a hielo I, lo que provoca que el hielo I tenga menor densidad que el agua líquida. Esta particularidad permite realizar procesos de congelación de alimentos de manera innovadora. Por ejemplo, se pueden conservar alimentos bajo presión en estado líquido a temperaturas bajo $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ o realizar descongelaciones rápidas presurizando el alimento congelado hasta cruzar la curva de cambio de fase.

La congelación inducida de un producto a temperaturas de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ bajo presiones de 100 a 400 MPa, es casi instantánea cuando el producto es liberado de la presión. Esto podría, probablemente, permitir que productos biofarmacéuticos frágiles puedan ser congelados sin daños estructurales que sí sufren por congelaciones de $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ o con nitrógeno líquido a presión atmosférica.

Varias aplicaciones basadas en el efecto de la alta presión en la transición de fase del agua a hielo IV (estas dos fases poseen casi la misma densidad y favorecen la no formación de cristales de gran talla que provocarían alteraciones tisulares) son usadas de manera habitual en la tecnología de alimentos y, más recientemente, para posibles aplicaciones en la preservación de materiales biológicos utilizados en Farmacia, derivados de la sangre, células, e incluso, en un futuro,

para conservación de órganos para trasplantes (39).

Elaboración de geles proteicos y/o mixtos con glúcidos

La formación bajo presión de geles proteicos homogéneos, geles de polisacáridos y geles mixtos de proteínas y polisacáridos son de gran interés en cosmetología y aplicaciones farmacéuticas. Los geles presurizados y las emulsiones floculadas de proteínas pueden ser usados por sus propiedades reológicas particulares (reológico: relación entre el esfuerzo y la deformación, regulación del movimiento de los fluidos) o como transportadores de componentes activos atrapados que puedan ser liberados lentamente. Igualmente es posible obtener rápidamente geles perfectamente homogéneos a partir de excipientes utilizados corrientemente en galénica, como los alginatos o los carragenatos (40, 41).

Aplicaciones de la alta presión en reacciones orgánicas y catálisis enzimática

Las reacciones químicas relacionadas con la alta presión en biotecnología se centran en la modificación dirigida de proteínas. La síntesis de compuestos quirales en sus formas ópticamente puras es uno de los aspectos cruciales que se requieren en la química orgánica moderna. La alta presión se centra actualmente en casos como *reacciones diastereoselectivas y enantioselectivas*. Las reacciones que describimos a continuación pueden ser usadas para la modificación química de proteínas o para bioinmovilizaciones selectivas y moléculas biológicamente activas. Tales adiciones podrían servir como sistemas para distri-

buir medicamentos o como componentes biológicos en biosensores.

Existe una serie de reacciones orgánicas por excelencia que se ven favorecidas con la alta presión, debido a la aplicación del principio de Le Châtelier. La principal de todas ellas es la reacción de *Diels-Alder*, que consiste es una *ciclo-adición [4+2]* entre un dieno y un dienófilo (42). Este proceso en medios acuosos sucede de manera rápida y es bastante selectivo, además puede realizarse a temperatura ambiente. Por esto, constituye un método idóneo para la modificación selectiva, por ejemplo, de proteínas, incorporándolas, fluoróforos (43), aminoácidos no naturales, diferentes tipos de péptidos, etc.

Más reacciones orgánicas, potencialmente enantioselectivas, inducidas por la alta presión son las *cicloadiciones 1,3 dipolares*, o llamadas tradicionalmente como reacciones de *Huisgen*, *adiciones a dobles y triples enlaces*, las *alquilaciones* y las *acilaciones* de *Friedel-Crafts*.

Otro tipo de reacciones de potencial prometededor son las *reacciones catalizadas enzimáticamente bajo alta presión*. La síntesis de fármacos catalizada por enzimas bajo condiciones suaves se ha probado que es posible. En particular, la síntesis enantioselectiva de ésteres tales como el ibuprofeno, esterificaciones por lipasas, de péptidos farmacológicos por termolisina, polioles y glúcidos parecen tener un elevado interés (44).

Estas reacciones son ejecutadas en birreactores a presiones por debajo de los 200 MPa, por lo que no se altera la estabilidad y funcionalidad de las enzimas. Si, además, se opera en presencia de co-

solventes estabilizantes o en medio orgánico, sería posible incrementar la termoestabilidad de las enzimas industriales (45).

Cabe destacar que la formación de melanoides de color marrón parece estar inhibida por la presión (46). La formación de estas moléculas estaría en relación con la llamada reacción de Maillard, llamada técnicamente *glucosilación no enzimática de proteínas*, y que en realidad se trata de un conjunto complejo de reacciones químicas que se producen entre las proteínas y los azúcares reductores que se dan al calentar (no es necesario que sea a temperaturas muy altas) los alimentos, o mezclas similares, de manera irreversible.

Programa MALTA-Consolider. Materia a alta presión

El consorcio *MALTA-Consolider-Ingenio 2010* (CSD2007-00045), Materia a Alta Presión, surgió como un proyecto de investigación de excelencia para abordar el estudio del comportamiento de la materia sometida a alta presión. La iniciativa MALTA pretende incorporar a España al grupo de países líderes en la investigación de esta nueva ciencia interdisciplinar.

Los objetivos científicos de MALTA pueden agruparse en tres categorías generales:

- Sistemas relacionados con el agua y la vida.
- Sistemas moleculares: propiedades físicas y reactividad química.
- Estructura, estabilidad y reactividad de materiales.

Una de las aportaciones fundamentales de MALTA es el desarrollo de nuevos instrumentos de medida, sensores y técnicas de caracterización a altas presiones, así como la implementación de nuevas estrategias computacionales y metodologías teóricas. Además, puesto que el interés de las altas presiones está precisamente ligado a sus aplicaciones tecnológicas, otro objetivo fundamental de MALTA es el de diseñar y crear nuevos materiales con interesantes propiedades mediante la síntesis a altas presiones y temperaturas.

El Consorcio MALTA es una apuesta decidida a medio-largo plazo por la tecnología a alta presión que requiere la consolidación y expansión de esta disciplina a nivel científico y socio-cultural, por lo que MALTA pretende formar una nueva generación de científicos, transferir conocimiento a empresas tecnológicas y divulgar la investigación a altas presiones de forma prolongada y sostenida. La información relativa a MALTA-Consolider, puede ser consultada en la página web: www.malta-consolider.com.

Bibliografía

1. Bridgman PW. Collected Experimental Papers, 7 vols., Harvard University Press, Cambridge MA, 1964.
2. Laudise RA, Nielsen JN. Hidrotermal cristal growth. *Solid State Physics* 1961; 12:149.
3. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology - High Pressure Technology. John-Wiley & Sons, 2001; 13:402.
4. Bundy FP, Hall HT, Strong HM, Wentorf RH Jr. Man-made diamonds. *Nature* 1955; 176:51-5.
5. Demazeau G. Un siècle de Hautes Pressions: développements technologiques et scientifiques. *Chimie CR* 2009; 12:933-42.
6. Contré M. Presse spéciale à enclumes hexaédriques. *High Temp High Press* 1969; 1:339-56.
7. Jayaraman A. Ultrahigh pressures. *Rev Sci Instrum* 1986; 57:1.013.
8. Bridgman PW. The coagulation of albumen by pressure. *J Biol Chem* 1914; 19:511-2.
9. Hayashi R. Application of high pressure to food procesing and preservation: philosophy and development. *Engineering and Food*. Elsevier Appl Sci. London, 1998; 2:815.
10. Meersman F, Heremans K. High hydrostatic pressure effects in the biosphere: From Molecules to Microbiology. In *High-Pressure Microbiology*. Michiels C, Bartlett DH, Aertsen A (Ed.). ASM Press, Washington DC, 2008; 1-17.
11. Winter R, Dzwolak W. Exploring the temperature-pressure configurational landscape of biomolecules: from lipid membranes to proteins. *Phil Trans R Soc. London*, 2005; A; 363:537-63.
12. Larson WP, Hartzell TB, Dile HS. The effects of high pressure on bacteria. *J Inf Diseases* 1918; 22:271-9.
13. Clouston J, Willis PA. Initiation of germination and inactivation of *Bacillus pumilus* spores by hydrostatic pressure. *J Bacterial* 1969; 97:684-90.
14. Delacour H, Cléry C, Masson P, Vidal DR. Inactivation des spores bactériennes par les hautes pressions hydrostatiques. *Ann Pharm Fr* 2002; 60:38-43.
15. Rigaldie Y, Demazeau G. Reveu, apports des hautes pressions aux sciences pharmaceutiques et médicales. *Ann Pharm Fr* 2004; 62:116-27.
16. Rigaldie Y. Sur l'impact des traitements sous hautes pressions dans la décontamination et la stérilisation de formes pharmaceutiques renfermant des molécules thérapeutiques sensibles aux précédés énergétiques. Thèse: physico-chimie de la matière condensée: Bordeaux 1: 2002 N° Ordre: 2526; 2002.
17. Delacour H. Intérêts des hautes pressions hydrostatiques dans l'inactivation des spores

bactériennes. Thèse d'exercice de Pharmacie: Lyon: 2000, N° de identification: 2000LYOP086. 2000.

18. Gro M, Ludwig H. Pressure-temperature-phase diagram for the stability of bacteriophage T4. High Pressure and Biotechnology. Balny C, Hayashi R, Herremans K, Masson P (eds). Colloque inserm. John Libbey Eurotext. London, 1992; 57-9.

19. Burz P, Habison B, Ludwig H. Influence of high pressure on a lipid coated virus. High pressure and biotechnology. Balny C, Hayashi R, Herremans K, Masson P (eds). Colloque inserm. John Libbey Eurotext. London, 1992; 61-4.

20. Silva JL, Luan P, Glaser M, Voss EW, Weber G. Effect of hydrostatic pressure on membrane-enveloped virus: high immunogenicity of the pressure-inactivated virus. J Virol 1992; 66:2.111-7.

21. Nakagami T, Shigesisa T, Ohmori T, Tajji S, Hase A, Kimura T, Yamanisi K. Inactivation of herpes viruses by high hydrostatic pressure. J Virol Met 1992; 38:255-61.

22. Kingsley DH, et al. Inactivation of hepatitis A virus and calcivirus by high hydrostatic pressures. Innovative food science & emerging technologies 2001; 2:95-8.

23. Shigehisa T, et al. Inactivation of HIV in blood plasma by high hydrostatic pressure. High Pressure Bioscience and Biotechnology, Elsevier Applied science. Amsterdam, 1996; 273-8.

24. Basset J, Lépine P, Chaumont L. Effet des hautes pressions sue le virus de la poliomyélite (source Lansing). Ann Inst Pasteur 1956; 90:575-96.

25. Perche PY, Clero C, Bouloy M, Burkhart MF, Masson P, Michael P. Study of inactivation and immunogenicity of Rift valley fever virus type 13 clone treated by high hydrostatic pressure. Am J Trop Med Hyg 1997; 57 (3S):256-7.

26. Shigesisa T, Nakagami T, Ohno H, Otake T, Mori H, Kawata T, Morimoto M, Ueba N. Inactivation of HIV in blood plasma by high pressure. High Pressure Bioscience and

Biotechnology, Elsevier Applied Science. Amsterdam, 1996; 273-8.

27. Manak M. Inactivation of plasma pathogens by pressure cycling technology. Blood product safety & transmissible spongiform encephalopathies, Cambridge healthtech institute's eight annual. Washington DC, 2002.

28. Masson P, Tonello C. Potencial applications of high pressure in pharmaceutical science and medicine. High Press Res 2000; 19:223-31.

29. Inoue T, Kato Y. Jpn Patent no H6-7777; Internat Patent no WO92/11772, 1990.

30. Yamazaki A. Application of High Pressure and Its Effects on Rice Grains and Rice Starch. Foods Food Ingredients J Jpn 2005; 210, N.º 1.

31. Lemay P, Estevez-Burugorri L, Largeteau A, Demazeau G. Effets des pressions hydrostatiques sur les couples antigène-anticorps: application à un procédé de bioséparation. Actes du colloques La pression pourquoi? Ses effets sur la Matière, des atomes aux systèmes complexes, Banyuls-sur-mer, 2000.

32. Lemay P. The use of high pressure for separation and production of bioactive molecules. Biochim. Biophys. Acta-protein structure and molecular enzymology 2002; 1.595 (1-2):357-66.

33. Sèller L. Pressure-temperature phase diagrams of biomolecules. Biochim Biophys Acta 2002; 1.995:11-29.

34. Masson P, Cléry C. Pressure-induced molten globule states of proteins. Hayashi R, Balny C, eds. High Pressure. Bioscience and Biotechnology. Elsevier. Amsterdam, 1996; 117-26.

35. Scheibel T, et al. Conducting nanowires built by controlled self-assembly of amyloid fibers and selective metal deposition. Proc Natl Acad Sci. USA, 2003; 100:4.527-32.

36. Meersman F, Dobson CM. Probing the pressure-temperature stability of amyloid fibrils provides new insights into their molecular properties. Biochim Biophys Acta 2006; 1.764:452-60.

37. Smith JF, et al. Characterization of the nanoscale properties of individual amyloid fibrils. *Proc Natl Acad Sci. USA*, 2006; 103:15.806-11.
38. Jansen R, Grudzielanek S, Dzwolak W, Winter R. High Pressure Promotes Circularly Shaped. Insulin Amyloid. *J Mol Biol* 2004; 338:203-6.
39. Mozhaev VV, Heremans K, Frank J, Masson P, Balny C. Exploiting the effects of high hydrostatic pressure in biotechnological applications. *Trends Biotechnol* 1994; 12:493-501.
40. Schwertfeger M. Alterations of calcium alginate gel dispersion by high pressure treatment. *Advances in High Pressure Bioscience and Biotechnology*, Ludwig (Ed), Proceedings of international Conference of High Pressure Bioscience and Biotechnology, Heidelberg 1998; 337-40.
41. Séller B, et al. Carrageenan gelification under high hydrostatic pressure: preparation and processing of solutions and analysis of gel obtained. *Advances in High Pressure Bioscience and Biotechnology*, Ludwig (Ed), Proceedings of international Conference of High Pressure Bioscience and Biotechnology, Heidelberg 1998; 352-6.
42. Ménard-Moyon C, Dumas F, Doris E, Mioskowski C. Functionalization of single-wall carbon nanotubes by tandem high-pressure/Cr(CO)₆ activation of Diels-Alder cycloaddition. *Journal of the American Chemical Society* 2006; 128 (46):14.764-5.
43. Araújo AD, Palomo JM, Cramer J, Köhn M, Schröder H, Wacker R, Niemeyer C, Alexandrov K, Waldmann H. Diels-Alder Ligation and Immobilization of Peptides and Proteins. *Angew Chem Int* 2006; 45:296-301.
44. Kunugi S. Enzyme reactions under high pressure and their applications. *Annu NY Acad Sci* 1992; 672:293-304.
45. Rariy RV, Bec N, Klyachko N, Levashov AV, Balny C. Thermobarostability of α -chymotrypsin in reversed micelles of Aerosol OT in octane solvated by water-glycerol mixtures. *Biotechnol Bioeng* 1998; 57:552-6.
46. Masson P, Tonello C, Balny C. High-pressure biotechnology in medicine and pharmaceutical science. *Journal of Biomedicina and Biotechnology* 2001; 1:2. 85-8.

La seguridad y la calidad del producto garantizadas mediante las nuevas tecnologías aplicadas a los envases

D.^a Ana Galet Domingo y D.^a Susana Aucejo Romero

Introducción

Según la Directiva Europea 94/62 CE, se define el envase como: todo producto fabricado con cualquier material de cualquier naturaleza que se utilice para contener, proteger, manipular, distribuir y presentar mercancías desde materias primas hasta artículos acabados y desde el fabricante hasta el usuario o consumidor final.

De esta definición se pueden extraer las principales funciones de un envase, que consisten en proteger, acondicionar, contener y conservar el producto además de identificar e informar al consumidor (1).

La acción de conservar, mantener algo o cuidar de su permanencia ha preocupado a los hombres desde hace muchos años. Así, ya en la Prehistoria el hombre estaba rodeado de envases naturales que protegían y cubrían a las frutas u otras clases de alimentos. La necesidad de conservar llevó al hombre a imitar, adaptar y mejorar estos envases según sus necesidades. En el año 8000 a. C. se encuentran ya los primeros envases formados por productos obtenidos directamente de la naturaleza, como conchas de mar o cáscaras de coco, hierbas entrelazadas y vasijas de barro sin cocer. Posteriormente, los griegos y romanos utilizarían botas de tela y barriles de madera, así como bote-

llas, tarros y urnas de barro cocidos. En 1700 se envasó el *champagne* en fuertes botellas de vidrio con apretados corchos. En 1800 se vendió la primera mermelada en tarro de boca ancha y durante la segunda guerra mundial se utilizaron latas de estaño y acero para conservar la comida de los soldados durante sus largas estancias en el campo de batalla. De este modo ha ido creciendo el desarrollo de los envases, fomentándose nuevas maneras de formarlos y crearlos con diversos materiales y diseños según la necesidad.

Sin embargo, las motivaciones para avanzar en la innovación tecnológica del envase han cambiado considerablemente en los últimos años, centrándose hoy en día en cuatro factores bien diferenciados:

Por un lado, se pretende cubrir las exigencias de los consumidores que, cada vez con más frecuencia, demandan productos más naturales, con menos tratamientos, ligeros, dietéticos, funcionales, ecológicos, listos para el consumo..., y además que vengán almacenados en envases ergonómicos, de fácil apertura, seguros, novedosos, sostenibles y con bonitos diseños.

Por otro lado, las innovaciones buscan cubrir los intereses de los sectores de producción y distribución mediante nuevas

formas de logística y distribución, trazabilidad y suministros “*just in time*”.

Un tercer factor de innovación en el envase surge a raíz de la continua presión legislativa. Se hace necesario el cumplimiento de nuevas y exigentes normativas y leyes de origen sanitario y medioambientales (legislación sobre materiales y objetos destinados a entrar en contacto con alimentos, legislación sobre etiquetado, ley de envases y residuos de envases, etc.).

Pero, esencialmente, la innovación en el sector del envase se ve directamente motivada por los avances tecnológicos relativos al desarrollo de nuevos materiales de envase y a las nuevas tecnologías de envasado, entre las que cabe destacar las tecnologías de envase activo e inteligente.

En la tabla 1 se resume la tendencia en el envasado de los alimentos en los últimos años.

Con este capítulo se pretende proporcionar al lector una visión general de las tendencias de innovación en el sector del envase, y definir brevemente las dis-

tintas tecnologías que se están investigando en la actualidad relativas al envasado de alimentos, cosméticos y productos farmacéuticos.

Tendencias en la innovación del envase

Desarrollo de nuevos materiales

Para seleccionar un material de envase es necesario conocer previamente las necesidades que presenta el producto que va a contener. En función de estas necesidades se seleccionará un material u otro. Existen muchos tipos de materiales de envase (polímeros, papel y cartón, aluminio, vidrio, celulosas, metal, madera...) que se emplean según las necesidades propias del producto a envasar. En la figura 1 se muestran algunos ejemplos de los materiales más utilizados.

A pesar de la gran variedad de materiales existentes que pueden ser empleados en la obtención de envases, el material mayoritario por excelencia es el plástico que, tal y como se muestra en la figura 2, representa un porcentaje superior al 70% de los materiales demandados a escala mundial para su uso en envases. Por otra parte, la mayor parte de estos materiales de origen plástico pertenece al grupo de las poliolefinas, como el polietileno o polipropileno, que suman un 59% de la demanda de materiales de envase.

En lo referente a los *materiales de envase convencionales*, como hojalata, papel y cartón, vidrio..., la innovación se centra en:

- La reducción del consumo de materias primas y energía.

Tabla 1. Tendencias en la evolución del envasado de alimentos (*innovations in food packaging*, 2005).

Periodo	Tendencias
1960s	Comodidad, <i>marketing</i> en el punto de venta
1970s	Reducción de material, ahorro energético
1980s	Seguridad, inviolabilidad del envase
1990s	Impacto medioambiental
2000s	Seguridad del alimento y del envase

- Mayor automatización y velocidad de los procesos productivos.
- Nuevos desarrollos en materiales y mejoras de propiedades específicas.
- Nuevas formas y diseños.

- **Polímeros**
 - Polietileno (PE).
 - Poliamida (PA).
 - Polipropileno (PP).
 - Poliestireno (PS).
 - Cloruro de polivinilo (PVC).
 - Cloruro de polivilideno (PVdC).
 - Poliéster (PET).
 - Etilen-vinil alcohol (EVOH).
 - Etil-vinil acetato (EVA).
 - Ionómeros, etc.
- **Papel y cartón**
- **Aluminio**
- **Nuevos materiales**
 - Óxido de silicio, fibra de madera.
 - Polímeros metalocénicos.
 - Biodegradables (almidón, ácido poliáctico...).
 - *Films* microperforados y microporosos.
 - *Films* con partículas cerámicas, etc.
- **Vidrio**
- **Celulosa regenerada**

Figura 1. Ejemplos de algunos de los materiales de envase más empleados.

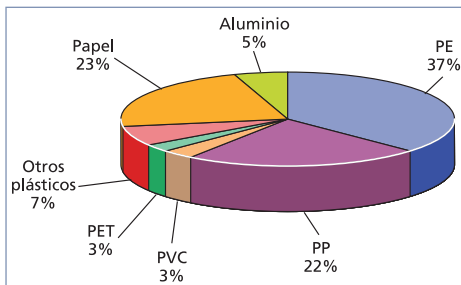


Figura 2. Distribución de la demanda de materiales de envases. Fuente: Group F, Freedonia Group, 2006.

Si bien es cierto que en los últimos años se aprecia una tendencia a incrementar el uso de materiales celulósicos para aplicaciones de envase y embalaje, como ya se ha mencionado, el material más empleado en el desarrollo de envases es el plástico y por ello en él se centra la mayor parte de las investigaciones que se realizan actualmente en este sector. Algunos de los puntos que mayor interés han despertado en la mejora de los materiales poliméricos son:

- Mejoras en las tecnologías de obtención de los polímeros convencionales y mejoras en sus propiedades: mecánicas, barrera, térmicas...
- Desarrollo de nuevos materiales poliméricos.
- Desarrollo e implantación de polímeros procedentes de recursos renovables. Biopolímeros: materiales comestibles y biodegradables.
- Nuevas poliolefinas obtenidas por catálisis metalocénica.
- Nuevos materiales de alta barrera.
- Películas con permeabilidad modificable o selectiva.
- Nuevos diseños y tecnologías de fabricación de envases.

Puesto que la mayoría de los productos envasados se ven altamente influenciados por la presencia de oxígeno (oxidación, enranciamiento, crecimiento microbiológico...), actualmente se está prestando una especial atención al estudio de materiales poliméricos con mejores propiedades barrera a los gases. Para lograr este propósito las investigaciones actuales se centran, por un lado, en el empleo de nanomateriales poliméricos,

que son materiales obtenidos por dispersión de partículas inorgánicas con dimensión de nanómetros en el interior del polímero, y por otro, en la utilización de mezclas de distintos materiales. Con ello se pretende disminuir considerablemente la permeabilidad a los gases de este tipo de materiales y alargar, así, la vida útil de los productos envasados.

Por otro lado, la conservación, la conveniencia y las otras funciones básicas de los envases son ciertamente importantes, sin embargo, su tratamiento cuando llega al final de su vida útil debe ser tratado como un factor relevante en el desarrollo de los envases. Este es un problema que últimamente se plantea en todos los nuevos desarrollos de envase. Por esta razón, año tras año, se están investigando nuevas tecnologías de envase más sostenibles con el medio ambiente, como es el uso y desarrollo de *materiales provenientes de fuentes renovables y/o biodegradables*.

Dentro de los plásticos, los materiales más usados en el sector de envase y embalaje son los polímeros producidos a partir del petróleo, esto se debe a su disponibilidad en grandes cantidades, su bajo coste y sus buenas propiedades funcionales. Por tanto, se utiliza una cantidad elevada de plásticos que es necesario gestionar una vez cumplen con su cometido, para minimizar al máximo su impacto ambiental (2).

Los polímeros provenientes de fuentes renovables y/o biodegradables ofrecen una posible solución a este tema, ya que, por un lado, podrían desviar parte del volumen de plásticos de los vertederos a reciclado biológico, y por otro

lado, contribuirían a la preservación de los recursos no renovables.

Con el rápido desarrollo que está sufriendo este tipo de materiales, han surgido en los últimos años una gran cantidad de términos, como degradable, biodegradable o compostable, que se confunden frecuentemente cuando hablamos de bioplásticos. Por ello, en primer lugar se clarifican algunos de estos términos.

La *degradación* es un proceso irreversible que conduce a un cambio significativo en la estructura química de un material. Está caracterizado típicamente por una pérdida de propiedades (integridad, peso molecular, etc.) y/o fragmentación, en condiciones ambientales específicas.

Materiales degradables es el término general que incluye tanto los plásticos que se degradan por factores físicos (calor, luz, oxígeno...) como los que se degradan por factores biológicos (acción de los microorganismos). Se distinguen distintos tipos de materiales en función del origen de su degradación, así se clasifican en:

- Plástico fotodegradable: son plásticos degradados por la acción de la luz solar.
- Plástico degradable oxidativamente: son aquellos plásticos cuya degradación se produce mediante reacciones de oxidación.
- Plástico degradable hidrolíticamente: son plásticos degradados mediante reacciones de hidrólisis.
- Plástico biodegradable: es aquel que experimenta reacciones de degrada-

ción resultantes de la acción de microorganismos, tales como bacterias, hongos y algas, bajo condiciones que ocurren en la biosfera.

- Plástico compostable: es aquel que además de ser biodegradable por microorganismos obedecen a un factor tiempo. Es decir, el término compostable implica una biodegradación en un ambiente industrial en menos de 180 días bajo las condiciones de humedad relativa y temperatura indicadas en la norma ASTM 6400-99.
- Plástico oxodegradable: son materiales que desarrollan la descomposición a través de un proceso en varias etapas usando aditivos químicos para iniciar la degradación.

Los polímeros en el pasado han sido diseñados para resistir la degradación. El reto actualmente está en diseñar polímeros que presenten la funcionalidad necesaria durante su utilización, pero que se desintegren al final de su vida útil.

La producción comercial de polímeros biodegradables está calculada en torno a las 260.000 toneladas para 2010 (3). Sin embargo, para favorecer el incremento de producción con la consiguiente disminución de precios se hace necesaria una mejora de las propiedades y la demostración de su viabilidad en distintas aplicaciones.

En este sentido, el desarrollo de nuevos materiales basados en materiales biodegradables y/o compostables está adquiriendo mayor relevancia. Sin embargo, el comportamiento de los materiales basados en polímeros renovables es limitado y este campo está todavía intentando ser competitivo con respecto a las

otras soluciones existentes. Actualmente se está investigando en el desarrollo de nuevos materiales que sean capaces de cumplir con los requisitos del producto envasado y que, a su vez, puedan ser transformados en procesos industriales convencionales. Una de las técnicas en las que se está invirtiendo mayor esfuerzo en investigación y desarrollo para incrementar las propiedades de estos materiales es la *incorporación de agentes de refuerzo a escala nanométrica*, como son las fibras celulósicas o las arcillas modificadas. El uso de la nanotecnología permite poder alcanzar las propiedades necesarias que son un requisito en el diseño y desarrollo de nuevos materiales para poder proporcionar las propiedades mecánicas y barrera requeridas para aplicaciones concretas.

Por tanto, a pesar de que el reemplazo total de plásticos sintéticos no biodegradables por materiales biodegradables es hoy por hoy inviable, en el mercado empiezan a aparecer ejemplos de *aplicaciones específicas* donde sí puede existir una posible sustitución.

Los usos potenciales de los biopolímeros hoy en día son:

- Aplicaciones de usar y tirar, material de envase desechable.
- Productos para usos cotidianos, como platos, tazas, recipientes, cajas de huevos, etc.
- Recubrimientos.
- Bolsas para aplicaciones en agricultura, protección de los cultivos...

En lo que se refiere al envasado de alimentos con materiales biodegradables, el almidón, por ejemplo, de naturaleza hi-

gros cópica, se ha usado como almohadilla adsorbente de los exudados de la carne (4). En forma de *film* o bolsa se puede usar para el envasado de frutas y verduras, *snacks* o productos secos (figura 3). Sin embargo, no se puede garantizar la integridad mecánica ni la protección a la humedad y al oxígeno.

Durante los últimos años, se han usado el acetato de celulosa y el celofán para el envasado de alimentos. El celofán se emplea, por ejemplo, para productos frescos, carne procesada, queso y dulces. El acetato de celulosa se ha usado principalmente para productos de bollería y productos frescos (5). Las propiedades barrera a los gases y la humedad del acetato de celulosa no son óptimas para el envasado de alimentos, sin embargo, está indicado para productos con alto contenido en humedad, ya que favorece la respiración y reduce

la condensación de agua en el interior del envase (6).

En el campo en el que se ha hecho más esfuerzo de investigación es en el ácido poliláctico (PLA) y los poli(hidroxicanoatos). Estos materiales ofrecen diversas posibilidades. En el campo del PLA, entre sus usos comerciales se encuentran envases desechables y bolsas (por ejemplo, para bollería) (figura 4). Con referencia a los polialcanoatos, las aplicaciones potenciales dentro del campo del envasado de alimentos incluyen: botellas de bebidas, recubrimiento de cartones para bebidas, vasos, envasado de comida rápida y *films* (7).

Estas aplicaciones se pueden ver ampliadas mediante el refuerzo de la matriz polimérica, consiguiendo así propiedades mejoradas del material de origen.



Figura 3. Aplicaciones comerciales basadas en almidón. Fuente: Biotec GmbH & Co, Novamont, Biostarch, Natura Packaging.



Figura 4. Materiales biodegradables comerciales basados en PLA. Fuente: FKUR, BASF, Alesco, Natura Packaging.

Mediante el uso de nanotecnología se están consiguiendo muy buenos resultados en el refuerzo de los materiales para la mejora de las propiedades barrera a la vez que se intenta reducir el impacto medioambiental. Otra de las aplicaciones de estos materiales es el uso de mezclas de biopolímeros para poder conseguir así las propiedades necesarias combinando propiedades individuales de cada polímero.

Nuevas tecnologías: envasado activo

Tradicionalmente, el término “envase” se ha definido como una barrera pasiva que actúa retrasando el efecto adverso del ambiente sobre los alimentos envasados. Sin embargo, en las últimas décadas están emergiendo nuevas tecnologías de conservación de alimentos basadas en potenciar o aprovechar las posibles interacciones del envase con el producto y/o el ambiente que lo rodea, lo que se co-

noce como envase activo. Se define así un sistema alimento/envase/entorno que actúa de forma coordinada para mejorar la salubridad y la calidad del alimento envasado y aumentar su vida útil, corrigiendo las deficiencias del sistema de conservación (8). Según la definición del Reglamento (CE) n.º 450/2009, los “materiales y objetos activos” son aquellos destinados a prolongar la vida útil o a mantener o mejorar el estado del alimento envasado. Se trata, por tanto, de sistemas de envase diseñados para incorporar intencionadamente componentes que:

- Liberan sustancias a los alimentos envasados o a su entorno: sustancias beneficiosas, tales como antimicrobianos, antioxidantes, aromatizantes, etc.
- Absorben sustancias de los alimentos envasados o de su entorno: sustancias no deseadas o perjudiciales, tales como oxígeno, humedad, olores desagradables, etc.

La adición directa de conservantes o aditivos sobre el alimento puede presentar algunos inconvenientes, tales como una concentración inicial relativamente elevada, rápida pérdida de actividad y posibilidad de que dicha sustancia sintética actúe como pro-oxidante a dichas concentraciones elevadas. Sin embargo, estos inconvenientes pueden reducirse si el aditivo se libera de forma controlada desde el material de envase hasta el alimento, motivando así el interés en el desarrollo de envases activos (9).

La investigación acerca de la emisión de ingredientes activos desde materiales de envase alimentario no ha sido significativa hasta hace poco más de una década.

Esta tecnología resulta especialmente atractiva para controlar reacciones de degradación que se producen en los alimentos, al suministrar de manera constante y gradual sustancias inhibitoras de estos procesos.

Debido a la actual demanda por parte de los consumidores de mejora de la calidad de los productos alimentarios que adquieren, así como del incremento de la vida útil de éstos, existe una continua necesidad de mejora de las propiedades intrínsecas de los envases. Este hecho, unido a la reticencia por parte de los consumidores de la adición de conservantes u otro tipo de aditivos directamente sobre los alimentos, ha provocado un especial interés en el desarrollo de este tipo de tecnología de envasado activo.

La necesidad de desarrollar este tipo de envases activos ha provocado un crecimiento exponencial en su nivel de ventas en la última década, tal y como se puede observar en la figura 5.

La tecnología de envase activo lleva comercializándose desde los años 80 en Japón, Australia y EE.UU. Sin embargo, en Europa, esta tecnología lleva utilizán-

dose desde hace algunos años en una versión mucho más simple, como es el caso de los sistemas que retiran el etileno producido por ciertas frutas y hortalizas cuya senescencia se ve acelerada por la presencia de esta sustancia. La pulverización de etanol también se utiliza ampliamente en productos de bollería y panadería, ya que reduce el crecimiento de mohos.

Fuera de este tipo de ejemplos, la utilización de envases activos en Europa ha estado muy limitada hasta la fecha actual, principalmente debido a la ausencia de legislación específica que los regulara, el desconocimiento sobre la respuesta del consumidor europeo y sobre la repercusión económica en las empresas.

Los primeros sistemas de envase activo que se desarrollaron eran aquellos separados del alimento y del envase, en forma de bolsitas o saquitos. Actualmente, pueden encontrarse diversos diseños: integrados en el envase (en las paredes de un *film*, bandeja, botella, en la capa intermedia de estructuras multicapa) o en su tapa, en forma de etiquetas, *hot-melt*, cintas adhesivas, juntas, tapones, etc. (figura 6).

Como ya se ha comentado, la incorporación del agente activo en bolsitas, a pesar de ser la forma de presentación más extendida, tiene una serie de inconvenientes que han provocado su rechazo en Europa:

- Reticencia del consumidor a la presencia de un elemento extraño junto al alimento, al riesgo de una ingesta accidental o un derrame de su contenido dentro del envase.

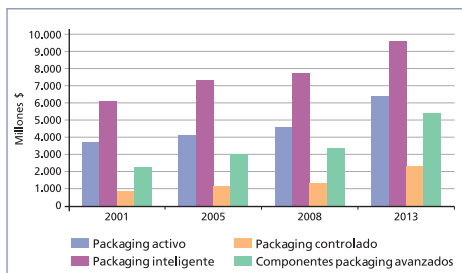


Figura 5. Crecimiento del nivel de ventas de los envases activos e inteligentes en los últimos años y prospectiva hasta el 2013. Fuente: BCC Research.



Figura 6. Ejemplos de distintos diseños de envase activo.

- Inconveniente, económico y de tiempo, que supone la introducción del sobre o etiqueta en la línea de envasado.

La alternativa cada día más reconocida como base de los nuevos sistemas de envasado activo es la introducción del elemento activo formando parte de la propia estructura del envase. Estos *films* se pueden emplear en todo tipo de productos, incluso líquidos. Esta alternativa está despertando un gran interés y es la más aceptada en Europa, aunque hay todavía muy pocas soluciones comerciales.

En el caso de envases activos que incorporan una sustancia activa beneficiosa que migra de forma deliberada al alimento (por ejemplo, agentes antimicrobianos o antioxidantes), los inconvenientes principales que presentan son:

- Las sustancias activas liberadas no son igual de efectivas en todos los alimentos.
- La cinética de liberación de estos agentes activos debe ser adecuada para cada alimento dependiendo de los requerimientos del mismo.

Es precisamente en estas dos direcciones hacia donde se están dirigiendo las investigaciones actuales que pretenden dar solución a estos inconvenientes.

Como respuesta a la necesidad de controlar la liberación (10-12) pueden encontrarse diversas propuestas en bibliografía: utilización de nanocomposites, microencapsulación, interposición de capas de polímeros, uso de aditivos poliméricos, uso de *films* solubles, etc. Estas propuestas todavía no han alcanzado su madurez comercial, pero se espera que se desarrollen con rapidez en los próximos años. De entre las diferentes opciones planteadas, la microencapsulación se ha utilizado en alimentación con gran éxito, de forma que su utilización innovadora en el envase se espera que sea también igual de favorable (13).

Existen muchas formas de clasificar los envases activos, en este apartado se presenta una clasificación en función de su modo de actuación. Así, se pueden agrupar los envases activos en cuatro grandes grupos.

Tipo I

Sistemas que absorben o retienen sustancias indeseables del producto o su entorno.

Dentro del tipo I de envases activos se encuentran distintos sistemas absorbentes de:

- Oxígeno. Son sistemas que eliminan el oxígeno del interior del envase para evitar el deterioro del producto envasado.

- Humedad. Sistemas que retiran la humedad acumulada en el interior del envase.
- Exudados. Sistemas que absorben los exudados generados por algunos productos frescos, como carnes o pescados.
- Dióxido de carbono. Son sistemas que eliminan el CO₂ generado por ciertos sistemas que continúan su respiración después de envasados, como productos de panadería precocidos, café tostado o algunas verduras.
- Etileno. Sistemas que retienen el etileno que generan las frutas y verduras envasadas y que favorecen la rápida maduración y senescencia de las mismas.
- Olores. Sistemas que retienen los malos olores.

En la figura 7 se muestran algunos diseños de absorbedores de oxígeno, clasificados dentro del grupo I, incorporados en una botella para cerveza y en forma de bolsitas y adhesivos para pegar al envase.

Tipo II

Sistemas que liberan o emiten sustancias beneficiosas, al producto o a su entorno.



Figura 7. Ejemplos de sistemas de envases secuestradores de oxígeno. Fuente: Darex, Mitsubishi Gas Chemical America, Inc.

Dentro del grupo II de envases activos se engloban todos aquellos sistemas capaces de liberar alguna sustancia beneficiosa para el producto envasado, como por ejemplo:

- Sustancias inhibidoras. Son sistemas que liberan al producto envasado sustancias como ácidos orgánicos, enzimas, aceites esenciales, etc. Los más estudiados en la actualidad son aquellos sistemas que liberan antioxidantes o antimicrobianos al alimento.
- Dióxido de carbono. En algunos productos es interesante la incorporación de este gas, ya que éste actúa como antifúngico, retrasando el crecimiento de mohos y microorganismos.
- Vapor. Para mantener un control de la humedad en el interior del envase.
- Aditivos. Estos sistemas incorporan de forma deliberada aditivos al alimento, por ejemplo, en el momento de la apertura del envase, tal y como se muestra en la figura 8.

Algunos de los estudios más llamativos en este campo han sido aquellos en los que se ha incorporado la enzima colestero reductasa en la pared de un envase



Figura 8. Sistema de liberación de un colorante durante la apertura del envase.

de forma que esta enzima captura el colesterol del alimento y lo descompone en coprosterol, que es fácilmente asimilable por el intestino. Con este tipo de envase se busca conseguir un alimento de bajo contenido en colesterol apto para aquellas personas con el nivel de colesterol elevado (14).

Tipo III

Sistemas con efecto térmico: transferencia de calor.

En cuanto a los sistemas con efecto térmico, se conocen tres tipos de sistemas activos:

- **Sistemas autocalentables.** Son aquellos sistemas que gracias a una fuerte reacción exotérmica permiten el rápido calentamiento del producto envasado.
- **Sistemas autoenfriables.** Estos sistemas se emplean tanto en el envasado de refrescos como en el envasado de productos cosméticos en los que se consigue reducir la temperatura del producto haciendo que su consumo sea más agradable.
- **Sistemas susceptibles de microondas.** Estos sistemas poseen una fina capa metálica que permite que al recibir las radiaciones microondas se caliente el envase y el producto que contiene en su interior. En Europa está muy difundido el envase para las palomitas de maíz.

Tipo IV

Sistemas que regulan la entrada y/o salida de sustancias deseables y/o indeseables, del entorno del producto.

El último grupo de sistemas de envase activo engloba aquellos que controlan

la entrada o salida del interior del envase de sustancias tales como dióxido de carbono, oxígeno, humedad, aroma, etileno, presión...

Para ello, se emplean soluciones tales como:

- **Films permeables o microperforados** para productos que respiran, como quesos, frutas y verduras, bulbos, flores...
- **Atmósferas modificadas.**
- **Válvulas para productos como café, pasta, pasteurización dentro del envase, cocinado con microondas...**

En resumen, la tecnología de envases activos en el envasado de productos perecederos es una línea pionera y en pleno desarrollo que trata de corregir las deficiencias de las tecnologías de conservación de los alimentos envasados, manteniendo su calidad y extendiendo la vida útil. Los envases activos están de actualidad y son considerados por muchos expertos en tecnologías de envase y conservación de alimentos como los envases del futuro. Su introducción y aceptación en Europa acaba de afianzarse, tal y como demuestra el recién publicado Reglamento (CE) n.º 450/2009 de la Comisión, de 29 de mayo, sobre materiales y objetos activos e inteligentes destinados a entrar en contacto con alimentos.

Nuevas tecnologías: envasado inteligente

Actualmente, los consumidores son mucho más exigentes con la información de los productos que adquieren debido a las distintas crisis alimentarias sufridas en el pasado (el caso de las vacas

locas, la gripe del pollo, etc.) y diversas tóxico-infecciones producidas a lo largo de los años.

Por otra parte, debido a la globalización del mercado, los productos elaborados en un lugar concreto pueden comercializarse por todo el mundo y, por tanto, se hace necesario un *mayor control de su trazabilidad* y de las condiciones en las que éstos son transportados. Todo ello, unido a la demanda de los consumidores de una *mayor información de los productos* que adquieren, hacen necesaria la innovación en nuevos envases que aporten información veraz y útil para el consumidor final o para los intermediarios de la cadena de suministro que controlan los parámetros críticos de calidad o seguridad de los productos envasados. Dentro de este marco resulta de especial interés la investigación y el desarrollo de nuevos dispositivos comunicativos capaces de interactuar con los consumidores, transportistas y vendedores informándoles sobre las condiciones a las que ha sido sometido durante todo su ciclo de distribución y su estado en un momento dado, es decir, un envase *"inteligente"*.

Los envases inteligentes son capaces de proporcionar información al consumidor sobre el producto que ha adquirido. Existe una amplia gama de aplicaciones y usos para estos envases como herramientas de *marketing*, de trazabilidad o de seguridad. Cada sector tiene sus propias características y, por lo tanto, los envases requieren diferentes funcionalidades según su aplicación.

Los últimos esfuerzos en I+D+i en la industria alimentaria y de envasado van

destinados a obtener una diferenciación, en un mercado cada vez más competitivo, mediante el desarrollo de elementos diferenciadores que les aporte un valor añadido y que les permita, de esta forma, incrementar las ventas. En este sentido, el desarrollo de nuevos dispositivos informativos que permitan monitorizar la calidad de los productos durante su ciclo de distribución supone la verdadera novedad tecnológica y funcional del producto, ya que se trata de un elemento diferenciador, que aporta un valor añadido y que permite comercializar productos cada vez más seguros.

Tal y como refleja la figura 5, el nivel de ventas de los sistemas inteligentes se prevé que crezca exponencialmente en los próximos años, y entre las nuevas tecnologías de envase, el sector del envase inteligente (en rojo) es el que mayor crecimiento de ventas plantea en los próximos años, pasando de un 25% en el 2009 a un 34% en el 2014 (figura 9). Este sector del envase inteligente se ve además reforzado por las previsiones en las que se estima llegar a alcanzar los 23,6 billones de dólares para el año 2013 (15).

Este crecimiento viene motivado por el cambio en los hábitos de vida y consumo que impactan directamente en los requerimientos de los envases. En concreto, el consumidor actual:

- Dispone de menos tiempo, por lo que compra con menor frecuencia pero almacena más.
- Demanda productos más sanos, libres de conservantes susceptibles de mermar su calidad.

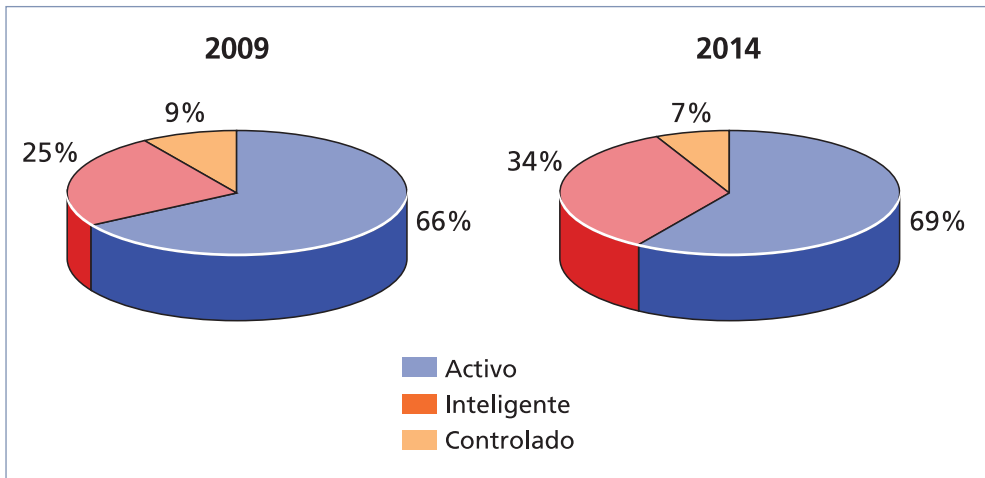


Figura 9. Evolución del crecimiento de las ventas de los envases inteligentes del año 2009 al 2014. Fuente: BCC Research.

- Demanda una mayor garantía e información en todos los productos.

Los envases inteligentes, además de proporcionar un elemento de diferenciación frente al resto, presentan la cualidad de poder identificar los parámetros ambientales más críticos en la cadena de suministro y pueden proporcionar información extra e interesante para los consumidores y usuarios finales.

Existen muchos tipos de dispositivos inteligentes que se pueden clasificar en dos grupos:

- Los dispositivos que transportan datos y que se emplean para almacenar y transmitir datos, como los dispositivos RFID (16), o como los códigos 2D o datamatrix, que son capaces de contener más información del producto que los códigos de barras que se emplean en la actualidad, o la electrónica impresa, que busca aplicaciones en muchos campos de la investigación actual.

- Los dispositivos que a través de un cambio visual controlan e *informan sobre las condiciones* ambientales externas al conjunto envase-producto o internas a él, como los indicadores de frescura, de tiempo-temperatura (TTis), de humedad, de fugas...

A continuación se comentan cada uno de los tipos de dispositivos independientes.

Dispositivos que transportan datos

RFID (*Radio Frecuencia IDentificación*) es una tecnología de identificación por radiofrecuencias que transmite y guarda información en un chip de silicio por medio de ondas electromagnéticas. Emplea etiquetas que se incorporan a los envases y embalajes, para controlar la información en tiempo real y transmitirla a un sistema de gestión (17).

Estos sistemas ofrecen un número de beneficios potenciales, para el sector de distribución y cadenas de suministro,

como la trazabilidad, inventariado, acciones de ahorro de costes, seguridad y promoción de la calidad. En muchos sentidos, los dispositivos de RFID son considerados como la versión inteligente de los códigos de barras, ya que presentan grandes ventajas con respecto a ellos, por ejemplo, pueden estar embebidos dentro del envase o embalaje sin afectar a los datos adversamente; al ser leídos por radiofrecuencia no necesitan de una visión directa del dispositivo, tienen un chip de memoria que almacena información básica del producto y puede ser leído a cierta distancia porque disponen de unas antenas que transmiten las ondas de radio.

Como se observa en la figura 10, la etiqueta RFID puede ir en el tapón de una botella de vino (18). En este dispositivo se puede almacenar información tal como el año de la cosecha, la fecha de

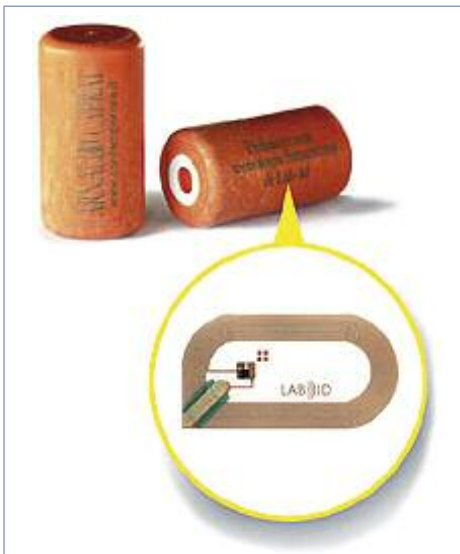


Figura 10. Etiqueta RFID embebida en un tapón de vino. Fuente: Lab-ID.

embotellado, el tipo de uva, el porcentaje/grado alcohólico, etc. Además, la bodega puede tener conocimiento de dónde está cada botella durante todo su ciclo de distribución.

Existen también algunos ejemplos de aplicaciones RFID farmacéuticas en las que se emplean *blisters* inteligentes. Un ejemplo de esta tecnología incorpora un cuestionario electrónico integrado en los envases para grabar información o tener “feedback” con el paciente. Otros sistemas inteligentes incorporan una electrónica oculta que graba la fecha, el tiempo y el lugar dónde y cuándo el paciente se toma su dosis (figura 11).

Por otro lado, una de las nuevas tecnologías de envasado inteligente que mayor potencial posee a nivel mundial y europeo es la electrónica impresa. Consiste en un nuevo método de aproximación a la electrónica, en el cual se imprimen los circuitos directamente en sustratos flexibles mediante técnicas de impresión convencionales como si de una imagen se tratase. Utilizando tintas de diferentes características en lugar de componentes sólidos, el objetivo principal es fabricar los



Figura 11. Aplicaciones farmacéuticas de la tecnología RFID. Fuente: MeadWestvaco and Cypak.

circuitos a través de métodos de impresión convencionales, como chorro de tinta (*ink-jet*), huecograbado o flexografía, directamente en sustratos como papel-cartón o plástico. Debido a la posibilidad de imprimir grandes volúmenes a altas velocidades y al uso de tintas en lugar de componentes con costosos tratamientos, se piensa que los dispositivos creados mediante tecnologías de electrónica impresa pueden llegar a ser más baratos que sus equivalentes convencionales. Éste les abrirá el camino para poder introducirse en todos los niveles de la sociedad.

Dispositivos que informan del estado del producto envasado

La inquietud del propio consumidor, cada vez más exigente con la salubridad y seguridad del producto, ha impulsado la investigación y el desarrollo de elementos comunicativos que monitoricen o controlen la calidad o las características organolépticas de los productos alimentarios aplicables al envase y embalaje con el fin de convertirlo en un medio de comunicación veraz y efectivo.

La mayoría de estos indicadores responden mediante un cambio de color ante un estímulo límite, bien sea una temperatura excesiva, o bien una concentración de gases que se producen dentro del espacio de cabeza del envase.

Un ejemplo de estos dispositivos son los *indicadores de frescura*, que se pueden presentar como una etiqueta adherida al envase que reacciona frente a los gases generados en el espacio de cabeza del envase durante la degradación del producto o frente al crecimiento microbiano del producto envasado. Su respuesta es una respuesta cualitativa, el indicador interacciona con el compuesto u organismo de interés y consecuencia de esta unión se produce una variación de una o varias propiedades físico-químicas. Este tipo de indicadores se encuentra actualmente en pleno desarrollo y continuamente se avanza en la eficacia y sensibilidad de los mismos.

En la figura 12 se muestran algunos ejemplos de etiquetas que cambian de color ante la presencia de ciertas sustan-



Figura 12. Ejemplos de etiquetas indicadoras de frescura. Fuente: It's Fresh! Inc, Ripesense and SensorQ.

cias características del deterioro del alimento, de forma que son capaces de indicar su caducidad real en función del estado del alimento.

Otro tipo de sistemas indicadores de frescura muestran el deterioro del alimento mediante la aparición de una cruz que recomienda no comprarlo o mediante la coloración del código de barras para que éste no pueda ser leído. Estos dispositivos indican el nivel de frescura del producto envasado en función de la contaminación microbiana del mismo.

En resumen, todas estas tecnologías se basan en último término en el uso de reactivos colorimétricos que permiten la detección a simple vista de determinados metabolitos producidos por la degradación del alimento. Sin embargo, resulta necesario un mayor estudio, no sólo en nuevas formas de monitorización, sino también en cuanto a la forma de integración de estos dispositivos en los envases, a fin de mejorar su sensibilidad para poder aumentar la fiabilidad de su respuesta, etc.

Otro tipo de indicadores ampliamente estudiados son los *indicadores tiempo-temperatura*, también conocidos como TTis por sus siglas en inglés (*Time-Temperature indicators*). Son etiquetas simples que pueden llegar a ser relativamente baratas. Existen indicadores de dos tipos:

- Indicadores tiempo-temperatura: que suministran una indicación visual del efecto acumulativo de tiempo y temperatura en el producto.
- Indicadores de temperatura: indican si el producto ha sido expuesto a una

temperatura superior a una temperatura límite.

Su respuesta provoca un cambio visual debido a un viraje del color dependiente de la temperatura, que debe ser irreversible para evitar tratamientos fraudulentos de los mismos.

Este tipo de dispositivos se pueden emplear para registrar el ciclo de temperaturas, si el producto se ha descongelado durante su distribución, si ha habido abuso térmico, si está bien horneado o si se ha completado un tratamiento.

Estos dispositivos se suelen clasificar en dos grupos:

- Aquellos en los que el color avanza con el tiempo.
- Aquellos que cambian de color debido a una reacción química o biológica.

En la figura 13 se muestra un dispositivo basado en una reacción de polimerización en estado sólido, que da lugar a un polímero altamente coloreado que muestra la variación térmica.

Existe otro tipo de dispositivos conocidos como *indicadores de humedad* que marcan el grado de humedad de los productos envasados. Éstos normalmente están formados por sales como el cloruro de cobalto, que vira de azul a rosa, o el cloruro de cobre, que vira de amarillo a verde al aumentar la humedad.

Cabe destacar una aplicación en la que en los últimos años se está empleando un gran esfuerzo en su investigación, la impresión de los indicadores visuales mediante formulaciones específicas de las tintas para su uso en los envases y embalajes. De esta forma, el indicador (TTis, indicadores de frescura, de hume-

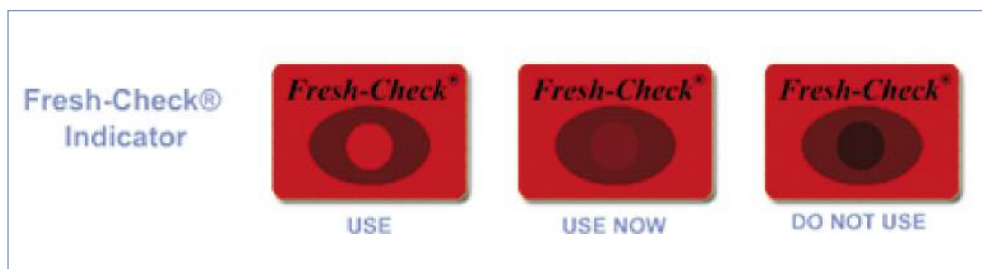


Figura 13. Ejemplos de TTIs que cambian de color al superar una temperatura umbral. Fuente: Fresh-Check® (Temptime).

dad...) queda impreso sobre el propio envase evitando así el empleo de otros dispositivos independientes.

Existen también otros tipos de indicadores tales como, por ejemplo:

- Los indicadores de golpes o de vuelco que indican cuándo el envase ha recibido un golpe o ha sido volcado (figura 14).
- Dispositivos antifugas para productos que se envasan a vacío o con atmósfera modificada, etc.
- Dispositivos de autenticidad o anti-fraude que muestran cuándo un envase ha sido abierto, manipulado, etc.,



Figura 14. Ejemplo de un indicador de vuelco.



Figura 15. Ejemplo de un dispositivo antifraude.

y que son muy útiles para productos de alto valor añadido o susceptibles de ser copiados. Como ejemplos se pueden citar los productos cosméticos de alta calidad, farmacéuticos, productos electrónicos de última generación, etc. (figura 15).

Bibliografía

1. Kelsey RJ. Packaging in Today's Society, 3rd ed. Technomic Publishing Co., Lancaster, PA. 1985.
2. Tharanathan RN. Biodegradable Films and Composite Coatings: Past, Present and Future; Trends in Food Science & Technology, march 2003; Vol 14, Issue 3:71-8.
3. The compelling facts about plastics 2007. An analysis of plastics production, demand and recovery for 2007 in Europe. Plastics Europe. October 2008.
4. Smith JP, Hoshino J, Abe Y. Interactive packaging involving sachet technology. In ML Rooney (Ed). Active food packaging 1995; 143-73.
5. Krochta JM, Mulder-Johnston dC. Food Technol 1987; 51:61-74.
6. Hanlon JF. Handbook of Package Engineering. Technomic, Lancaster, PA, USA. 1992; 1-59.
7. Hocking PJ, Marchessault RH. Chemistry and Technology of Biodegradable Polymers.

Griffin GJL, ed. Blackie Academic and professional, Glasgow, UK. 1994; 48-96.

8. Catalá R, Gavara R. Materiales y estructuras poliméricas de alta barrera para el envasado de alimentos perecederos. *Plásticos Modernos* 2001; 81:221-8.

9. Ahvenainen R. Novel food packaging techniques, CRC Press, Boca Raton, NY Washington, DC. 2003.

10. Wessling C, Nielsen T, Giacín JR. Antioxidant ability of BHT- and α -tocopherol-impregnated LDPE film in packaging of oatmeal. *J Sci Food Agric* 2000; 81:194-201.

11. Siró I, Fenyvesi E, Sente L, De Meulenaer B, Devlieghere F, Orgovanyi J, Senyi J, Barta J. Release of alpha-tocopherol from antioxidative low-density polyethylene film into fatty food simulant: Influence of complexation in beta-ciclodextrin. *Food Additives and Contaminants* 2006; 23(8):845-53.

12. Wesling C, Nielsen T, Leufven A. Influence of trace metals, acids and ethanol in food simulating liquids on the retention of tocopherol in low density polyethylene film,

Food Additives and Contaminants 2000; 17:713.

13. Ozdemir M, Cevik T. Innovative Applications of Microencapsulation in Food Packaging En: *Encapsulation and Controlled Release Technologies in Food Systems*. Blackwell Publishing, 2007.

14. Proyecto: Desarrollo de un envase activo para reducir el colesterol en leche. Ramón Catalá y Rafael Gavara del Instituto de Agroquímica y Tecnología de Alimentos (IATA).

15. BCC Research, January 2008; Report ID: FOD038B. Active, Controlled and Intelligent Packaging for Foods and Beverages. <http://www.bccresearch.com/food-beverage/>

16. Campbell A. RFID Technology. What is it and why should you care. Fuente: RFID Weblog (web: <http://www.rfid-weblog.com/50226711/RFIDpresentationsept04.ppt>).

17. Harrop P. Introduction to printed electronics. IDTechEx. 2007.

18. <http://www.rfidjournal.com/article/articleprint/2117/-1/1>.

Aplicaciones de la ultra alta presión de homogeneización para las industrias alimentaria, farmacéutica, química y cosmética

Dr. Buenaventura Guamis López y D. Roger Escriu Justo

La afinidad existente entre los procesos y equipos que se utilizan para las industrias farmacéutica, alimentaria, química y cosmética influye en que los avances que se están produciendo en diferentes áreas tecnológicas sean aplicables transversalmente en toda la industria.

La producción de alimentos se está empezando a plantear en base a utilizar tecnologías limpias, de bajo consumo energético, baja emisión de CO₂ y bajo consumo de agua. También se tendrán en cuenta la reducción de aditivos, la obtención de calidades que los asemejen a los productos frescos y el incremento de los efectos beneficiosos para la salud mediante la incorporación o protección de componentes bioactivos estables durante el periodo de vida útil del alimento.

El mundo de los medicamentos evoluciona en el sentido de obtener fármacos de fácil y rápida absorción de sus principios activos, eliminando excipientes y facilitando su administración mediante nuevos formatos. A todo esto se le tienen que sumar los condicionantes de bajo consumo de agua y energía y baja emisión de CO₂.

Por lo que respecta al mundo de la química y cosmética, se pueden aplicar en

parte los criterios de la industria alimentaria y también de la industria farmacéutica.

En las últimas décadas ha habido un desarrollo considerable de tecnologías que permiten la conservación y estabilización de alimentos, fármacos y cosméticos sin abusar de las altas temperaturas o de procesos de deshidratación que, además de influir negativamente desde el punto de vista organoléptico, en muchos casos necesitan de concentraciones importantes de aditivos para mantener la estabilidad durante el periodo de vida útil. Así mismo, la aplicación de las tecnologías tradicionales ha provocado la pérdida de valor nutritivo, la destrucción de componentes bioactivos o bien la pérdida de eficacia curativa en fármacos o efectividad en el caso de algunos cosméticos.

Una de las tecnologías más prometedoras y de uso más universal es la UHPH (Ultra Alta Presión de Homogeneización). Esta tecnología deriva de la homogeneización convencional que fue desarrollada a principios del siglo xx. Fue Gaulin en 1900 el primero en comercializar equipos (figura 1) destinados a la industria láctea con la finalidad de homogeneizar

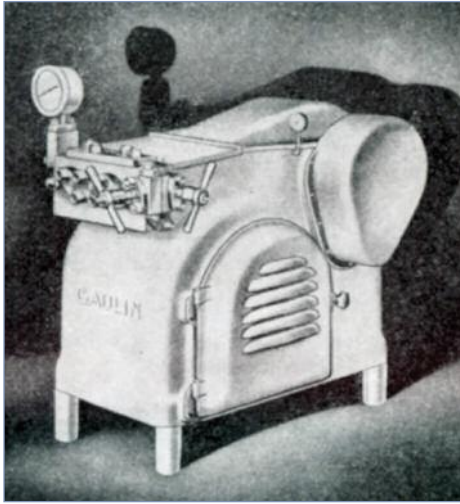


Figura 1. Primer homogeneizador comercializado por Gaulin.

la leche y evitar, por tanto, la separación de la grasa.

Estos homogeneizadores tienen las siguientes funciones: estabilización de emulsiones, mejora del sabor y mejora de la textura. Actualmente se aplican presiones de hasta 50 MPa con una o doble etapa, según las características del producto que se tiene que tratar. En la actualidad su uso se ha hecho habitual no solamente en la industria alimentaria sino también en otras donde se procesan fluidos (farmacéutica, cosmética, química, etc.).

En 1980 se produce un avance considerable en los equipos y nace la ultrahomogeneización (figura 2), que como aplicaciones más importantes tiene la de producir emulsiones más estables, mejora de la textura de los productos lácteos con reducción de adición de sólidos y reducción parcial de la carga microbiana. Para ello se aplican presiones más elevadas, en torno a 150 MPa.



Figura 2. Ultrahomogeneizador.

A principios de los años 90 se desarrollan los primeros equipos que aplican la UHPH. En este caso los equipos han evolucionado hacia nuevas válvulas y materiales para poder alcanzar presiones de hasta 400 MPa. Actualmente solamente la empresa inglesa, Stansted Fluid Power (SFP) (figura 3A), alcanza estas condiciones a nivel mundial.

En la UHPH, el fluido es obligado a pasar por un estrecho espacio (válvula), tras el cual sufre una ultrarrápida depresión (figura 3B). Consecuentemente, se pro-



Figura 3A. Nuevo equipo UHPH 400 MPa 125 l/h. CERPTA-UAB (Pat. n.º 10380094.2-1221).

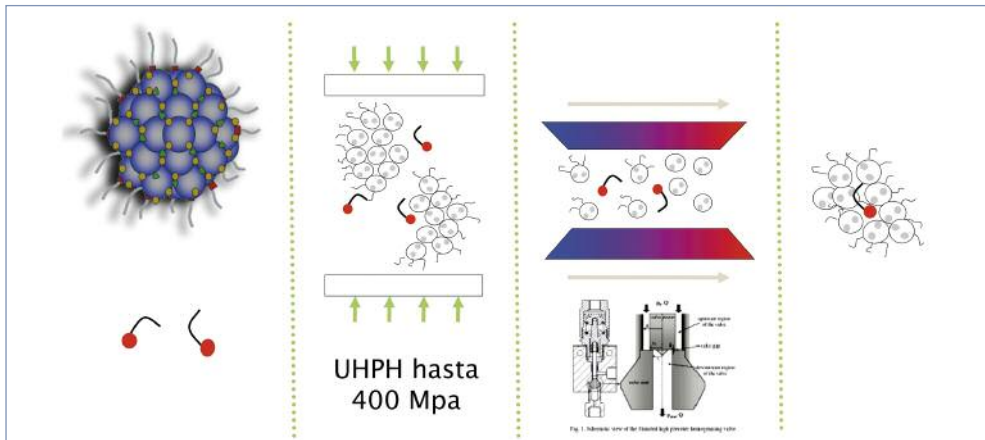


Figura 3B. Nanoencapsulación. Esquema válvula alta presión homogeneización SFP

duce una combinación de fuerzas de cizalla, impacto, cavitación, turbulencia y alta presión, que causa la destrucción de los microorganismos (Middelberg, 1995; Thiebaud *et al.*, 2003; Diels *et al.*, 2005). Además, debido al incremento de la presión y a la fricción, se produce también un incremento de temperatura de aproximadamente 2-2,5 °C por cada 10 MPa (Popper y Knorr, 1990).

La participación conjunta de SFP y del CERPTA-UAB en varios proyectos europeos ha permitido el desarrollo de un nuevo sistema basado en la UHPH.

Este sistema permite la pasteurización y esterilización de alimentos fluidos, el control de modificaciones sobre las proteínas y la obtención de mejores texturas e incremento de la calidad. Su aplicación más inmediata será el desarrollo de nuevos productos.

Las ventajas que tiene este nuevo sistema son:

- Sistema continuo. Posibilidad de envasado aséptico.

- Economía de energía.
- Sistema higiénico de fácil limpieza y desinfección.

Este nuevo sistema puede ser presentado como una alternativa a los tratamientos térmicos convencionales de la leche para la elaboración del yogur sin la necesidad de añadir sólidos lácteos no grasos a la leche base (Serra M. y col., 2008).

También se han realizado desarrollos que permiten la conservación y estabilización de zumos, licuados vegetales y otros productos sin aditivos o con muy bajas concentraciones (Cruz N. y col., 2008).

En el mundo actual, los materiales alimentarios a menudo son considerados no sólo como fuente de nutrientes sino que contribuyen también a la mejora de la salud del consumidor. En los últimos años, se ha incrementado el interés en la utilización de microcápsulas, nano-cápsulas y liposomas para la liberación de fármacos o componentes activos. La encapsulación es una tecnología que

tiene aplicaciones en la medicina, farmacia, cosmética, química y alimentaria. La encapsulación en la industria alimentaria se utiliza para proteger distintos ingredientes alimentarios en cápsulas pequeñas cuando hay una adición directa de ingredientes que comprometen la calidad de los productos alimentarios fabricados. Las cápsulas, de un tamaño inferior a 100 nm, han sido clasificadas como nanocápsulas, mientras que las que se sitúan en el orden de micras se denominan microcápsulas. Por supuesto, estas clasificaciones pueden variar, las nanocápsulas son construidas por la manipulación de la materia a escala nanométrica. El núcleo está protegido de otros componentes en el alimento y de factores ambientales de la encapsulación, puede mejorar el contenido nutricional del alimento sin afectar al gusto, aroma o textura, enmascarar el mal sabor, y aumentar la vida útil y estabilidad de los ingredientes y del producto alimentario finalizado (Augustin y Hemar, 2009).

La encapsulación es el empaquetamiento de partículas pequeñas sólidas, líquidas o gaseosas, conocidas como núcleo, en un material secundario, conocido como matriz o cáscara, para formar cápsulas pequeñas. El contenido de la cápsula está aislado de su entorno y es liberado en respuesta a una activación como la cizalla, pH o actividad enzimática, lo que permite su control y, en su momento, la liberación en un sitio determinado. La encapsulación puede enmascarar el gusto de los nutrientes como las sales minerales, que son añadidas con el propósito de fortificar el alimento. Ejemplos donde la encapsulación ofrece beneficios para controlar la

liberación incluyen los agentes aromatizantes en chicles, que son liberados al masticar, y bacterias probióticas, las cuales son protegidas de los ácidos gástricos y liberadas en el intestino delgado. La encapsulación también sirve para transformar los ingredientes líquidos en polvo con el objetivo de añadirlos en sistemas alimentarios secos. Según la estructura de los ingredientes encapsulados pueden ser clasificados en: cápsulas con núcleo rodeado por una capa de material de la matriz y cápsulas con núcleo atrapado dentro de una red continua de material de la matriz. Variaciones a éstas incluyen cápsulas con múltiples núcleos o cápsulas de múltiples capas. En la industria alimentaria han ido apareciendo nuevas aplicaciones de nanotecnologías, incluyendo la utilización de las nanopartículas, como las micelas, liposomas, nanoemulsiones, las nanopartículas biopoliméricas y cubosomas. También cabe destacar que las nanotecnologías tienen aplicación para controlar la seguridad alimentaria mediante nanosensores (Sozer y Kokini, 2008). Las tecnologías tradicionales de encapsulación, como el secado por atomización, extrusión, etc., han sido desarrolladas y utilizadas en las industrias farmacéuticas y alimentarias. De todas formas, estas tecnologías tienen muchas limitaciones (Huang *et al.*, 2009).

La alta presión de homogeneización se utiliza para preparar partículas de tamaño nanométrico en suspensión, conteniendo productos poco solubles en agua.

El principio de formación de nanosuspensiones son las fuerzas de cavitación creadas al pasar la válvula de homoge-

neización. El tamaño de la partícula de la nanosuspensión depende de la dureza de la sustancia, presión del proceso y del número de ciclos realizados.

La mayoría de las nanopartículas utilizadas tradicionalmente pertenecen al grupo de los coloides (por ejemplo: emulsiones, micelas, mono y bi-capas). Las primeras dispersiones fueron preparadas por Michael Faraday a mediados del siglo XVIII. Las partículas fueron atraídas las unas con las otras a través de las fuerzas de Van der Waals, que dieron estabilidad coloidal. En las partículas coloidales, la estabilización esteárica es debida a la absorción de polímeros y surfactantes en la superficie.

Las nanopartículas pueden ser, además, estabilizadas por el revestimiento de éstas con moléculas que pueden formar enlaces químicos.

Para aplicaciones en alimentos, debido a la gran área superficial de las nanopartículas por unidad de masa, se espera que sean biológicamente más activas que partículas de un tamaño superior con la misma composición química. Esta característica ofrece multitud de perspectivas para su aplicación en alimentos. Las nanopartículas pueden, por ejemplo, ser utilizadas como componentes bioactivos en alimentos funcionales.

Aparte de su valor nutritivo, los ingredientes alimentarios contribuyen proporcionando sabor y textura. Algunos ingredientes alimentarios (por ejemplo: vitaminas, minerales, ácido fólico, fitoquímicos y lípidos funcionales, bacterias probióticas, aminoácidos y proteínas) por supuesto tienen un rol fisiológico. Estos ingredientes, conocidos como in-

gredientes bioactivos, son utilizados en el desarrollo de alimentos funcionales.

Los componentes bioactivos que se pueden encontrar de manera natural en ciertos alimentos tienen beneficios fisiológicos y pueden ayudar a reducir el riesgo de ciertas enfermedades, incluyendo el cáncer. Reduciendo el tamaño de partícula, la nanotecnología puede contribuir a mejorar las propiedades de los componentes bioactivos, como sus propiedades de liberación, solubilización, prolongar su tiempo de residencia en el tracto gastrointestinal y mejorar su absorción a través de las células (Sozer y Kokini, 2008).

Los fármacos o componentes activos que no son solubles en el agua son un problema para la formulación de determinados productos. Los problemas más típicos asociados a esta insolubilidad son la baja bioviabilidad y/o una mala absorción (Muller *et al.*, 2001). Una amplia variedad de nanopartículas compuestas con un rango de materiales, incluyendo lípidos, polímeros y materiales inorgánicos, ha sido desarrollada, resultando en unos sistemas que varían en sus propiedades físico-químicas (Letchford y Burt, 2007) (figuras 4 y 5).

Ensamblajes nano y micro-estructurados incluyen emulsiones basadas en sistemas formados por ingredientes de calidad alimentaria, incluyendo biopolímeros alimentarios (proteínas, carbohidratos), grasas, surfactantes de bajo peso molecular y copolímeros (proteínas-carbohidratos conjugados) que han sido empleados para liberar un rango de ingredientes funcionales en los alimentos (figuras 6, 7 y 8).

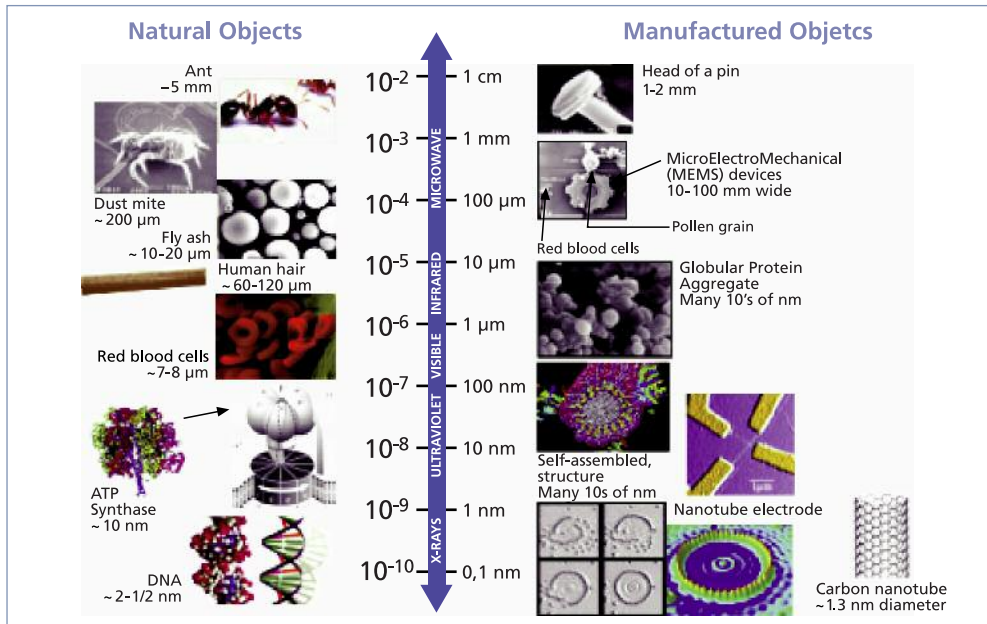


Figura 4. La escala de los objetos. Fuente: Weiss, IFT. 2007.

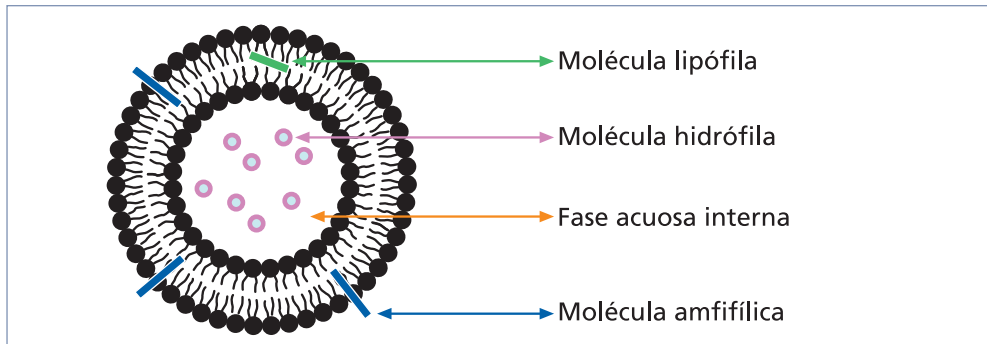


Figura 5. Estructura de un liposoma.

La habilidad de manipular los componentes alimentarios a escala nanométrica ha permitido a formuladores alimentarios y procesadores desarrollar ingredientes encapsulados para mejorar la calidad de los alimentos tradicionales y hacer frente a los desafíos en la incorporación de componentes bioactivos para mejorar la salud de los consumidores (Augustin y Hemar, 2009).

Hay un creciente interés en el desarrollo de alimentos nutracéuticos y funcionales diseñados para combatir enfermedades, como el cáncer, enfermedades del corazón, hipertensión, obesidad y diabetes.

Un buen número de componentes han sido identificados como potenciales benefactores para la salud cuando son consumidos de manera regular a concentra-

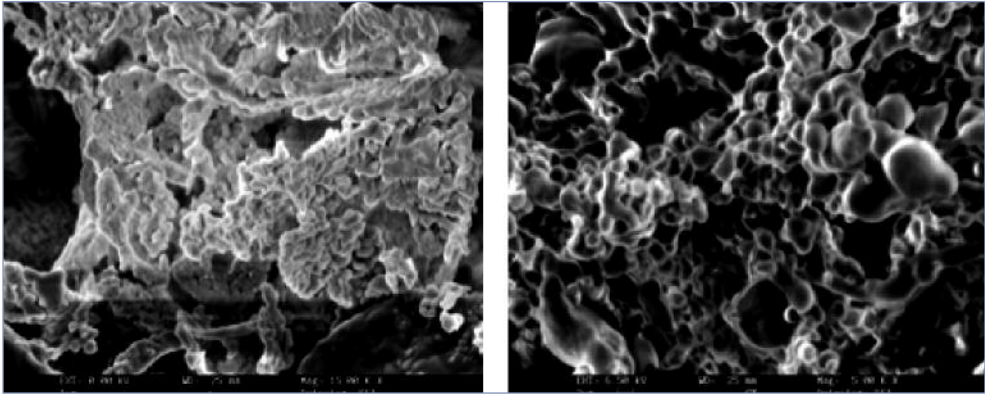


Figura 6. Liposomas deshidratados.

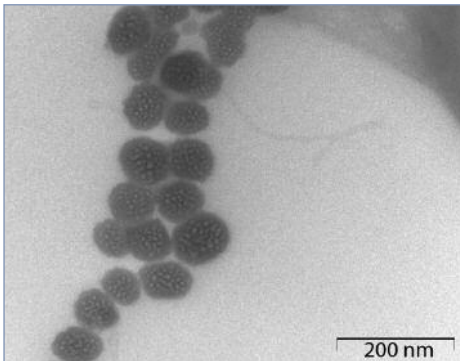


Figura 7. Nanocápsulas de caseína.

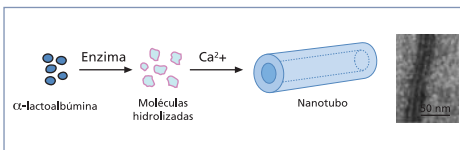


Figura 8. Nanotubos de α -lactoalbúmina.

ciones apropiadas, incluyendo el ácido graso ω -3, ácido linoleico conjugado, butirato, fitoesteroles, carotenoides, antioxidantes, coenzima Q y vitaminas A y D.

A menudo es beneficiosa la liberación de estos componentes bioactivos lipofílicos en medio acuoso porque incrementa la palatabilidad, desirabilidad y

bioactividad. Así, el componente bioactivo lipofílico puede ser incorporado en bebidas o alimentos que pueden ser consumidos de manera fácil en alimentos sólidos o líquidos. Sin embargo, a menudo hay una serie de desafíos técnicos que deben superarse, como la incorporación de un lípido bioactivo con éxito en un alimento de base acuosa.

Los componentes lipofílicos bioactivos vienen en una amplia variedad de formas moleculares, que dan lugar a diferencias en sus propiedades físico-químicas y fisiológicas, como estabilidad química, estado físico, solubilidad del solvente, reología, propiedades ópticas y biodisponibilidad (McClements, 2010).

Bibliografía recomendada

Augustin M, Hemar Y. Nano- and microstructured assemblies for encapsulation of food ingredients. *Chemical Society Reviews* 2009; 38:902-12.

Cruz N, Capellas M, Jaramillo DP, Trujillo A, J, Guamis B, Ferragut V. Soymilk treated by ultra high pressure homogenization: acid coagulation properties and characteristics of a soy-yogurt product. *Food Hydrocolloids* 2008; 23:490-5.

Diels A MJ, Wuytack EY, Michiels CW. Modelling inactivation of *Staphylococcus aureus* and *Yersinia enterocolitica* by high-pressure homogenisation at different temperatures. *Int J Food Microbiol* 2003; 87:55-62.

Huang Q, Given P, Qian M. Micro/Nano-encapsulation of Active Food Ingredients, American Chemical Society, Washington DC 2009; 314.

Letchford K, Burt H. A review of the formation and classification of amphiphilic block copolymer nanoparticulate structures: micelles, nanospheres, nanocapsules and polymerosomes. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 2007; 65:259-69.

McClements D. Design of Nano-Laminated Coatings to Control Bioavailability of Lipophilic Food Components. *Journal of Food Science* 2010; 75(1):30-42.

Middelberg APJ. Process-scale disruption of microorganisms. *Biotechnology Advances* 1995; 13:491-551.

Müller RH, Jacobs C, Kayser O. Nanosuspensions as particulate drug formulations in therapy Rationale for development and what we can expect for the future. *Advanced Drug Delivery Reviews* 2001; 47:3-19.

Popper L, Knorr D. Applications of high-pressure homogenization for food preservation. *Food Technol* 1990; 44:84-9.

Serra MA, Trujillo J, Pereda J, Guamis B, Ferragut V. Quantification of lipolysis and lipid oxidation during cold storage of yogurts produced from milk treated by ultra-high pressure homogenization. *Journal of Food Engineering* 2008; 89:99-104.

Sozer N, Kokini JL. Nanotechnology and its applications in the food sector. *Trends in Biotechnology* 2008; 27(2):82-9.

Thiebaud M, Dumay E, Picart L, Guiraud JP, Cheftel JC. High-pressure homogenization of raw bovine milk. Effects on fat globule size distribution and microbial inactivation. *Int Dairy J* 2003; 13:427-39.

CO₂ a presión, más que una alternativa de bajo impacto ambiental a los disolventes orgánicos

D. Joaquim Torres Sanglas

Resumen

El procesamiento de alimentos o fármacos con disolventes orgánicos presenta un creciente problema de seguridad, higiene y medioambiente, problemas que representan un encarecimiento gradual del proceso. El CO₂ a presión y temperaturas moderadas muestra unas propiedades muy parecidas a estos disolventes y es capaz de desarrollar los mismos procesos con mayor seguridad y menor impacto ambiental. El descafeinado del té o café, el desengrasado de cacao o pieles, el lavado en seco de ropa o equipos electrónicos son ejemplos de aplicaciones industriales del CO₂ en condiciones supercríticas. Pero su potencial aplicación es mayor que una alternativa a la extracción por disolventes, el CO₂ es capaz de micronizar y encapsular sustancias, desactivar microorganismos, reducir las temperaturas de procesamiento de plásticos, producir microespumas de apariencia rígida y sólida y sintetizar materiales con propiedades únicas como los aerogeles. En este capítulo se presentan las aplicaciones más interesantes como tecnología transversal en las industrias alimentaria, farmacéutica y cosmética.

Introducción a los fluidos supercríticos

Una de las tecnologías emergentes en los últimos 15 años para el tratamiento

de alimentos, productos cosméticos y farmacéuticos son los fluidos supercríticos. En sus inicios, ésta se postulaba solamente como una alternativa a los disolventes orgánicos, pero poco a poco sus aplicaciones se han expandido a multitud de nuevos campos: micronización, medio de reacción o polimerización, síntesis de nuevos materiales y procesamiento de plásticos, entre otros.

Un fluido supercrítico (SCF) es cualquier sustancia que se encuentra en unas condiciones de presión y temperatura superiores a las de su punto crítico (T_c y P_c), y pueden ser tanto el agua, la acetona o el etanol como el dióxido de carbono, el propano, el nitrógeno o cualquier freón. El elemento diferencial entre un líquido, un gas y un fluido supercrítico es la presión y la temperatura a la que se somete la sustancia. En la figura 1 se presenta un típico diagrama de fases, en él se pueden observar los distintos estados de la materia: sólido, líquido y gas, así como las fronteras entre estos estados (las líneas de equilibrio, por ejemplo, sólido-gas o sublimación). Todas estas líneas de equilibrio tienden a ocupar todo el diagrama menos una: el equilibrio líquido-gas; éste termina en una presión y temperatura que llamamos el punto crítico. Por encima de estas condiciones, obtenemos una mezcla homogénea del

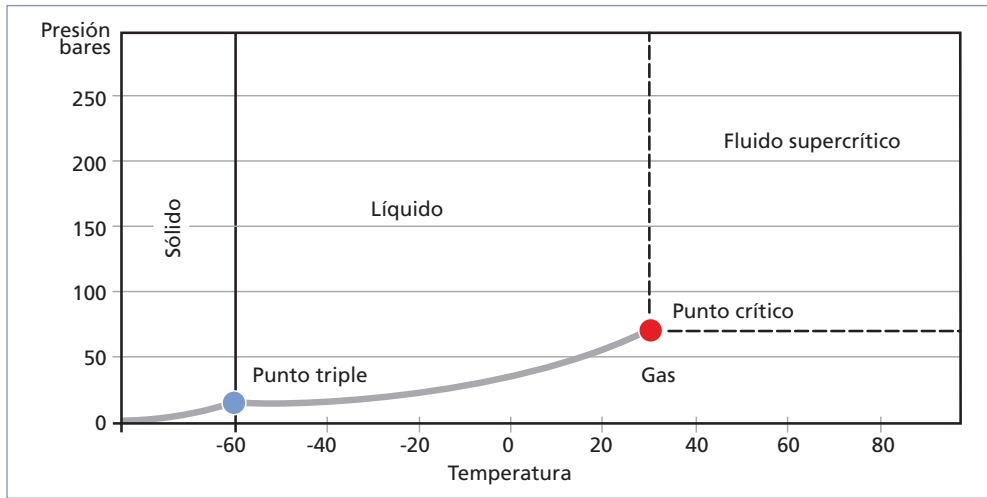


Figura 1. Diagrama de fases del CO_2 , donde se puede observar el punto crítico y la zona de presión-temperatura de comportamiento supercrítico. Imagen cedida por Matgas 2000 IAE.

estado líquido y gaseoso, con unas propiedades intermedias: densidad similar a un líquido, viscosidad y difusividad similares a un gas. En otras palabras, una combinación perfecta de la capacidad de disolución con una baja resistencia a la transferencia de materia. Y ahí radica el interés de esta tecnología.

Entre los distintos fluidos supercríticos, destacan por las aplicaciones industriales desarrolladas y aplicadas: el dióxido de carbono, el agua y el propano. Todos ellos presentan propiedades sorprendentes en condiciones supercríticas, así el agua se comporta como un oxidante altamente corrosivo, capaz de destruir los aceros más resistentes y aplicado en la oxidación de sustancias orgánicas refractarias. El CO_2 y el propano son capaces de disolver sustancias orgánicas, como productos naturales, aceites, grasas, medicamentos y la gran mayoría de compuestos no o poco polares (ver figura 2). Aunque el propano presenta



Figura 2. Extracción del pigmento de la caléndula. De izquierda a derecha, harina de caléndula previo y posterior al tratamiento con SCCO_2 y pigmento extraído. Imagen cedida por Matgas 2000 IAE.

unas prestaciones mayores, el dióxido de carbono es el fluido más aplicado e investigado con gran diferencia, su seguridad –no es inflamable ni tóxico–, su facilidad de uso, su baja reactividad y un coste asequible, lo convierten en una alternativa muy viable a los disolventes orgánicos.

El dióxido de carbono no solamente destaca por la capacidad de disolver sustancias, sino por la facilidad de controlar y ajustar esta solubilidad a través de la presión y la temperatura. Como se puede ver en el diagrama de solubilidades

de la figura 3, la solubilidad aumenta con la presión y puede aumentar o disminuir con la temperatura. La influencia contradictoria de la temperatura se justifica por la acción combinada de dos factores: la densidad del fluido supercrítico y la presión de vapor del soluto. Un aumento de la temperatura provoca una disminución de la densidad que reduce la solubilidad, pero también un incremento de la presión de vapor del soluto que la aumenta. Otra propiedad interesante del CO₂ a presión es la reducción de la temperatura de transición vítrea (T_g) y de fusión (T_m) de las sustancias saturadas con este gas; en otras palabras, se puede aplicar como plastificante o fundente temporal. Temporal porque a presión y temperatura ambientales, el CO₂ se desprende y el material vuelve a recu-

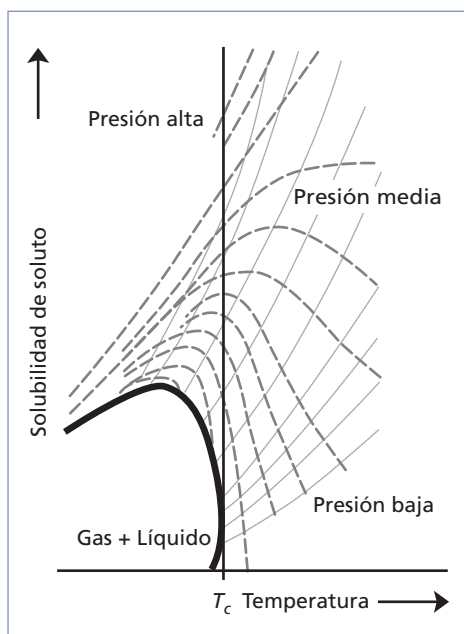


Figura 3. Diagrama típico de la solubilidad de un soluto en CO₂ en función de la presión y la temperatura (7).

perar sus propiedades originales. Todas estas propiedades permiten aplicar el CO₂ a multitud de aplicaciones; en la tabla 1 se presentan las más importantes.

Tabla 1. Operaciones unitarias o procesos donde el CO₂ en condiciones supercríticas ofrece un campo de aplicación o se aplica actualmente.

Extracción de productos naturales (pigmentos, aceites, grasas, principios activos...).
Separación o fraccionamiento de mezclas.
Micronización, cristalización u obtención de partículas.
Encapsulación o recubrimiento.
Impregnación en matrices orgánicas.
Procesamiento de plásticos.
Medio de reacción (hidrogenación, oxidación o polimerización).
Desactivación de bacterias, hongos y esporas.
Síntesis de nuevos materiales con propiedades únicas (aerogeles).

Extracción supercrítica

Es la aplicación más importante y con mayor experiencia industrial de todas las aplicaciones del CO₂ supercrítico. Es similar a cualquier extracción convencional donde el disolvente líquido a presión atmosférica es sustituido por el CO₂ a presión, requiriendo equipos capaces de trabajar por encima de los 100 bares (normalmente entre 250 y 500 bares). En la figura 4 se presenta un típico diagrama de flujo de una instalación de investigación; el CO₂ entra en el extractor por la parte inferior y, en contacto con la matriz sólida o líquida, disuelve el soluto presente en la matriz. Una vez disuelto el soluto, la solución supercrítica

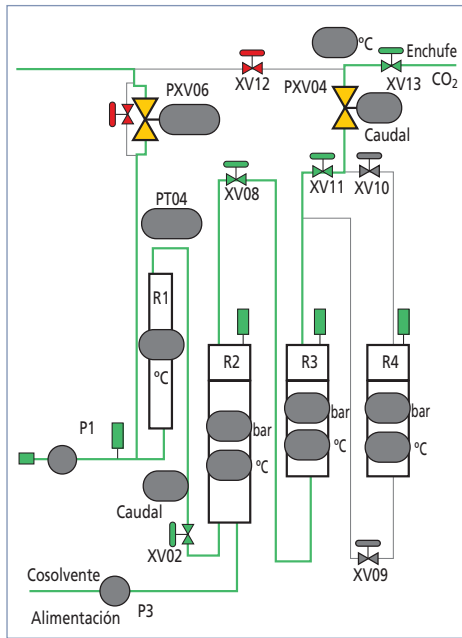


Figura 4. Típico diagrama de flujo de una instalación de investigación de extracción supercrítica, formada por un extractor y dos separadores sin recuperación del CO₂.

entra en la zona de los separadores, donde el soluto es recuperado por precipitación al descomprimir y/o enfriar el CO₂. Esta recuperación se puede realizar en una o varias etapas, permitiendo el fraccionamiento del extracto en distintos componentes. Para reducir los costes, el CO₂ es recuperado después de las etapas de separación y realimentado al extractor, formando un anillo de recirculación. En esta configuración, el consumo de CO₂ queda limitado al remanente en el extractor y los separadores durante su descarga.

La extracción está limitada por dos mecanismos: solubilidad del extracto en el dióxido de carbono y la transferencia de materia del extracto entre la matriz y el disolvente. Estos mecanismos dibujan

unas curvas de extracción típicas donde destacan dos zonas: una lineal, donde la solubilidad o saturación del extracto es la etapa limitante más importante, y otra asintótica, definida por la transferencia del soluto entre las dos fases, limitada por la difusividad del CO₂ y del soluto en la matriz del refinado (ver figura 5). En la etapa controlada por la solubilidad, la densidad y el caudal de CO₂, así como el tipo y concentración de cosolvente, son los parámetros más importantes de la extracción; por otro lado, el tamaño y el tiempo de contacto o residencia entre el refinado y el fluido supercrítico definen la extracción en la etapa controlada por transferencia de masa (11).

La etapa de separación del extracto del CO₂ es una de las partes más críticas para la optimización del coste energético y económico, que frecuentemente no se le da la importancia suficiente que debería. El procedimiento tradicional de expandir el fluido supercrítico y recoger el precipitado es simple y eficiente, pero requiere recomprimir y recalentar el fluido para su recirculación al extractor. El coste energético de esta expansión depende

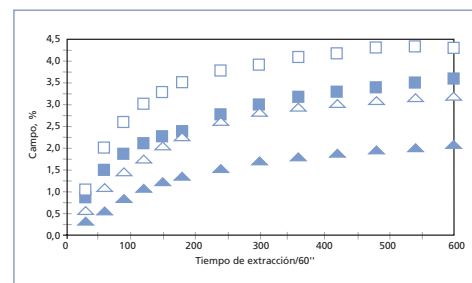


Figura 5. Curvas típicas de extracción a 40 °C y distintas presiones (de abajo a arriba 100, 120, 160 y 200) (10).

del salto de presiones requerido, suele ser alto, y valores de expansión superiores a los 100 bares no son raros para la recuperación de extractos sólidos. Alternativas eficientes energéticamente son la absorción y adsorción del extracto en agua o carbón activo, que permiten recuperar el extracto sin pérdida de presión, pero implican añadir una tercera etapa para la separación del extracto del líquido o sólido adsorbente. La separación industrial de la cafeína del CO₂ se realiza por absorción en agua y la solución acuosa obtenida se concentra por ósmosis inversa (1). Estas técnicas requieren una alta especificidad y es difícil encontrar sustancias como la cafeína, que sean lo suficientemente apolares para ser disueltas en CO₂ y muestren la suficiente polaridad para ser disueltas en agua. Una solución universal y a un coste medio es la separación por membranas, normalmente por ultra o nanofiltración, que permite realizar la recuperación del extracto con una pérdida de carga entre 10 y 40 bares (12). La cromatografía supercrítica preparativa es una técnica muy potente para la realización de separaciones especiales, como enantiómeros o purificación de fármacos. Basada en una fase estacionaria convencional y una móvil formada por el fluido supercrítico. Aunque es un proceso discontinuo, existen propuestas de instalaciones con seis u ocho columnas cromatográficas en paralelo que permiten realizar separaciones en continuo (2).

Una configuración muy interesante para la extracción o fraccionamiento de sustancias líquidas es la extracción en una columna de intercambio líquido-líquido en continuo. En la figura 6 se observa el

gran parecido de una columna de extracción supercrítica con una columna de extracción líquida convencional o de destilación en una columna de relleno. De hecho se utilizan las mismas herramientas de diseño: el número de etapas de equilibrio (NTU) y la altura de cada etapa de equilibrio (HTU), así como los métodos de McCabe-Thiele o Ponchon-Savarit para la determinación del número de etapas de equilibrio (3). Permite la separación de mezclas complejas, como el fraccionamiento de aceites vegetales o de pescado y la eliminación del alcohol de bebidas alcohólicas sin afectar al aroma. Normalmente, el líquido a procesar se alimenta a la columna en la parte media y en contacto con el CO₂ se fracciona en dos corrientes: enriqueci-

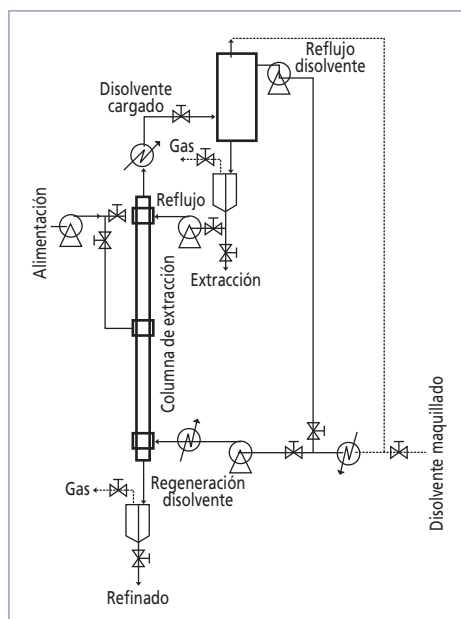


Figura 6. Esquema típico de un equipo de extracción líquido-líquido, extracción que permite la separación del alcohol de cervezas o licores sin pérdida de gusto o aroma (7).

miento y agotamiento. La corriente de enriquecimiento se dirige hacia la parte superior donde el extracto es separado del fluido supercrítico, el CO₂ supercrítico es inyectado otra vez a la columna, formando el reflujo. En contraposición, la corriente de agotamiento se dirige hacia la parte inferior, donde se elimina el refinado y el fluido recuperado se inyecta otra vez a la columna (7).

La extracción supercrítica permite procesar alimentos y medicamentos de una manera eficiente, evitando el contacto con sustancias tóxicas y resuelven el problema de los residuos tóxicos en el producto, la toxicidad en los puestos de trabajo y la gestión de los residuos tóxicos. Se aplica industrialmente en la extracción de la cafeína del té o del café, del lúpulo para producir cerveza, de pesticidas en cereales, de productos naturales como la resina de pimentón o aceites esenciales, para desengrasar cacao, pieles o piezas metálicas, limpieza en seco de ropa y equipos electrónicos, eliminación de TCA del corcho o residuos de disolventes.

Cristalización/micronización

Como en cualquier otro disolvente, el CO₂ supercrítico permite procesar productos químicos por recristalización o precipitación, obteniendo partículas de tamaño y forma controlados. Ofrece como gran ventaja un proceso más simple con unas prestaciones superiores: permite obtener en una sola etapa partículas de tamaños menores a 100 nm con una distribución de tamaños muy interesante, sin un exceso de partículas finas, sin tensiones térmicas y controlando la

forma de una sustancia polimórfica (4). Estas prestaciones superiores se justifican por un mecanismo de precipitación distinto a los procesos convencionales. En éstos la reducción de la solubilidad se realiza por cambios térmicos y están limitados por la transferencia térmica del disolvente. En la micronización supercrítica, la reducción de solubilidad se consigue por cambios de presión, cambios que se transmiten a velocidades del sonido. Consiguiendo unas condiciones muy homogéneas que permiten obtener una gran cantidad de núcleos y un bajo crecimiento de éstos (9), en consecuencia unas partículas uniformes y pequeñas. Otra ventaja adicional es el gran control de la solubilidad que se consigue con los fluidos supercríticos, control que permite obtener fácilmente sobresaturaciones muy superiores a los disolventes convencionales y condiciones de operación donde la nucleación es el principal mecanismo de la cristalización.

En la micronización convencional, la obtención de partículas inferiores a una micra implica la combinación de diversas etapas: cristalización, sembrado de cristales, secado, criba y molienda. La micronización supercrítica permite simplificar este proceso a una única etapa de cristalización donde se añaden hasta tres sustancias: el producto a micronizar, el fluido supercrítico y, eventualmente, un disolvente (9). El orden como se añaden estas sustancias permite definir multitud de técnicas como RESS, GAS, ASES, SAS, PGSS y DELOS, técnicas que se agrupan en tres clases: precipitación por expansión rápida, por antisolvencia y por soluciones saturadas de CO₂ supercrítico (ver figura 7) (4).

Los procesos basados en la expansión rápida consisten en la disolución de la sustancia a micronizar en CO₂ supercrítico y su posterior precipitación por reducción brusca de la presión. El ajuste de la presión y la temperatura en el extractor y en el recipiente de precipitación permiten controlar el tamaño y la forma de las partículas. Este tipo de micronización ofrece la ventaja de una gran simplicidad y evita completamente el contacto con disolventes orgánicos, pero padece de un escalado difícil y un rango estrecho de sustancias con una solubilidad suficiente para justificar económicamente el proceso.

Un antisolvente es un líquido que se añade a una solución para reducir la solubilidad del soluto y forzar su precipi-

tado. En la precipitación supercrítica por antisolventia, el CO₂ supercrítico se añade a una solución orgánica, reduciendo la densidad del disolvente final (formado por la mezcla del CO₂ y el disolvente original) y la solubilidad del soluto. El tipo de solución original y la manera como se establece el contacto entre ésta y el dióxido de carbono definen distintas técnicas o procedimientos. En la precipitación GAS, la solución a procesar se introduce inicialmente al recipiente a presión y lentamente se añade el fluido supercrítico. La disolución del fluido supercrítico en el disolvente original reduce la densidad y la capacidad de disolución, hasta que se obtiene el precipitado deseado. En la precipitación SAS o ASES, el contacto es a la inversa: en un recipiente a presión lleno de CO₂ se pulveriza la solución or-

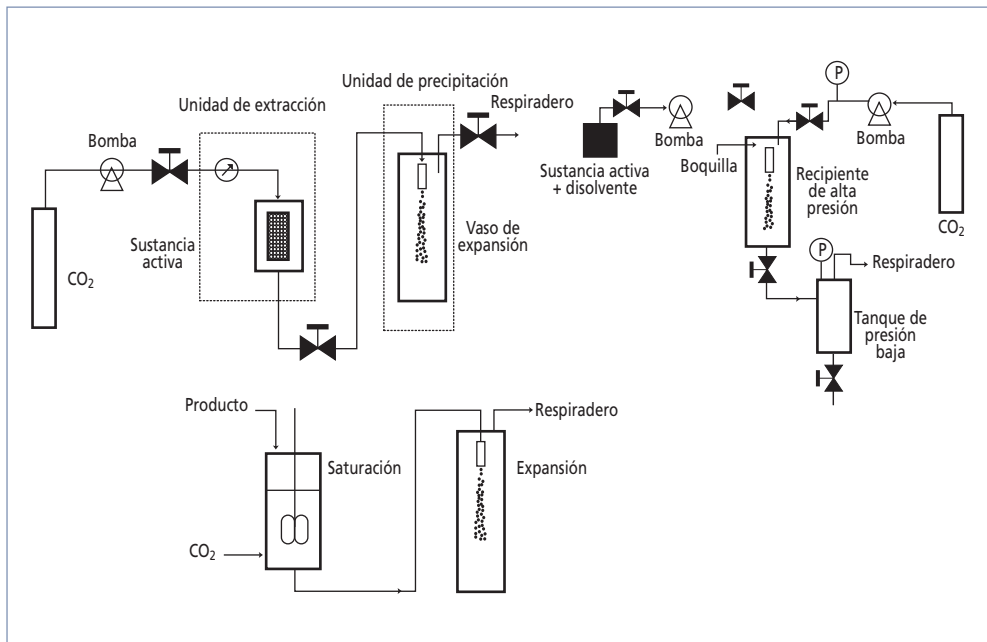


Figura 7. Diagramas simplificados de los tres grandes tipos de micronización con CO₂ supercrítico: precipitación por expansión del CO₂, por antisolventia y por soluciones saturadas (de izquierda a derecha) (8).

gánica, obteniéndose una dispersión de pequeñas gotas de disolución en un mar de CO_2 , de esta manera el disolvente orgánico se disuelve fácilmente en el CO_2 , obteniéndose un precipitado muy fino (figura 8). El proceso se realiza en semi-continuo, alimentando constantemente el CO_2 y la disolución orgánica, extrayendo la mezcla disolvente/ CO_2 y recogiendo el precipitado en un filtro. Los requisitos para su aplicación son dos: un soluto insoluble y un disolvente miscible en CO_2 supercrítico; siendo el disolvente capaz de disolver el soluto, requisitos fáciles de cumplir en multitud de sustancias. Presenta el inconveniente de que no evita el contacto con disolventes orgánicos y su residuo en el precipitado requiere ser controlado.

La tercera clase consiste en la disolución del CO_2 en una sustancia pura, una solución o una suspensión y su posterior expansión para obtener un precipitado muy fino. El principal mecanismo de cristalización es el inmenso frío localizado en una zona muy pequeña de la

válvula de expansión, frío generado por la gasificación del CO_2 disuelto y capaz de reducir la temperatura de la solución hasta $-40\text{ }^\circ\text{C}$. El CO_2 en fase gaseosa se convierte en un buen medio para dispersar las partículas y evitar el taponamiento de la válvula de expansión. Destacan dos técnicas con distintas variaciones: PGSS, aplicada principalmente para la micronización de plásticos, y DELOS, aplicada en la micronización de sustancias disueltas en disolventes orgánicos. Por último, destacar otros tipos de técnicas que permiten la obtención de partículas insolubles en CO_2 como materiales cerámicos o metálicos. Éstas consisten en disolver un precursor del material en CO_2 y por descomposición térmica obtener un precipitado.

Todas estas clases de micronización permiten el encapsulamiento de principios activos, en forma de microcápsula o microesferas (4, 8). Una microcápsula presenta una morfología en la que el principio activo forma un núcleo esférico envuelto perfectamente por el recubri-

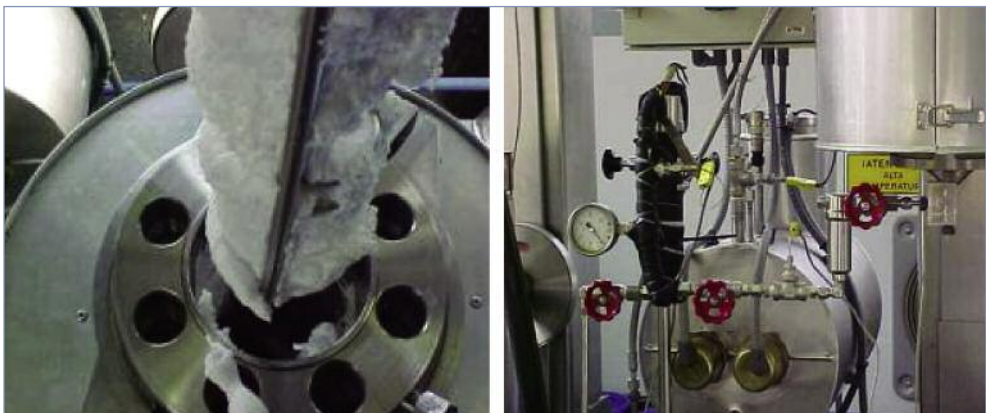


Figura 8. Precipitado obtenido por ASES, observándose una aglomeración de un precipitado muy fino (derecha). Montaje de laboratorio para la realización de una precipitación por ASES, se observa el reactor, la válvula de expansión y el filtro (izquierda). Imágenes cedidas por Matgas 2000 IAE.

miento. En contraposición, una microesfera se caracteriza por una distribución heterogénea y caótica del principio activo y el recubrimiento, distribución que se mantiene incluso en su superficie. Las microesferas se obtienen normalmente por precipitación simultánea de los dos componentes partiendo de la mezcla de las dos sustancias, en disolución o sólidas. La obtención de microcápsulas requiere una precipitación separada del recubrimiento y la sustancia a encapsular o la precipitación del recubrimiento sobre partículas preformadas. Una posibilidad sería la precipitación del recubrimiento por RESS o expansión rápida sobre un lecho fluidizado de la sustancia a recubrir; otra opción es la precipitación por antisolvencia de dos soluciones distintas (recubrimiento y principio activo) inyectadas simultáneamente en una boquilla coaxial. Estas boquillas coaxiales se caracterizan por disponer de tres canales concéntricos: en el canal interior se inyecta el CO₂, en el intermedio la sustancia a encapsular y en el exterior el recubrimiento; en esta configuración, el CO₂ supercrítico primero fuerza la precipitación del principio activo y posteriormente la del recubrimiento (8, 9).

Impregnación

La encapsulación de sustancias es una técnica muy útil para poder trabajar con sustancias sensibles al medio, al quedar protegidas por el recubrimiento hasta alcanzar el objetivo, o diseñar sistemas de liberación controlada. Estos últimos resultan muy interesantes para el diseño de nuevos medicamentos (*Drug Delivering System*) o plásticos para el envasado inteligente de alimentos. Por ejemplo, una

sustancia antioxidante o antibacteriana queda encapsulada dentro del plástico que forma el envase del alimento y se libera lentamente para protegerlo. Una técnica alternativa para su síntesis es la impregnación supercrítica, ya que permite encapsular el principio activo sin alterar el recubrimiento. Como en la impregnación convencional, el fluido supercrítico actúa como el medio o transporte para introducir el principio activo hasta el interior del material, ya sea poroso o sólido. En la impregnación de plásticos, el CO₂ presenta la ventaja de ser capaz de hinchar un plástico amorfo mientras esté disuelto en su interior, reduciendo su densidad y potenciando la difusión de las sustancias disueltas en él. Esta propiedad permite tanto introducir sustancias como extraerlas, por ejemplo, eliminando residuos de monómeros o dímeros del plástico.

La impregnación supercrítica consiste en dos recipientes a presión, el primero contiene el principio activo a encapsular, por ejemplo, el compuesto antioxidante o antibacteriano, y el segundo la sustancia a impregnar, como el plástico. El CO₂ supercrítico entra en el primer recipiente, donde disuelve la sustancia activa y lo transporta hasta el segundo recipiente, donde se encuentra la matriz a impregnar. La impregnación se puede producir por precipitación del soluto contenido en la solución supercrítica que rellenaba los poros de la matriz, por adsorción del soluto en los centros activos o atrapamiento del soluto en el interior sólido de la matriz. Este último mecanismo se produce cuando el fluido supercrítico transporta sus solutos mientras se difunde en la matriz, pero es incapaz de sacarlos durante la despresuri-

zación y van precipitando en el interior de la matriz (4).

No es extraño conseguir distintas cargas de impregnación de un mismo soluto en diferentes materiales para una misma concentración en CO₂. En estos casos, se puede discutir si estas diferentes cargas son debidas a la interacción fluido supercrítico-matriz o soluto-matriz. La primera equivaldría a diferentes contenidos de CO₂ supercrítico disuelto en la matriz y en consecuencia un contenido mayor de soluto, mientras que la segunda sería debido a un coeficiente de reparto del soluto entre la solución supercrítica y la matriz que favoreciese su acumulación en el interior de la matriz.

Desactivación de microorganismos: esterilización/pasteurización

Aunque pudiera extrañar, el CO₂ supercrítico permite la desactivación de microorganismos como bacterias, hongos o esporas, siendo capaz de pasteurizar o incluso esterilizar alimentos, preparados fármacos o cosméticos y dispositivos médicos. La operación con fluidos supercríticos implica trabajar con sistemas a presión y es bien conocido el efecto de la presión para la desactivación de microorganismos. Pero la interacción del CO₂ con los microorganismos permite la desactivación a presiones inferiores a las utilizadas en el procesado por altas presiones hidrostáticas (HPP). El CO₂ se difunde y se acumula en el interior de la célula del microorganismo, reduciendo el pH del líquido celular, desactivando enzimas y/o eliminando parte de su contenido vital por extracción supercrítica.

Estas interacciones, junto con la capacidad de romper la pared celular en una despresurización rápida, pueden conducir al microorganismo a su desactivación (5, 6).

La desactivación de bacterias es un proceso relativamente fácil comparado a la desactivación de esporas, siendo las bacterias gramnegativas más sensibles al CO₂ que las grampositivas. Esta diferencia de comportamiento es debido al diferente tipo de pared celular de las bacterias, en las gramnegativas las paredes son más débiles y su ruptura es más fácil durante la despresurización (6). La mayor resistencia de las esporas requiere la utilización de condiciones de presión y temperatura mayores, además de un cosolvente como el agua oxigenada, ácido acético, etanol o lipzina; condiciones de trabajo viables únicamente en dispositivos médicos (13). Los resultados de la desactivación dependen fuertemente del microorganismo estudiado, obteniéndose reducciones del número de microorganismos del orden de entre 5 y 8 unidades logarítmicas, como se observa en la figura 9.

Implantación tecnológica en España

A pesar de las numerosas ventajas que aporta la tecnología de fluidos supercríticos respecto a los disolventes orgánicos, ésta no disfruta de una gran implementación en el mundo industrial como se esperaría, destacando menos de 40 instalaciones con recipientes de volumen superior a 100 litros en Europa hasta 2005 (2). En España, se conocen unas cuatro instalaciones, dos para la

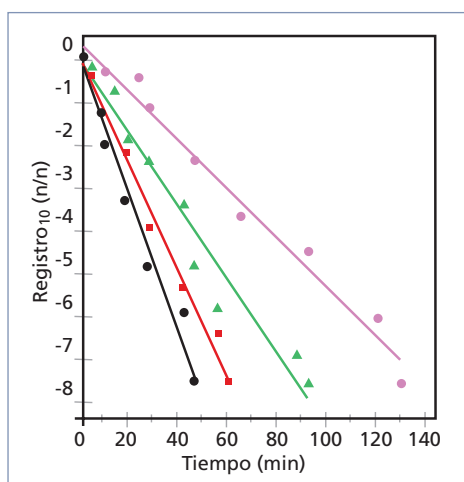


Figura 9. Ejemplo de la mortandad del CO₂ supercrítico en diversos microorganismos (5).

extracción del pimentón, otra para la eliminación de TCA del corcho (corchos de Mérida perteneciente al grupo Oeneo, <http://www.oeneo-bouchage.com>) y otra polivalente y versátil para la realización de extractos para terceras empresas (<http://www.aplitex.com>). Pocas instalaciones para una gran capacidad investigadora, existen más de 40 grupos de investigación dedicados a la investigación de fluidos supercríticos, y define las dificultades de esta tecnología para cruzar la barrera entre el mundo científico y el industrial.

En una primera aproximación, parecería que las presiones elevadas que requieren los fluidos supercríticos suponen un sobrecoste que impide el uso industrial, pero existen aplicaciones industriales que emplean presiones más elevadas, por ejemplo, la pasteurización por presión (HPP) opera a una presión diez veces superior. Se han publicado diversos estudios para entender la resistencia del mercado a aplicar esta tecnología, enfocados

todos a estimar y analizar sus costes. En ellos, se detecta un peso muy importante de la amortización de equipos y de personal, sumando entre los dos más del 60% de los costes o el 75% sin contar impuestos (2). Éstos reflejan una realidad basada en equipos de alto coste y baja producción orientados a productos de alto valor añadido. Así no es de extrañar que un aumento de la capacidad de las instalaciones disminuya muy significativamente el coste total del producto. En la figura 10 se muestra cómo una producción por lotes de 1.000 toneladas/año presenta un coste de 5 €/kg, coste que se reduce a 0,6 €/kg para producciones de 10.000 toneladas/año. El procesado de líquidos que permitan un funcionamiento en continuo reducen el coste hasta valores de 0,6 €/kg para producciones de 1.000 toneladas/año (2).

En definitiva, como cualquier tecnología alternativa a un proceso convencional bien establecido y con fuerte impacto ambiental, la economía de escala acaba siendo el principal factor que impide o retarda su aplicación industrial. Gracias a su larga tradición, el procesamiento basado en disolventes orgánicos se encuentra muy optimizado económicamente en todas sus etapas, ofreciendo solamente una brecha en la gestión medioambiental de sus residuos y en los aspectos higiénicos tanto de trabajo como de consumo. La tecnología de fluidos supercríticos podría cubrir fácilmente esta brecha, pero requiere volúmenes de producción elevados para hacerlo a un coste competitivo. Estos volúmenes requieren una considerable inversión inicial que entrañan un riesgo importante, difícil de asumir en una tecnología con

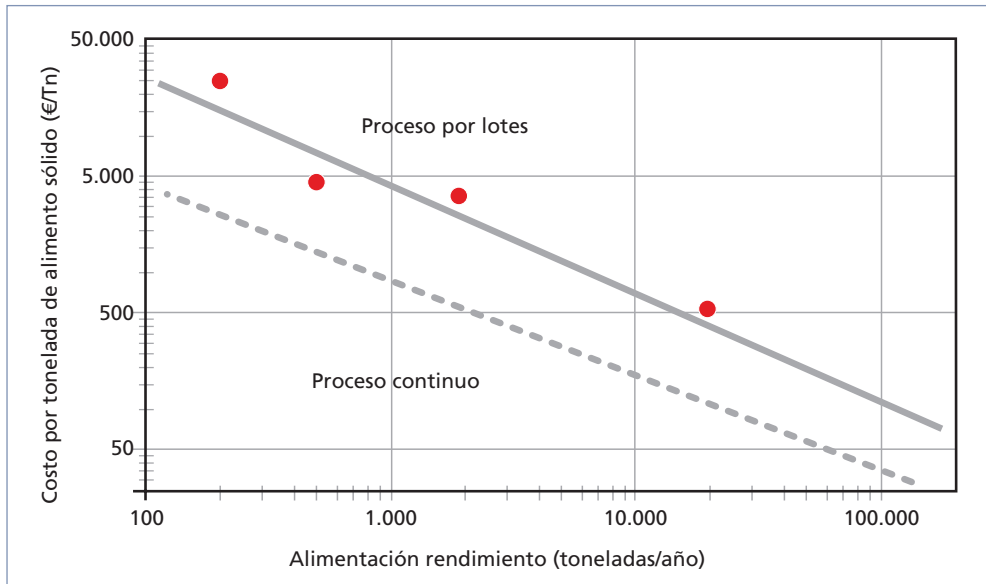


Figura 10. Variación del coste de procesamiento con fluidos supercríticos en función de la producción anual (2).

poca experiencia industrial. Pero existen experiencias de éxito, instalaciones que en pocos años han duplicado su capacidad productiva y disfrutan de una situación competitiva inmejorable: ser el único o de los pocos capaces de realizar el proceso a escala industrial.

Agradecimientos

El autor agradece el soporte financiero recibido desde el CDTI, Ministerio de Ciencia e Innovación del gobierno español, Programa Ingenio 2010, bajo el proyecto CENIT SOST-CO2 (CEN-2008-1027).

Bibliografía

1. Beckman E. Supercritical and near-critical CO₂ in green chemical synthesis and processing. *J of Supercritical Fluids* 2003; 00:1-77.
2. Brunner G. Supercritical fluids: technology and application to food processing. *J of Food Engineering* 2005; 67:21-33.
3. Brunner G. Counter-current separations. *J of Supercritical Fluids* 2009; 57:574-82.
4. Cocero MJ, Martín MA, Mattea F, Varona F. Encapsulation and co-precipitation processes with supercritical fluids: Fundamentals and applications. *J of Supercritical Fluids* 2009; 47:546-55.
5. García-González L, Geeraerd AH, Spilimbergo S, et al. High pressure carbon dioxide inactivation of microorganisms in foods: The past, the present and the future. *International J of Food Microbiology* 2007; 117:1-28.
6. Gasperi F, Aprea E, Biasioli F, et al. Effects of supercritical CO₂ and N₂O pasteurisation on the quality of fresh apple juice. *Food Chemistry* 2009; 115:129-36.
7. Hurtado-Benavides AM, Señorans FJ, Ibáñez E, Reglero, G. Countercurrent packed column supercritical CO₂ extraction of olive oil. Mass transfer evaluation. *J of Supercritical Fluids* 2004; 28:29-35.
8. Jung J, Perrut M. Particle design using supercritical fluids: Literature and patent survey. *J of Supercritical Fluids* 2001; 20: 179-219.

9. Pasquali I, Bettini R. Are pharmaceuticals really going supercritical? *International J of Pharmaceutics* 2008; 364:176-87.
10. Povh NP, Marques M, Meireles A. Supercritical CO₂ extraction of essential oil and oleoresin from chamomile. *J of Supercritical Fluids* 2001; 21:245-56.
11. Reverchon E. Supercritical fluid extraction and fractionation of essential oils and related products. *J of Supercritical Fluids* 1997; 10:1-37.
12. Vieira LA, Bittencourt C, Cunha JC, et al. Performance of reverse osmosis membranes in the separation of supercritical CO₂ and essential oils. *J of Membrane Science* 2004; 237:71-6.
13. Zhang J, Dalal N, Matthews MA, Waller, LN, et al. Supercritical carbon dioxide and hydrogen peroxide cause mild changes in spore structures associated with high killing rate of *Bacillus anthracis*. *J of Microbiological Methods* 2007; 70:442-51.

Nuevos avances en la tecnología de microondas para la industria alimentaria

D. Josep M.^a Darne Monar

Introducción

Origen y desarrollo histórico de la energía electromagnética

La energía electromagnética, popularmente conocida como microondas, fue descubierta en el año 1861 cuando Maxwell desarrolló su teoría de ondas electromagnéticas. La teoría se basó en los trabajos previos de Ampère, Faraday y Gauss, y permitió deducir la existencia de unas ondas, formadas por campos eléctricos y magnéticos variables.

La energía electromagnética está formada por ondas que cubren la región del espectro comprendida aproximadamente entre frecuencias de 10^5 y 10^{12} Hz, que corresponden a longitudes de onda entre algunos kilómetros y 0,1 mm. La ingeniería de la energía electromagnética es pues aquella rama de la ingeniería eléctrica que trata sobre la generación, transmisión y proceso de dichas ondas.

Resulta difícil establecer un punto de partida de desarrollo de esta rama. En 1888, Hertz diseñó un experimento para verificar la teoría de Maxwell y demostrar la existencia de las ondas electromagnéticas.

Su experimento consistía en conectar un generador de alta frecuencia a un sistema (antena emisora) formado por dos esferas separadas una cierta distancia.

En el otro lado de la mesa, una espira (antena receptora) tenía una ligera separación en el punto de unión de dicha espira.

Haciendo saltar chispas entre los cables de la antena emisora, se reproducían entre los dos extremos de la antena receptora.

A partir de esta demostración, los acontecimientos se precipitan rápidamente. Aparecen los primeros trabajos sobre ondas guiadas y se desarrolla su teoría. La posibilidad de conducir ondas en el interior de tubos huecos (guías de onda) fue sugerida vagamente en la última década del siglo XIX y primera del XX, por físicos tales como J.J. Thompson y Lord Rayleigh, siguiendo durante la década de 1910 a 1920 ciertos trabajos experimentales a cargo de los profesores Zahn y Schriever de la Universidad de Kiel.

Fue en la tercera década de este siglo, cuando la historia de las guías de onda cambió de signo. Durante los años 1933 y 1934 se registraron varias patentes comerciales y la teoría matemática de la propagación de ondas guiadas adquirió solidez con los trabajos de Schelkunoff y Southworth.

Fue también en esta década cuando comenzaron las investigaciones y se desarrollaron algunos prototipos de los primeros osciladores y amplificadores de energía electromagnética, tales como el

magnetron y el klystron, éste último desarrollado por los hermanos Varian.

El comienzo de la segunda guerra mundial marcó un paso decisivo en el desarrollo de las técnicas de energía electromagnética. Este desarrollo vino impulsado por la necesidad de conseguir radares con gran capacidad de resolución para detectar barcos y aviones enemigos. Tanto en los EE.UU. como en Canadá y el Reino Unido, gran cantidad de físicos e ingenieros trabajaron en el desarrollo de circuitos, antenas, tubos osciladores y amplificadores. Durante muchos años todas estas investigaciones fueron material reservado. Poco después de terminada la guerra, todos los trabajos anteriores se fueron publicando, siendo el trabajo más notable el llevado a cabo por el MIT (Massachusetts Institute of Technology) con la publicación de los 28 volúmenes de la *Radiation Laboratory Series*. Particularmente interesantes son los volúmenes 8 y 11 donde se sientan las bases de la teoría de circuitos y las técnicas de medida de la energía electromagnética. Fue también en el esfuerzo de la guerra en el que se impulsó la construcción definitiva de magnetrones y klystrones en formas que difieren poco de los empleados actualmente.

Hasta aquí el desarrollo de la energía electromagnética había marchado paralelo al del radar. El uso industrial apareció como un fenómeno parásito. Con el uso de radares de alta potencia, se observó que algunos materiales se calentaban cuando incidían sobre ellos las ondas electromagnéticas. De aquí sólo faltó un pequeño paso para aprovechar esta energía para uso primario como ca-

lentamiento de materiales que se denominaron dieléctricos (esta aplicación es lo que hoy denominamos uso industrial).

A partir de aquí, han aparecido una gran cantidad de aplicaciones que progresivamente se han introducido en la industria y en los electrodomésticos.

La energía electromagnética utilizada para las aplicaciones industriales forma parte de un amplio espectro de usos de estas ondas. En función de la frecuencia, estas ondas reciben distintos nombres, pero siendo todas ellas de la misma naturaleza. Así, para las frecuencias más bajas hablamos de radiofrecuencia. En este rango se incluyen la radio, televisión, etc. A continuación hablamos de microondas que, además de los usos industriales que estamos comentando, se utilizan para la transmisión de información punto a punto. A continuación están los infrarrojos, que se usan también para calentamiento y para comunicaciones. La luz visible también es de la misma naturaleza que las microondas, y terminamos con la gama de ultravioleta y rayos X. Estos dos últimos, aun siendo de la misma naturaleza que las ondas de radio y microondas, tienen la característica particular de ser ionizantes, por lo que quedan fuera de las energías no ionizantes que estamos tratando en el uso industrial de las microondas. Entre ellas figura una banda denominada ISM (*Industrial, Scientific and Medical*) cuyas frecuencias podemos ver en la figura 1.

Para la zona mundial donde se halla España, las más habituales son:

- 27,12 MHz.
- 2.450 MHz.

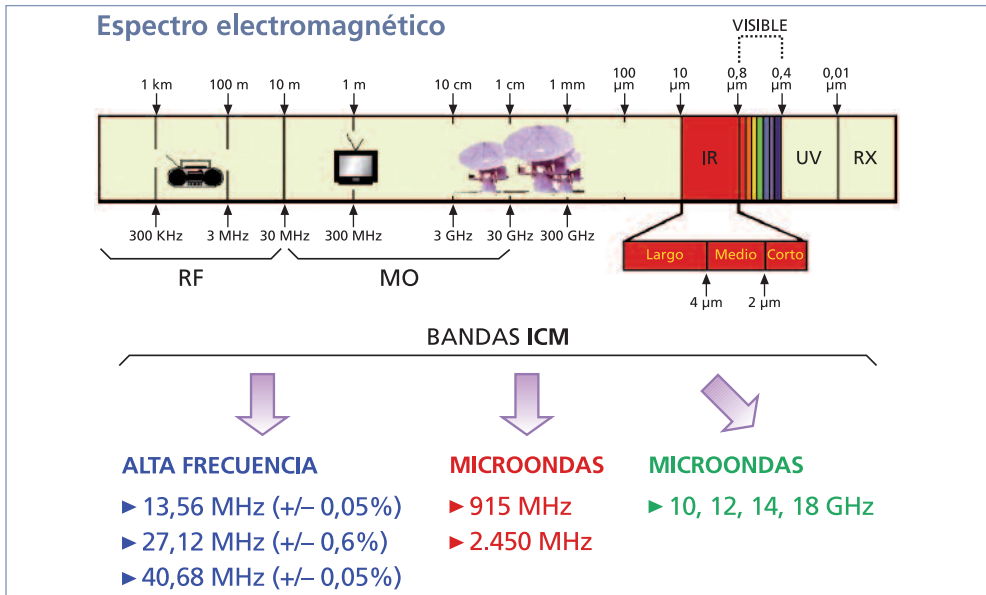


Figura 1.

Principios básicos de la energía electromagnética

Faraday verificó que si disponemos de unas cargas eléctricas en movimiento, esta corriente eléctrica genera un campo magnético. A su vez, un campo magnético variable en el tiempo genera una corriente eléctrica en un conductor situado en el interior del campo.

¿Qué sucede si de alguna forma asociamos un campo eléctrico y uno magnético variables? El resultado es una onda electromagnética. Una *onda electromagnética* es un campo eléctrico y otro magnético, asociados, que se propagan por el espacio y transportan energía. *Téngase en cuenta que estos campos son vectoriales*. Podemos definir la energía electromagnética como la *energía asociada a un campo electromagnético* (figura 2).

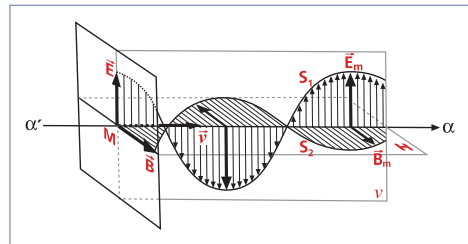


Figura 2.

Definimos así un nuevo concepto, el de *velocidad de propagación (C)*, que es la velocidad a la que se propaga la onda electromagnética en el espacio. Estas tres magnitudes, longitud de onda, frecuencia y velocidad de propagación se hallan relacionadas mediante la expresión siguiente:

$$\lambda \cdot f = C$$

Sus características principales son:

- Por tratarse de un campo electromagnético, no es una radiación de flujo de partículas ionizadas.

- No transporta materia, sólo energía.
- La energía se halla distribuida alternativamente en el campo eléctrico y magnético.
- De forma general no es ionizante. Aunque la energía electromagnética puede ser ionizante, esto sucede a partir de frecuencias no consideradas en estas aplicaciones (la ionización aparece a partir del ultravioleta).

Así pues, vamos a hablar de esta forma de energía (energía electromagnética) y de su influencia sobre los componentes elementales de la materia.

Características de la energía electromagnética

Principios

El estudio de la energía electromagnética implica el uso de una terminología y una serie de nuevos conceptos que vamos a desarrollar a continuación. Primero distinguiremos los materiales, desde el punto de vista de la energía electromagnética, en dos grandes grupos, conductores y dieléctricos. Seguidamente veremos cómo se comportan las ondas electromagnéticas en estos materiales.

Conductores y dieléctricos

No existe una frontera clara entre materiales conductores y materiales dieléctricos. Sí que existen materiales claramente conductores y otros claramente dieléctricos. Sin embargo, existe un gran número de sustancias que, dependiendo de su temperatura, frecuencia de análisis, etc., pueden comportarse como conductores o como dieléctricos.

Pongamos como ejemplo el agua del mar. Es un mal dieléctrico a frecuencias muy bajas ($< \text{kHz}$). A medida que subimos en frecuencia, cada vez es mejor conductor (GHz), hasta que vuelve a ser un dieléctrico e incluso un buen dieléctrico a frecuencias ópticas.

Con algunas reservas, vamos a definir un conductor como aquella sustancia que dispone en su estructura íntima de unas cargas que denominaremos libres. Al contrario, un dieléctrico será una sustancia que no dispone de estas cargas libres.

Se entiende por cargas libres, las cargas que pueden ser desplazadas por efecto de un campo eléctrico.

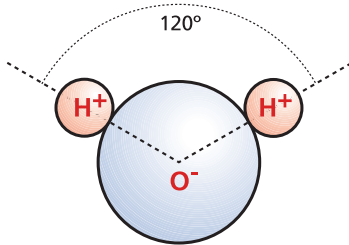
Materiales dieléctricos

En estos materiales, todos los electrones o cargas están ligados, por lo que el único movimiento posible es un ligero desplazamiento de las cargas positivas y negativas en direcciones opuestas. Este desplazamiento es pequeño comparado con las distancias atómicas.

Un dieléctrico es el que se ha producido este desplazamiento de las cargas se dice que está polarizado y que sus moléculas tienen un momento dipolar inducido. Estos dipolos crean su propio campo eléctrico, que se suma en cada punto al campo generador exterior (recuérdese que estos campos son vectoriales).

Algunos dieléctricos se hallan compuestos por moléculas que poseen un momento dipolar permanente. Un ejemplo comúnmente utilizado para explicar este concepto es el de la molécula de agua.

La molécula de agua esta constituida de la siguiente manera:



y es equivalente desde el punto de vista eléctrico a:



que presenta un cierto momento dipolar permanente. En este caso, el campo eléctrico aplicado polarizará estos dipolos permanentes orientándolos según la dirección del campo. A estos dieléctricos les llamaremos polares.

En un dieléctrico polarizado (no polar) cada molécula se comporta como un dipolo eléctrico de momento P .

Llamaremos polarización eléctrica P en un punto dado al momento dipolar por unidad de volumen y es una magnitud macroscópica.

Podemos decir que los dieléctricos sometidos a un campo eléctrico sufren una alteración de la distribución de las cargas constitutivas de sus moléculas. A esta alteración le llamaremos polarización inducida por un campo exterior y para la mayoría de dieléctricos será función del campo eléctrico local resultante en cada molécula. El parámetro, propio de cada dieléctrico, que caracteriza la

polarización inducida por un campo exterior se denomina susceptibilidad eléctrica, la cual se relaciona con ϵ_r : permitividad relativa del dieléctrico.

Por lo tanto, el primer parámetro importante de un dieléctrico es su permitividad relativa ϵ_r que nos indicará la capacidad de este dieléctrico a polarizarse al someterlo a un campo E exterior.

A partir de ϵ_r y del valor del campo E podemos determinar la polarización inducida. A partir de ella, las densidades de cargas ligadas, superficial y volumétrica.

Consecuentemente, en el caso de campos eléctricos variables, estas densidades de carga generarán unas corrientes en el interior y en la superficie del dieléctrico que provocarán, en el caso que el dieléctrico tenga pérdidas, su calentamiento. A esta corriente la llamaremos *corriente de desplazamiento*.

Materiales conductores

A continuación, vamos a hablar someramente de los conductores. Desde el punto de vista de las aplicaciones industriales, los conductores tienen menos interés. La característica principal de un conductor es la presencia de cargas libres en su interior. Estas cargas libres generarán unas densidades de carga superficial y volumétrica, idénticamente que en los dieléctricos. Un campo eléctrico genera una diferencia de potencial. La presencia de cargas libres provoca una corriente que iguala el potencial. Por lo tanto, el campo local interno que se genera en los dieléctricos no aparecerá en los conductores. Por esta razón,

no puede haber campos eléctricos en el interior.

Así, en un conductor hablaremos de densidades de corriente inducidas por el campo eléctrico exterior (campo eléctrico creado por la onda electromagnética). A estas corrientes las llamaremos *corrientes de conducción*, distintas de las de desplazamiento que se generan en los dieléctricos.

No obstante, y tal como decíamos al principio, la frontera entre conductores y dieléctricos se difumina en función de la frecuencia y del material.

Veremos esto con más detalle cuando hablemos de ondas electromagnéticas y de pérdidas en los capítulos siguientes.

Ondas electromagnéticas

Hemos dicho que una onda electromagnética está constituida por un campo eléctrico y otro magnético, asociados, variables en el tiempo y que se propagan en el espacio. También hemos visto cómo Maxwell planteó una serie de ecuaciones que constituyen la base de la teoría electromagnética.

Estas ecuaciones son:

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}$$

donde:

\vec{D} : vector densidad de flujo eléctrico.

ρ : densidad de carga libre.

\vec{B} : vector densidad de flujo magnético.

\vec{E} : vector de campo eléctrico.

\vec{H} : vector de campo magnético.

\vec{J} : densidad de corriente de cargas libres.

Esta forma es la más general, y son válidas tanto para dieléctricos como conductores y, en general, para los materiales que no son ni dieléctricos ni conductores.

Estas ecuaciones de Maxwell resumen las propiedades de este tipo de energía con los conceptos siguientes:

1. El campo magnético no tiene cargas aisladas.
2. El campo eléctrico sí que está formado por cargas.
- 3 y 4. Existe una relación que nos liga los campos eléctricos y magnéticos con las corrientes eléctricas.

En un conductor, la densidad de corriente vale:

$$\vec{J} = \sigma \vec{E}$$

donde σ es la conductividad.

Por otra parte y tal como hemos dicho, sabemos que si tenemos un campo magnético variable, vamos a inducir una corriente en un conductor.

Visto esto, vamos a describir los términos que aparecen en la 4.^a ecuación de Maxwell.

Dicha expresión está en su forma más general y vamos a mantenerla así porque nuestro interés se dirige hacia los materiales que no son ni buenos conductores ni buenos dieléctricos. En un buen conductor, el término $\frac{\partial \vec{D}}{\partial t}$ es nulo o despreciable, mientras que en un buen dieléctrico lo es el término \vec{J} .

El término $\frac{\partial D}{\partial t}$ recibe el nombre de corriente de desplazamiento y está generada por una onda electromagnética propagándose en el material. El término \vec{J} se denomina corriente de conducción y está provocada por el desplazamiento de las cargas libres.

Por lo tanto, para las aplicaciones de calentamiento utilizando la energía electromagnética, estas corrientes producirán unas pérdidas en el material que se traducirán en calor. Cuanto más elevadas sean las corrientes y más elevadas sean las pérdidas, más elevada será la aportación de calor.

Es importante destacar que las pérdidas se producen por dos razones:

- Pérdidas como mal conductor.
- Pérdidas por polarización en el dieléctrico.

Las pérdidas

Hemos visto cómo la incidencia de una onda electromagnética sobre un material nos generará dos tipos de corrientes eléctricas: la corriente de desplazamiento y la corriente de conducción.

Según el material sea mejor conductor o mejor dieléctrico, la importancia de una corriente o la otra variará.

Para un buen conductor

La corriente de conducción que recorre su superficie perderá energía en forma de calor. Cuanto mayores sean las pérdidas del conductor a esta corriente, mayor será el calor generado.

Las corrientes de conducción penetran más o menos en el conductor en fun-

ción de sus características y de la frecuencia de la onda. Se define la profundidad de penetración que corresponde al punto donde la energía de la superficie ha disminuido al 36% de su valor inicial aproximadamente.

Para un buen dieléctrico

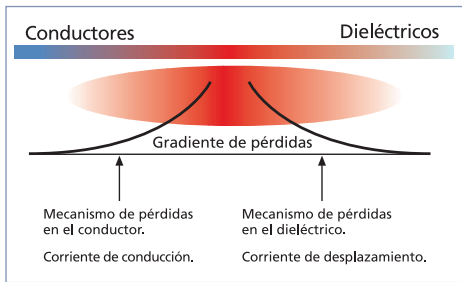
Evaluamos las pérdidas a través de un factor que denominaremos "número de onda", k . Este factor nos permite caracterizar la propagación de una onda en un dieléctrico y nos indica en cuánto se atenúa la onda. Esta atenuación, medida a través de la corriente de desplazamiento, nos dará el valor de la energía disipada en el dieléctrico y, por lo tanto, del calor generado.

Conclusión sobre materiales y pérdidas

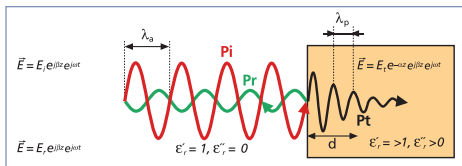
Para resumir el problema del calentamiento a partir de la energía electromagnética, podemos decir:

1. El calentamiento de una sustancia se debe al efecto sobre ella de las corrientes de desplazamiento y/o conducción.
2. Vamos a caracterizar los materiales dieléctricos mediante dos parámetros llamados \mathcal{E}' y \mathcal{E}'' , los cuales nos permitirán evaluar las pérdidas. En el caso de los conductores utilizaremos el parámetro σ .
3. Estos parámetros anteriores varían con la frecuencia y, por lo tanto (y en términos generales), un material será conductor o dieléctrico según la frecuencia.

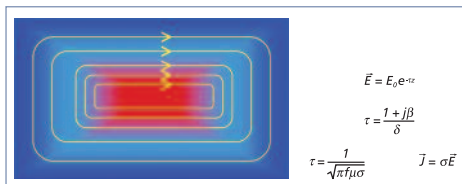
4. El mecanismo de las pérdidas es distinto según estemos considerando un dieléctrico o un conductor. Cuando nos acercamos a la frontera entre los dos, el análisis es mucho más complicado y las aproximaciones vistas para materiales conductores o dieléctricos no son válidas.



Gráficamente podemos representar los materiales sobre una línea, con los conductores en un extremo y los dieléctricos en el otro. La zona de interés es esta región central, donde las pérdidas son muy elevadas. Podemos representar una onda que se disipa en un dieléctrico:



Y de forma análoga, la pérdida sobre un conductor:



La densidad de energía

Uno de los factores fundamentales en el momento de caracterizar la energía electromagnética aplicada a un proceso

industrial es su densidad. Hemos visto cómo somos capaces de convertir la energía electromagnética en calor en el interior de la materia. La “velocidad” de conversión vendrá determinada por la densidad de energía disponible. La expresión simplificada de la densidad de energía obtenida, que se medirá en W/cm^3 , vale:

$$P = K \cdot \epsilon_r \cdot \tan \delta \cdot f \cdot E^2$$

con:

K : constante ($0,556 \cdot 10^{-12}$).

ϵ_r : permitividad relativa del material.

$\tan \delta$: factor de pérdidas.

f : frecuencia (Hz).

E : campo eléctrico (V/m).

Si analizamos esta expresión, vemos cómo el calor generado en el material depende básicamente de dos términos:

- $\epsilon_r \tan \delta$.
- E .

El primero es función del material. En algunos procesos podremos alterar este valor mediante la adición de aditivos para obtener unas “pérdidas” suficientes para que el rendimiento del proceso sea adecuado. Es decir, podemos intentar cambiar las características dieléctricas del material para hacerlo más adecuado al calentamiento por energía electromagnética. No obstante, esta posibilidad no siempre se puede asumir.

En la tabla de la página siguiente aparecen dichos valores para distintos materiales.

El campo eléctrico E es función de la potencia de la energía electromagnética, mediante la siguiente relación:

Material	σ	ϵ'_r	f para $\sigma + \omega\epsilon'' = \omega\epsilon'$
Cobre (Cu)	$5,8 \cdot 10^{-7}$	—	óptica
Platino (Pt)	$0,94 \cdot 10^{-7}$	—	óptica
Germanio (Ge)	2,2	16	$2,5 \cdot 10^9$
Agua salada	4	81	$8,9 \cdot 10^8$
Agua dulce	10^{-3}	81	$2,2 \cdot 10^5$
Silicio (Si)	10^{-3}	12	$1,5 \cdot 10^5$
Tierra húmeda	10^{-3}	10	$1,8 \cdot 10^6$
Tierra seca	10^{-5}	5	$3,6 \cdot 10^6$

$$P = \frac{E^2}{\eta}$$

siendo η la impedancia de la onda. Evidentemente, este parámetro dependerá de la potencia suministrada por el generador.

Dado el interés de disponer de campos eléctricos elevados para aumentar el calor desarrollado en el producto, especialmente en los casos de materiales de bajas pérdidas ($\epsilon_r \tan \delta$ pequeños), han aparecido sistemas especialmente diseñados para aumentar el valor del campo eléctrico. Este principio nos lleva hacia un nuevo concepto, el de los *aplicadores de energía electromagnética*.

Aplicadores de energía electromagnética

Se define como aplicador de energía electromagnética al sistema que se diseña para hacer incidir la energía electromagnética sobre el material que se desea tratar.

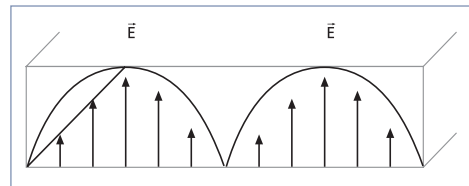
La energía electromagnética puede ser transportada de un lugar a otro mediante una línea de transmisión.

Líneas de transmisión

Cuando confinamos la energía electromagnética en el interior de un recinto

formado por paredes metálicas, obtengo un sistema de guía de ondas. A su vez, este sistema de guiado constituye el método más sencillo para aplicar la energía electromagnética a un material, simplemente introduciéndolo en el interior de la guía. A su vez, las dimensiones de la guía en función de la frecuencia, originan que el campo eléctrico (o el magnético) se distribuya de formas distintas, dando origen a los modos. Dado que el calor disipado en el material depende de la distribución de las líneas de campo eléctrico o magnético, el conocimiento de estos campos nos permite conocer la distribución de temperatura en el material a tratar.

Para ilustrar mejor lo dicho anteriormente, vamos a dibujar la forma de las líneas de campo para el modo TE₂₀. En este caso, en el sentido del eje X habrá dos variaciones de semiperiodo.

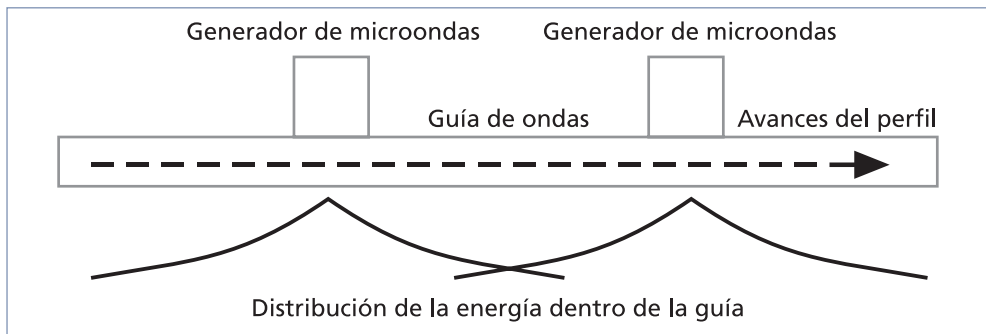


Como se observa en el dibujo, los distintos modos se generan por distintas condiciones de contorno del recinto que conduce o encierra la onda electromagnética y evidentemente por distintas formas de introducir la onda electromagnética en el recinto o conducto (guía).

Distribución de la energía en las líneas

Hasta ahora hemos visto cómo será la distribución de la energía en la sección de la línea de transmisión (guía) y, por lo tanto, cómo será lo que denomina-

remos mapa térmico. Naturalmente estamos considerando una primera aproximación de esta distribución térmica y no tenemos en cuenta los efectos de propagación de calor dentro del cuerpo. Si consideramos la densidad de energía a lo largo de la línea, podemos representarla de la siguiente forma:



deramos un caso ideal sin pérdidas, dicha onda quedará confinada en el interior de la cavidad.

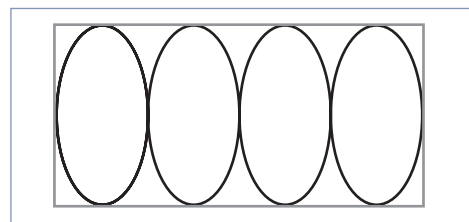
Podemos ver esto esquemáticamente suponiendo una onda estacionaria encerrada en una cavidad de dimensión cuatro veces la básica. La onda formará cuatro crestas y cinco valles. El ejemplo

Cavidades resonantes

Una cavidad resonante es un recinto metálico cerrado, con unas dimensiones apropiadas de acuerdo a la frecuencia, de forma que la energía electromagnética queda atrapada en su interior.

La forma más elemental de cavidad resonante consiste en cortar y cerrar una guía de ondas, con una longitud igual a la mitad de la longitud de onda. Por lo tanto, dependiendo del tipo de guía y del modo que esté propagando, obtendremos una distribución dentro de la cavidad. Nótese que dado que estamos hablando de ondas que se propagan, al cerrar la guía provocaremos una reflexión de la energía. Si cerramos los dos lados (no nos preocupamos por ahora de la forma en cómo inyectamos la onda habiendo cerrado la guía) obtendremos una onda estacionaria. Si consi-

mecánico que puede ilustrar este fenómeno sería el de una cuerda atada de un extremo y que hacemos oscilar desde el otro. Cuando alcanzamos la frecuencia de oscilación apropiada de acuerdo a la longitud de la cuerda, llegamos a obtener una onda estacionaria. Una onda estacionaria es una onda que parece que no se desplace, es decir que los picos y los valles están siempre en el mismo lugar.

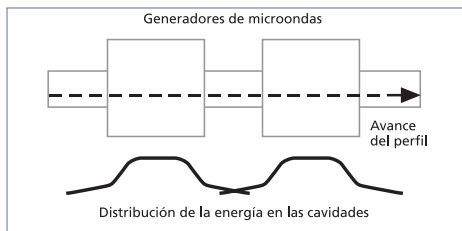


Naturalmente, también podemos usar la cavidad resonante como aplicador de la energía electromagnética. No obstante,

hay un problema asociado a los aplicadores definidos hasta ahora, el tamaño. Hemos dicho que las guías o cavidades tienen un tamaño determinado para cada frecuencia. Si el producto que queremos tratar tiene un tamaño mayor no podríamos introducirlo dentro de la cavidad. Para resolver esto se utilizan las cavidades o las guías sobredimensionadas. A estos sistemas se les denomina multimodo, por su capacidad de propagar varios modos al mismo tiempo.

Distribución de energía en las cavidades

Por otro lado, cuando consideramos el caso de cavidades resonantes, la energía queda atrapada dentro de la cavidad, por lo que la distribución de energía es de la forma:



Guías y cavidades multimodo

Por el principio de generación de los modos, cuanto mayor sea una guía o cavidad, mayor será el número de modos que podrá propagar. Consecuentemente, la energía electromagnética, en estos sistemas multimodo, se distribuirá según el número de modos y de la forma de las líneas de cada modo.

Esto nos lleva a un punto interesante. Si por razones de tamaño del producto no podemos usar sistemas monomodo, al utilizar un sistema multimodo tenemos distribuciones de energía electromagné-

tica más o menos erráticas según el número de modos generados. No obstante, este mismo fenómeno nos favorece desde el punto de vista de uniformidad de la energía. Dado que cada modo lleva a un mapa térmico distinto, la combinación de varios modos nos permite compensar dichos mapas. Así, donde un modo tiene un mínimo de energía, otro modo tiene un máximo, y en conjunto, la resultante tiende a compensarse.

Avances tecnológicos

Las aplicaciones industriales de la energía electromagnética son tan variadas como la imaginación del hombre es capaz de generar. Obviamente, sería imposible citar todas las posibles aplicaciones de la energía electromagnética. Sairem Ibérica ha sistematizado sus procesos de diseño basándose en dos principios básicos:

- Disponibilidad de herramientas para simulación.
- Diseños optimizados.

Actualmente, Sairem Ibérica ha iniciado un programa de investigación y desarrollo destinado a analizar y promover los sistemas electromagnéticos mediante un innovador punto de vista basado en las modelizaciones y simulaciones asistidas por ordenador.

Este punto de vista que nos permite predecir los resultados, optimizar los sistemas antes de fabricarlos y simular nuevos sistemas para nuevas aplicaciones o con nuevos productos, nos lleva a presentar una serie de procesos mejorados o innovadores.

Herramientas para simulación

El *software* de simulación permite calcular los efectos de las ondas electromagnéticas sobre los materiales. Esta herramienta aporta las siguientes ventajas:

1. Predecir los resultados, optimizar los sistemas antes de fabricarlos y optimizar los equipos estándares.
2. Desarrollar y simular nuevos sistemas para nuevas aplicaciones o con nuevos productos.
3. Visualizar el comportamiento de la energía electromagnética en estos productos.
4. Conocer el rendimiento del sistema sin necesidad de pasar por un largo y tedioso camino de ensayos.

Vamos a desarrollar a continuación algunos ejemplos o casos de los aspectos de esta técnica.

Mejora y optimización de los equipos estándar

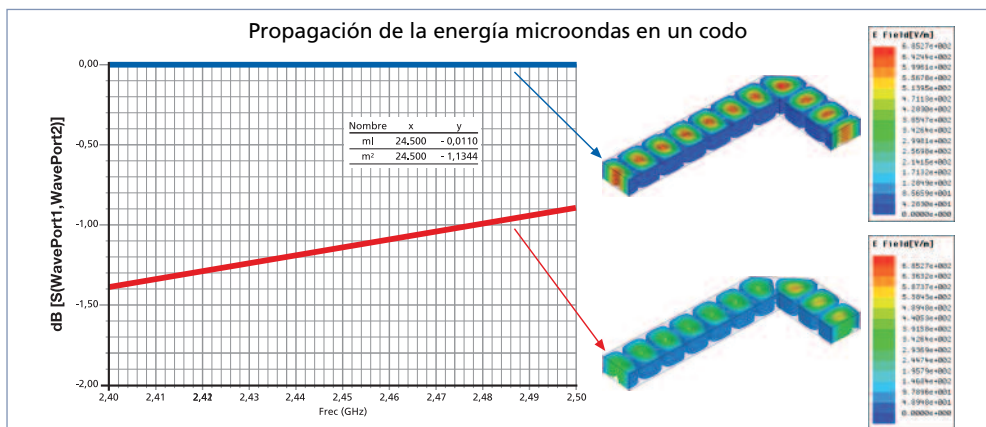
En general, para la industria se necesitan sistemas de microondas para calentar productos en continuo. Si consideramos que el espacio ocupado es siempre muy

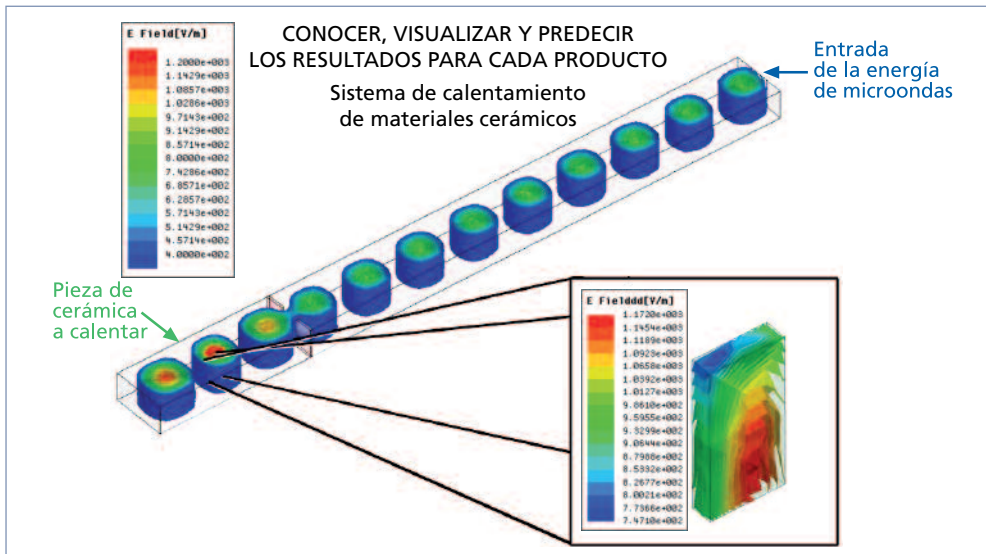
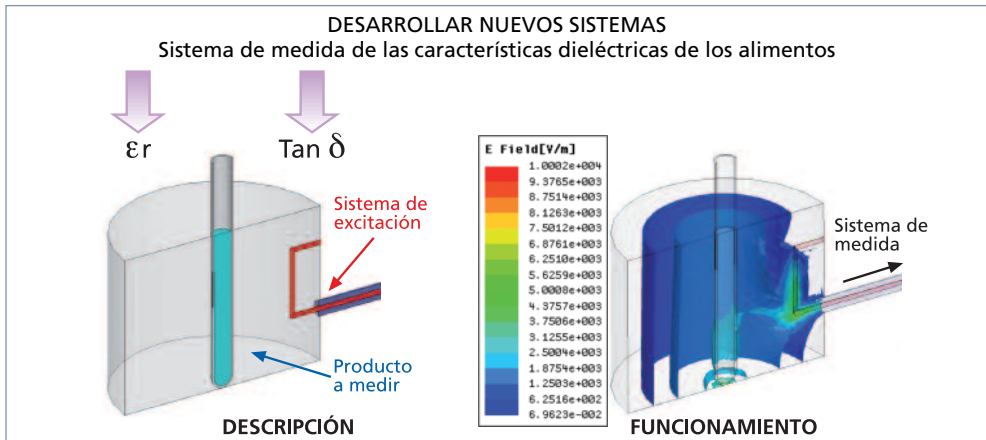
importante, debemos desarrollar hornos que ocupen un espacio mínimo. A menudo se requiere utilizar codos en las guías de onda que transportan la energía electromagnética.

Cada discontinuidad en el sistema de propagación de la onda electromagnética implica pérdidas y afecta al rendimiento global del sistema. Una simulación por ordenador permite optimizar la discontinuidad para limitar la perturbación y aumentar el rendimiento global de la máquina, como podemos ver en la figura siguiente, en la que se representa un sistema adaptado (superior) y un sistema sin optimización (inferior), donde se pierde más del 25% de la energía.

Otro aspecto muy importante de un sistema de simulación electromagnética es la posibilidad de desarrollar nuevos prototipos, ajustarlos y verificarlos previamente a la fabricación.

Esta técnica se combina con la medición de las características de los productos, las cuales, una vez introducidas dentro del calculador, nos permiten visualizar los resultados de la energía





electromagnética sobre el producto en cuestión.

Presentamos a continuación otro ejemplo del uso de esta técnica de simulación para el diseño de un proceso de tratamiento de materiales cerámicos en alta temperatura.

En función de las características dieléctricas del producto que vamos a poner dentro de un sistema electromagnético, podemos saber antes de hacer las prue-

bas cómo se comportará la onda en el producto. Esto permite definir la posición óptima del producto para favorecer el calentamiento o la homogeneidad de calentamiento en el producto y adaptarse a cada caso con la máquina apropiada.

En el caso ejemplo, vemos parte del diseño de un equipo para el calentamiento de materiales cerámicos hasta temperaturas superiores a los 600 °C.

Diseños optimizados. Nuevas aplicaciones y resultados

Toda esta metodología de trabajo que Sairem Ibérica está presentando nos permite abordar procesos y diseños que hasta hoy habían quedado sin solución o con soluciones parcialmente satisfactorias. Así, hoy se están desarrollando equipos para la descongelación de productos que habían encontrado serias dificultades hasta la fecha. También se aborda la cocción en condiciones favorables a los productos, menos agresivas y más eficaces.

También se proponen soluciones innovadoras destinadas a la pasteurización y esterilización en condiciones mínimamente agresivas.

Descongelación de ciertos productos

Así podemos resumir los nuevos diseños en descongelación con los principios siguientes:

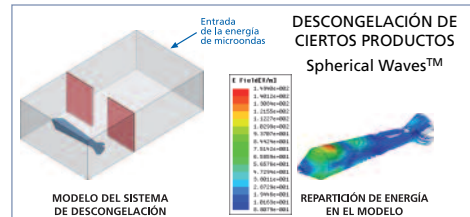
- Rapidez de proceso.
- Ganancia de peso.
- Poca manipulación.
- Ahorro en superficie ocupada y en energía.

Para obtener estos objetivos, no sólo en descongelación sino en el procesado de alimentos, las técnicas descritas nos han permitido el desarrollo de un nuevo concepto que denominamos “*spherical waves*”. Este concepto está formado por la capacidad de optimizar los aplicadores y encontrar formas de procesado mediante las técnicas que engloban las mejoras descritas antes. Es decir, se trata de una técnica de diseño de procesos que nos conducen hacia una mejora del resultado del procesado de alimentos (u otros

materiales). Este nuevo diseño nos lleva hacia conceptos más generales, de forma que la antigua necesidad de equipos específicos para procesos distintos ha sido casi eliminada para pasar a sistemas más generales de uso indistinto. Esta nueva generación de equipos proporciona una franca mejora para el usuario, al simplificar su funcionamiento y generalizar su aplicación. Así resumimos la tecnología que denominamos “*spherical waves*”:

- Está basada en un nuevo diseño del aplicador con el que se obtienen mejores resultados de penetración y uniformidad.
- Facilita la “generalización” de los procesos mediante una menor “selectividad” en función del producto.
- Mayor rapidez en el proceso.

Consideremos el siguiente ejemplo, en el cual se pretende descongelar un pescado.



La simulación del sistema permite darse cuenta de la repartición de la energía dentro de la modelización de este pez. Vemos cómo la energía se concentra más cerca de la cabeza, por lo que deberemos modificar el equipo para conseguir descongelar de manera homogénea mediante la modificación del aplicador, de forma que consigamos mejorar esta distribución de la energía.

Esta optimización nos puede llevar a obtener unos resultados sustancialmente mejores a los obtenidos hasta ahora.

Una vez modelizado y ajustado el proceso, pasamos al diseño del equipo y al estudio de resultados.

Considerando lo expuesto, presentamos el estudio, en un caso de descongelación, de las ventajas de la tecnología "*spherical waves*" frente a las tecnologías más habituales hoy en día, que son las microondas y la radiofrecuencia.

De forma rigurosa, esta comparación no es del todo posible, puesto que el concepto de los equipos que denominamos de microondas y de radiofrecuencia están en un escalón inferior a lo que denominamos "*spherical waves*", que en realidad es un proceso.

No obstante, podemos comparar los resultados parcialmente. Así, desde el punto de vista energético, el consumo de energía para la descongelación depende del producto (entalpía). Los equipos con tecnología "*spherical waves*" frente a los tradicionales que denominamos de microondas y radiofrecuencia, pueden mejorar el rendimiento de conversión de la energía electromagnética en calor sobre el producto y, sobre todo, los resultados de uniformidad, con independencia del tipo de producto y velocidad de proceso. Por lo tanto, podemos comparar resultados finales aun no siendo estrictamente comparables un proceso y un equipo.

Para el estudio del proceso de descongelación, partimos de los datos físicos de la entalpía asociada al proceso.

Las curvas dibujadas representan la potencia necesaria (en W/h) para descongelar diferentes productos desde $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta la temperatura deseada. La entalpía nos muestra la no linealidad de la

energía necesaria con relación a la temperatura, lo que provoca la heterogeneidad térmica de un bloque heterogéneo: varios componentes distintos juntos en el bloque (carne, grasa, hielo, sangre, etc.).

También observamos cómo existe un punto (sobre los $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$) a partir del cual el comportamiento de los diferentes productos difiere drásticamente. De este hecho se distinguen dos procesos que denominamos atemperado (llegar hasta $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$) y descongelar (hasta $0\text{ }^{\circ}\text{C}$).

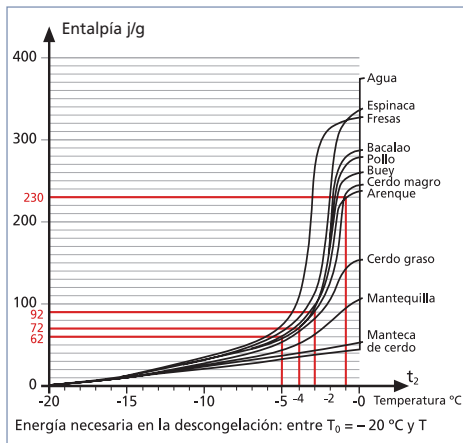
Estos dos procesos son distintos en cuanto a su duración, de forma que el primero se realiza en unos 5 minutos mientras que el segundo en unos 90 minutos. Es decir, el atemperado es un proceso rápido porque desde el punto de vista energético, todos los productos son parecidos. Cuando pasamos este punto, los productos se separan y en el caso del procesado de productos mezclados (habitual al coexistir, carne, grasa, sangre, agua, etc., en un mismo bloque congelado), la temperatura que alcanza cada subproducto para la misma energía es distinta, y es en función de la entalpía de cada uno. Por tanto, tradicionalmente, esto dos procesos se han realizado con equipos distintos y procesos considerados distintos. Así el atemperado se realiza con equipos de microondas, llegando hasta $-4/-3\text{ }^{\circ}\text{C}$ antes de empezar a tener problemas de uniformidad de temperatura. El proceso de descongelado se realiza con radiofrecuencia, llegándose hasta $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$ o incluso más cerca de $0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Cada una de estas dos técnicas (MO o RF) tiene sus ventajas e inconvenientes.

De forma general podemos decir que las MO son más rápidas y más independientes en cuanto a la forma y tipo de producto que la RF. La RF es más uniforme pero más lenta y más dependiente de la forma y tipo de producto.

Para determinar el consumo del equipo, el dato básico es la entalpía y para ello es fundamental determinar la temperatura final del producto. Vamos a realizar un caso ejemplo para acotar los datos. Supongamos que queremos atemperar carne de cerdo magra, con una producción de 2.000 kg/h y una temperatura final de $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Vamos a establecer una pequeña tabla de temperaturas y sus consumos a partir de la tabla de entalpía siguiente, en la cual hemos marcado los requerimientos energéticos de distintos productos para distintas temperaturas:



Podemos decir que con el proceso “spherical waves” podemos usar un solo equipo y alcanzar temperaturas más próximas a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Para determinar la potencia a instalar en los equipos se usa la siguiente expresión:

$$P\text{ (kW)} = \frac{\text{Producción (kg/h)} \cdot \text{entalpía (J/gr)}}{3.600}$$

Consideramos los rendimientos siguientes:

- La transformación de la energía de microondas en calor tiene un rendimiento muy elevado. Podemos considerar un 95%.
- La transformación de energía eléctrica en energía de microondas tiene un rendimiento de aproximadamente un 72%.
- Aquí habría que añadir el consumo general de la máquina, es decir, ventiladores, transporte, etc. Estimamos este valor en 5 kW.

Así construimos las siguientes tablas comparativas para una producción de 1.800 kg/h de cerdo magro.

Para las dos técnicas clásicas:

	Microondas	
Temperatura	$-5\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-4\text{ }^{\circ}\text{C}$
Entalpía J/gr	60	75
Pot. nominal kW	30	37,5
Pot. real kW	31,58	39,47
Pot. de red kW	35,09	43,86
Pot. red total kW	36,59	45,73

	Radiofrecuencia		
Temperatura	$-3\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-2\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-1\text{ }^{\circ}\text{C}$
Entalpía J/gr	100	140	225
Pot. nominal kW	50	70	112,5
Pot. real kW	52,63	73,68	118,42
Pot. de red kW	75,19	105,26	169,17
Pot. red total kW	77,69	108,76	174,80

Para el caso de “spherical waves”:

Spherical waves

	-5 °C	-4 °C	-3 °C	-2 °C	-1 °C
Temperatura	-5 °C	-4 °C	-3 °C	-2 °C	-1 °C
Entalpía J/gr	60	75	100	140	225
Pot. nominal kW	30	37,5	50	70	112,5
Pot. real kW	31,58	39,47	52,63	73,68	118,42
Pot. de red kW	37,15	46,44	61,92	86,69	139,32
Pot. red total kW	38,65	48,31	64,42	90,19	144,94

Otros ejemplos

Además de las ventajas expuestas en el punto anterior de la tecnología “*spherical waves*”, vamos a presentar a continuación, de forma breve, otros ejemplos de diseños avanzados en el uso de la energía electromagnética.

Cocción o similares en condiciones especiales

Si consideramos los procesos estrictamente de cocción, Sairem Ibérica propone la cocción o precocción de productos dentro del embalaje. Esto permite mantener las condiciones de pasteurización obtenidas durante el proceso. Consecuentemente, la vida útil del producto se alarga.

La cocción por microondas

El proceso de precocción en embalaje constituye de forma “natural” un proceso de pasteurización. Este tipo de tecnología permite obtener alimentos de primera calidad y poder mantenerlos en refrigeración (+4 °C) durante varias semanas sin que el producto pierda su calidad. Esto nos lleva a un periodo de caducidad entre 21 a 28 días mínimo.

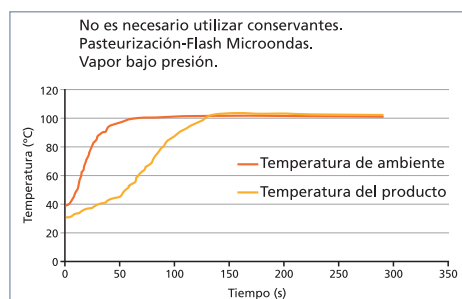
Sin embargo, este proceso es muy dependiente del embalaje. Se requieren embalajes especiales adaptados a la cocción por microondas y que permitan (en la mayoría de los casos) la salida del vapor generado durante la cocción o pre-cocción.

Las ventajas frente a un sistema clásico de cocción en autoclave son:

- Menor agresividad térmica en el proceso.
- Menor alteración organoléptica respecto al producto fresco.
- Posibilidad de tratamientos en continuo (tubo) o *batch* (cinta).
- Menor consumo.

Así podemos observar, a partir de las temperaturas medidas tanto en el producto como en el interior del envase (calor generado por el vapor del propio producto), cómo la temperatura del producto crece muy rápidamente (*flash* microondas) teniendo como consecuencia una menor agresión térmica sobre el producto y un efecto de pasteurización mayor. El vapor nos permite completar el proceso y obtener sobre el producto una mejor característica organoléptica.

Resumimos el proceso en que:



A continuación vamos a presentar un caso ejemplo comparativo de cocción en embalaje entre el proceso de microondas y el de autoclave tradicional.

Partimos de los datos de procesado siguientes:

- Paquetes de patatas de 3 kg.
- Producción: 1 t/h.
- Operación diaria: 14 h.
- Número de días operados: 200.
- Producción anual: 2.800 t.

Los datos energéticos y de coste (a partir de un coste energético dado) que se obtienen de los procesos son:

- Consumo energético:
 - Consumo eléctrico con autoclave: 0,67 kW-h/kg.
 - Consumo eléctrico con sistema de microondas: 0,32 kW-h/kg.
- Coste energético (precio por kW-h: 0,08 €):
 - Autoclave: $0,67 \times 0,08 \times 2.800.000$: 150.080 €.
 - Microondas: $0,32 \times 0,08 \times 2.800.000$: 71.680 €.

Mostramos a continuación una instalación de ejemplo:



Instalación de 380 kW de microondas.

Como se ha indicado previamente, el tipo de envase es muy importante para este proceso.

Existen tres sistemas de embalaje para realizar este proceso:

- Embalaje sin modificar. Esto significa que no se establece ningún método que permita la salida del vapor generado. Esto sólo es válido para pequeñas cantidades de producto (normalmente, máximo 1 kg) y el embalaje debe resistir la presión generada.



- La segunda opción consiste en instalar en el embalaje una válvula que permita la desgasificación. Se trata de un diseño de válvula que a partir de un cierto valor de presión de vapor se abre y antes de que la presión del interior del paquete sea igual a la atmosférica, vuelve a cerrarse. Esto impide la entrada de aire externo en el interior del paquete.

Con esta técnica se obtienen resultados de muy buena calidad en el caso de platos semi-elaborados, donde se



han mezclado productos distintos en el interior del paquete.

- El tercer tipo de embalaje consiste en practicar unos canales de salida de vapor calibrados, de forma que se conoce y controla la presión de vapor en el interior del paquete y el caudal de salida del vapor. Una vez terminado el proceso de cocción, se cierra mediante un sellado térmico el canal, antes de que haya reentrada de aire en el paquete. El resultado es similar al anterior, con un menor coste en el embalaje pero mayor complejidad en la instalación.



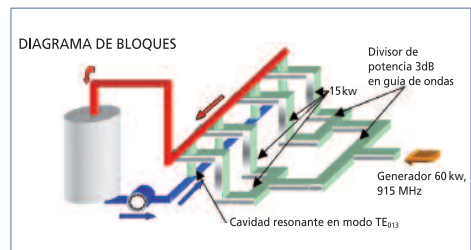
Sistema de secado en vacío

Se trata de un sistema de secado en vacío a baja temperatura. Tiene una capacidad de evaporación de unos 100 kg/h de agua a una temperatura de unos 40 °C.

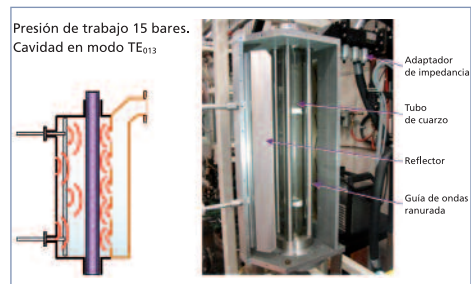


Esterilización

Presentamos a continuación un caso de esterilización de productos líquidos (o en general bombeables). Se trata de un proceso *batch*, en el cual el líquido se introduce en un depósito, se bombea a través del sistema de microondas y se devuelve al depósito. Este proceso se puede mantener hasta la obtención del resultado deseado. Si el producto admite temperaturas más altas, el mismo proceso puede realizarse en circuito abierto, es decir, el producto sólo pasa una vez por el sistema de microondas y se entrega en un segundo depósito (de producto estéril).



También se puede realizar la instalación para el caso de un solo paso del producto por el sistema de microondas. En este caso se ha aumentado el factor de calidad del aplicador, para obtener un calentamiento más rápido y a mayor temperatura (mayor presión de trabajo).



Proceso UHEMP®

El proceso UHEMP (*Ultra High Electro-Magnetic Pulse*), que se halla actualmente en fase de desarrollo por Sairem Ibérica, es un nuevo concepto dentro de los procesos de esterilización. En este sentido se trata de un proceso que hay que englobar en las denominadas tecnologías frías de esterilización.

El proceso consiste en aplicar pulsos electromagnéticos sobre el producto que se desea esterilizar. Sus características principales son:

- Se trata de un proceso de esterilización fría.
- Basado en pulsos electromagnéticos (no ionizantes).
- Muy bajo consumo energético.
- Posibilidad de proceso en continuo o discontinuo.
- Preservación de las características organolépticas del producto fresco.
- Posibilidad de tratamiento de una amplia gama de productos.

Seguridad

Existen dos tipos de normas aplicables:

Compatibilidad electromagnética

Hacen referencia a la interferencia y la convivencia entre sistemas distintos dentro del espectro electromagnético.

Seguridad del personal

Son el conjunto de normas internacionales que indican las condiciones de exposición humana a la energía electromagnética. Estas normas se complementan mediante recomendaciones.

Vamos a centrarnos en el aspecto de seguridad del personal. En este sentido queremos destacar que todas las normas existentes (europeas, americanas, países del Este...) hacen referencia a la peligrosidad de la energía electromagnética en referencia al incremento de temperatura causado sobre el organismo.

En general se tiende a menospreciar este efecto térmico, el cual es extremadamente peligroso. Téngase en cuenta que una instalación industrial puede disponer fácilmente de 100 kW de microondas. Esta potencia sobre un organismo humano de 75 kg provocará un incremento de temperatura superior a 2,5 °C por segundo. Esto significa que en unos *2 segundos, la temperatura alcanzada en el cuerpo es mortal*.

Cuando calculamos el efecto sobre el organismo necesitamos incorporar el concepto de la masa corporal para poder determinar el efecto térmico. De esta forma se habla no de la potencia absoluta, sino de la densidad de potencia (vatios por kg) que se identifica como SAR. En la tabla adjunta se detallan los valores límite para distintas frecuencias, publicadas por el Consejo de la CE y recogidas por el Instituto Nacional de Higiene y Seguridad en el Trabajo.

Hay que destacar que las normas recogen diferencias en distintas partes del cuerpo para el caso en que el efecto térmico pueda ser localizado. Esto es por dos razones:

1. La circulación de la sangre realiza de forma natural una función de regulación térmica (tanto para reducir como para aumentar la temperatura del cuerpo). Según qué partes del cuerpo

Directiva 2004/40/CE, del Parlamento Europeo y del Consejo, de 29 de abril. Valores límite de exposición. Han de cumplirse todas las condiciones.

Gama de frecuencias	Densidad de corriente para cabeza y tronco, J (mA/m ²)	SAR medio de cuerpo entero (W/kg)	SAR localizado (cabeza y tronco) (W/kg)	SAR localizado (extremidades) (W/kg)	Densidad de potencia S (W/m ²)
Hasta 1 Hz	40	–	–	–	–
1-4 Hz	40/f	–	–	–	–
4-1.000 Hz	10	–	–	–	–
1 kHz-100 kHz	f/100	–	–	–	–
100 kHz-10 MHz	f/100	0,4	10	20	–
10 MHz-10 GHz	–	0,4	10	20	–
10 GHz-300 GHz	–	–	–	–	50

sean, disponen de un mayor o menor riesgo sanguíneo que permite evacuar mejor o no el calor.

2. La existencia o no de órganos vitales en las distintas partes del cuerpo.

Las normas también fijan aquellos valores que, aun no siendo límites, re-

quieren una intervención para reducirlos. En la tabla siguiente se muestran dichos valores.

Por último, queremos indicar que dichas normas (y en general todas las normas) son redactadas por organismos técnicos y por cuenta de la Comunidad Europea.

Directiva 2004/40/CE, del Parlamento Europeo y del Consejo, de 29 de abril. Valores que dan lugar a una acción (valores rms imperturbados).

Gama de frecuencias	Intensidad de campo eléctrico, E (V/m)	Intensidad de campo magnético, H (A/m)	Inducción magnética, B (É T)	Densidad de potencia de onda plana equivalente, Seq (W/m ²)	Corriente de contacto, IC (mA)	Corriente inducida en las extremidades, IL (mA)
0-1 Hz	–	1,63x10exp5	2x10exp5	–	1,0	–
1-8 Hz	20.000	1,63x10exp5/fexp2	2x10exp5/fexp2	–	1,0	–
8-25 Hz	20.000	2·10exp4/f	2,5x10exp4/f	–	1,0	–
0,025-0,82 kHz	500/f	20/f	25/f	–	1,0	–
0,82-2,5 kHz	610	24,4	30,7	–	1,0	–
2,5-65 kHz	610	24,4	30,7	–	0,4 f	–
65-100 kHz	610	1.600/f	2.000/f	–	0,4 f	–
0,1-1 MHz	610	1,6/f	2/f	–	40	–
1-10 MHz	610/f	1,6/f	2/f	–	40	–
10-110 MHz	61	0,16	0,2	10	40	100
110-400 MHz	61	0,16	0,2	10	–	–
400-2.000 MHz	3f1/2	0,008fexp1/2	0,01fexp1/2	f/40	–	–
2-300 GHz	137	0,36	0,45	50	–	–

En el caso de las normas que afectan a la energía electromagnética son redactadas por el ICNIRP (International Commission on Non-Ionizing Radiation Protection). Este organismo emite sus propios crite-

rios de recomendaciones de seguridad que detallamos a continuación y que también están recogidos por el Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo.

Tipo de exposición	Gama de frecuencias	Densidad de corriente para cabeza y tronco, J (mA/m ²) (rms)	SAR medio de cuerpo entero (W/kg)	SAR localizado (cabeza y tronco) (W/kg)	SAR localizado (extremidades) (W/kg)	Densidad de potencia S (W/m ²)
Exposición laboral	Hasta 1 Hz	40	–	–	–	–
	1-4 Hz	40/f	–	–	–	–
	4-1.000 Hz	10	–	–	–	–
	1 kHz-100 kHz	f/100	–	–	–	–
	100 kHz-10 MHz	f/100	0,4	10	20	–
	10 MHz-10 GHz	–	0,4	10	20	50 (entre 10 y 300 GHz)
Exposición de público en general	Hasta 1 Hz	8	–	–	–	–
	1-4 Hz	8/f	–	–	–	–
	4-1.000 Hz	2	–	–	–	–
	1 kHz-100 kHz	f/500	–	–	–	–
	100 kHz-10 MHz	f/500	0,08	2	2	–
	10 MHz-10 GHz	–	0,08	2	2	10 (entre 10 y 300 GHz)

Bibliografía recomendada

Parte teórica

Collin RE. Foundations for Microwave Engineering. ISBN 0-07-Y85125-5.

Edward C. Jordan, Keith G. Ondas electromagnéticas y sistemas radiantes. Balmain. ISBN 84-283-0967-1.

Paul Lorrain y Dale R. Campos y Ondas Electromagnéticas. Corson. ISBN 84-85021-29-0.

Simon Ramo, John R. Campos y Ondas. Whinnery, Theodore Van Duzer. ISBN 84-368-0006-0.

Parte práctica

Sairem Ibérica.

Incorporación de sensores ópticos al procesado de alimentos

Dr. Manuel Castillo Zambudio

Resumen

El aumento de competitividad y la expansión del sector agroalimentario europeo requieren el desarrollo continuo de sistemas eficaces de control de procesos. La mejora de los sistemas de control depende de la disponibilidad de sensores capaces de evaluar las modificaciones físico-químicas que ocurren durante el procesado de los alimentos. Una generación de sensores emergente capitaliza la escasa capacidad de penetración de la luz en los alimentos, la disponibilidad de espectrómetros miniatura, la robustez de los nuevos sistemas de adquisición de datos y el empleo de fibras ópticas y de microcomponentes electrónicos. Las características de los sensores de fibra óptica –no destructivos, de fácil instalación y mantenimiento– los convierten en una herramienta de control ideal. Durante los últimos años se han desarrollado varios sensores ópticos para el control de procesos en la industria alimentaria. Los sensores de dispersión NIR estiman los tiempos de gelificación y de corte en la elaboración de queso y permiten monitorizar la humedad de la cuajada en cuba. Los sensores de extinción evalúan la atenuación de la luz en el producto. Los sensores de transición inteligentes detectan el tránsito de un fluido a otro a través de las conducciones y los sensores de control de efluentes alertan

ante el aumento de la concentración de sólidos en los vertidos. Sin duda, la investigación en este campo contribuirá a mejorar la homogeneidad y la calidad de los alimentos, aumentando a la vez la eficacia del procesado y el beneficio empresarial.

Introducción

Seguridad y calidad son dos conceptos inseparables del procesado de alimentos. La sociedad actual reclama productos de gran calidad a precios más competitivos que, además, cumplan con una regulación alimentaria cada vez más exigente. Para mantener la calidad y la seguridad de los alimentos no sólo es necesario garantizar su salubridad sino también controlar su procesado a lo largo de toda la cadena de producción. Las industrias del sector agroalimentario se ven obligadas a mejorar la eficiencia de la producción para reducir el vertido, el ciclo de producción y los costes –aumento de rendimiento, ahorro de materias primas y energía...–, garantizando la calidad y la seguridad higiénica del producto final. La mayoría de los conceptos relativos a la seguridad alimentaria se han desarrollado durante las últimas dos décadas (normas de correcta fabricación, análisis de riesgos y control de puntos críticos, normas de asegura-

miento de la calidad, calidad total, homologación de la calidad, trazabilidad y autenticación), y todos ellos demandan mejores métodos de control. Pero la mejora de los sistemas de control y automatización requiere métodos de medida en línea que permitan monitorizar las distintas etapas de elaboración.

Holm (2003) define los sensores como instrumentos que responden a una o varias propiedades de los alimentos y transforman la respuesta en una señal, normalmente de naturaleza eléctrica. Los sensores son herramientas poderosas para la medida a tiempo real de los cambios físico-químicos de las materias primas, productos finales y subproductos durante el procesado de los alimentos. Las medidas adquiridas mediante sensores instalados en línea, en combinación con los controladores y actuadores adecuados, permiten la activación/desactivación de mecanismos automáticos, la implementación de sistemas de alarma y la aplicación de medidas correctoras, mejorando el rendimiento de los procesos industriales y la calidad del producto final.

Según el procesado de la señal, los sensores se pueden clasificar en dos grupos: *sensores primarios*, que determinan directamente una propiedad específica como, p. ej., la temperatura, y *sensores analíticos o inteligentes*, que detectan variaciones de un parámetro en función del tiempo y mediante ecuaciones de predicción estiman parámetros tecnológicos de control –p. ej., el tiempo de corte en la elaboración de queso–. De acuerdo con Kress-Roger (1993), los sensores se clasifican según su uso en cuatro grupos: los *sensores "in-line"* se instalan directamente en las paredes de una conducción principal. Algunos *sensores "in-line"* se

instalan en la cara interna de la conducción y entran en contacto con el alimento, mientras que otros se instalan sobre la pared externa, bien directamente, o a través de una ventana, cuyo material depende del tipo de sensor. Los *sensores "on-line"*, al igual que los anteriores, se instalan en la pared de una conducción que se deriva de la conducción principal para alojar al sensor. Este tipo de sensores requieren, por tanto, el desvío provisional de una alícuota del alimento a través de un *by-pass*, que permite el retorno de la muestra al caudal principal tras la medida, o bien la extracción completa de la muestra a través de una línea de sangrado. Finalmente, las *medidas "at-line"* y *"off-line"* se realizan mediante instrumentos de laboratorio localizados en el área de producción (medida *"at-line"*) o en un laboratorio químico (medida *"off-line"*). Una "Acción Concertada Europea" (ASTEQ, *Artificial sensing techniques for the evaluation of quality*) clasifica los sensores según la naturaleza de la señal en los siguientes grupos: a) *biosensores*, que emplean enzimas o anticuerpos; b) *sensores de agentes selectivos*, que emplean películas de ciertos compuestos o materiales complejos; c) *de ultrasonidos*; d) *de variación de frecuencia*; e) *eléctricos*; y f) *electromagnéticos*, que incluyen los sensores ópticos entre otros. Los sensores electromagnéticos se clasifican en función de la longitud de onda que utilizan. Así, por ejemplo, los sensores electromagnéticos que emplean radiación infrarroja se subdividen en sensores de infrarrojo cercano (700-2.500 nm), infrarrojo medio (2.500-30.000 nm), infrarrojo lejano (hasta 1.000.000 nm) y de

termografía (1-15 μm). También podemos clasificar los sensores ópticos en sensores de absorción, transmisión y dispersión, dependiendo del tipo de interacción luz/materia que se emplea en la medida.

En la actualidad, existe un gran número de sensores ópticos disponibles a nivel comercial. Sensores que emplean luz visible para la medida de color (colorímetros), sensores de infrarrojo para la determinación de componentes químicos, el control de calidad y la medida de temperatura en los alimentos, etc. Los esfuerzos científicos y tecnológicos en esta área se han centrado durante las últimas décadas en el desarrollo de sensores robustos, simples y baratos. Una nueva generación de sensores emerge con fuerza gracias a la reducida capacidad de penetración de la luz en los alimentos, la disponibilidad de pequeños espectrómetros de fibra óptica, la robustez de los nuevos sistemas de adquisición de datos y el empleo de fibras ópticas y microcomponentes electrónicos. A estas ventajas se une la enorme versatilidad de los sensores ópticos en relación con el procedimiento de realización de la medida. Por ejemplo, mientras que la determinación de la temperatura es directa, una determinación óptica se puede realizar a diferentes longitudes de onda y empleando procedimientos ópticos de diferente naturaleza (reflectancia, fluorescencia, etc.), o configuraciones de medida diversas (absorción, dispersión a diferentes ángulos, transmisión, etc.). La evolución de los sensores ópticos se ve, además, reforzada con el desarrollo de avanzados modelos matemáticos y estadísticos "chemometrics", y de algoritmos eficaces

que extraen y utilizan la información química contenida en las señales ópticas procedentes de los alimentos para controlar y mejorar los procesos industriales.

Los sensores ópticos no sólo permiten la determinación cuantitativa de propiedades físico-químicas, como la concentración de ciertos componentes de los alimentos, sino que en la mayoría de los casos facilita la realización de medidas de naturaleza cualitativa que no son proporcionales a propiedades físicas o químicas específicas como en el caso anterior, pero que son proporcionales a parámetros de gran importancia en el control de procesos. El desarrollo de una tecnología óptica de control requiere no sólo el diseño del sensor en sí, sino también establecer los algoritmos que permitan la estimación de los parámetros tecnológicos necesarios para la optimización de la eficiencia del procesado de alimentos.

Durante la última década se han desarrollado varios sensores ópticos de interés para la industria alimentaria. Payne *et al.* (1993) proponen un sensor óptico de dispersión de radiación NIR que emplea dos fibras ópticas para monitorizar la coagulación de la leche y estimar el tiempo de corte. El sensor de dispersión NIR también permite la predicción del tiempo de coagulación de Berridge (Castillo, 2002) y el tiempo de gelificación determinado mediante reometría (Castillo *et al.*, 2006). Payne (2000) introduce sensores de dispersión que monitorizan la concentración de sólidos en efluentes de quesería. Gillette *et al.* (2002) diseñan otro sensor de dispersión que mediante el empleo de tres fibras ópticas determina la atenuación de la

luz en el interior de la leche. Basándose en dicha tecnología, estos autores desarrollan un sensor que mide la concentración de grasa en leche y nata. Danao y Payne (2003) desarrollan un sensor óptico de transmisión que detecta la interfase –transición– entre dos líquidos diferentes que fluyen a través de los sistemas de conducción. Recientemente, Castillo *et al.* (2004) encuentran una correlación significativa entre la cinética de la coagulación medida mediante un sensor de dispersión NIR y los parámetros cinéticos del proceso de sinéresis. Basándose en esta interacción, dichos autores (Castillo *et al.*, 2005b) desarrollan un sensor de desuerado (LFV –“Large Field of View”– sensor) que estima los tiempos de gelificación y de corte en la elaboración de queso, y también permite estimar la humedad de la cuajada en la cuba de cuajar. Más recientemente, Álvarez *et al.* (2009) y Lamb *et al.* (2008) han trabajado respectivamente en el desarrollo de sendos sensores ópticos para la estimación “*in-line*” de la estabilidad de las emulsiones cárnicas durante el picado y del grado de desnaturalización de las proteínas séricas durante el tratamiento térmico de la leche. Estas dos últimas aplicaciones se encuentran en fase inicial de desarrollo.

Sensor de coagulación y predicción del tiempo de corte

La evaluación en cuba de la dureza de la cuajada y la estimación de los tiempos de coagulación y de corte son esenciales para el control de la coagulación durante la elaboración de queso. Las varia-

ciones de la composición de la leche y de las condiciones de coagulación ejercen un impacto considerable en la dureza de la cuajada y, por tanto, en el tiempo de corte. La selección óptica del mismo es más importante en plantas pequeñas y poco automatizadas en las que las variaciones existentes, tanto en composición de los diferentes lotes de leche como en los procedimientos de coagulación, son más acusadas. Las factorías de menor escala también suelen tener esquemas de producción más flexibles que contribuyen a incrementar la variabilidad de la duración del proceso de coagulación. Por el contrario, las fábricas de mayor tamaño, fuertemente automatizadas, utilizan esquemas de producción perfectamente programados que no permiten modificaciones del tiempo de corte. Por este motivo, recurren generalmente a la estandarización de la leche para su control. Pero, desafortunadamente, siempre existe cierto riesgo de que se produzcan variaciones imprevistas de las condiciones de procesado, e incluso errores humanos, que podrían resultar en pérdidas económicas considerables como consecuencia de su gran escala de transformación. En estos casos, un sensor “*in-line*” que monitoree de forma objetiva la evolución de la coagulación y de la dureza de la cuajada podría proporcionar información a tiempo real que permitiría tomar medidas correctoras adecuadas para minimizar las pérdidas de grasa y finos.

Además, es bien conocido que el corte anticipado del gel supone una pérdida de rendimiento por la debilidad de la estructura proteica, mientras que su demora eleva el rendimiento pero también

el contenido de agua de la cuajada, que disminuye la calidad del queso al alterar el afinado. Por tanto, parece lógico asumir que debe existir un momento óptimo para el corte en el que las características del gel determinan un máximo rendimiento, homogeneidad y calidad (Castillo, 2002). Los parámetros que definirían ese punto de corte ideal no han sido aún caracterizados desde una perspectiva científica. La figura 1 muestra las fuentes de variación que afectan al tiempo de corte, así como las consecuencias principales de su selección inadecuada. El autor no es conocedor de ningún estudio riguroso que evalúe el impacto económico de la selección del tiempo de corte y que incluya todos los factores involucrados: coste energético de corte y agitación, rendimiento quesero, coste de los defectos del queso asociados con un contenido inadecuado de humedad de la cuajada y, sobre todo, homogeneidad y calidad del producto final.

De todo lo anterior, se desprende el interés de un método "in-line" para monitorizar la coagulación y determinar los tiempos de coagulación y de corte. En la industria quesera, el corte se realiza a un tiempo fijo o se delega en el juicio subjetivo del quesero. Esta práctica ha demostrado ser funcional, pero no ha demostrado ser óptima. Durante las últimas décadas se han propuesto numerosos equipos para la monitorización de la coagulación y/o la estimación del tiempo de corte (gelógrafo, formógrafo, viscosímetro, reómetro, etc.). En general, estos sistemas que estudian propiedades reológicas son destructivos y no resultan prácticos en línea. La alternativa son los equipos no destructivos basados en la medida de la conductividad térmica, eléctrica y de ondas luminosas, vibraciones y ultrasonidos. Las técnicas vibracionales, térmicas y ópticas están despertando grandes expectativas, pero la gran evolución de los sistemas de fibra óptica y de procesado automático de datos está dando ventaja a los métodos ópticos. Por el momento no se ha conseguido un sistema completamente eficaz y adecuado para determinar de forma objetiva el tiempo de corte ideal, aunque algunos métodos existentes permiten reproducir fielmente el tiempo de corte establecido por el quesero.

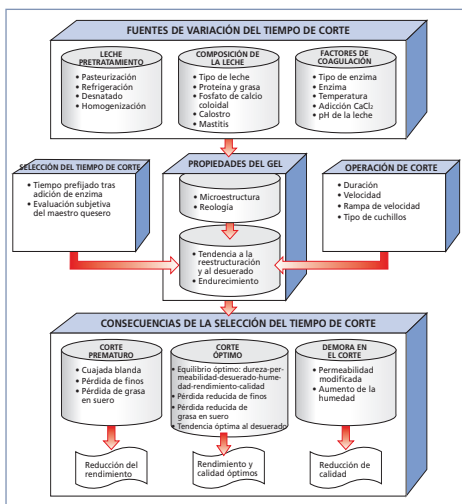


Figura 1. Relación entre las propiedades del gel de caseína y la selección del tiempo de corte según Castillo (2006).

El sensor óptico propuesto por Payne *et al.* (1993) mide la variación de intensidad de dispersión de radiación NIR (880 nm) mediante dos fibras ópticas separadas a 0,7 mm de distancia. La luz procedente de un diodo de emisión de luz (LED) es transferida hasta la leche mediante una fibra óptica, mientras que la luz disper-

sada por la leche es transmitida mediante una fibra adyacente hasta un detector óptico (TSL 245, TAOS, Dallas, TX, USA) (figura 2).

Esta configuración óptica suministra una señal proporcional a los cambios que ocurren en la estructura proteica de la leche durante la coagulación. La señal contiene información sobre los cambios físicos, el tamaño y/o la estructura de las micelas de caseína durante la hidrólisis enzimática y la formación del gel. Se observa que el perfil de dispersión aumenta sigmoidalmente durante las coagulaciones ácida, enzimática y mixta. El aumento de señal depende del tipo de leche (p. ej., 15-21% en leche de cabra y 50% en leche desnatada de vaca). La ratio de dispersión se genera dividiendo el voltaje, V , por el voltaje inicial, V_0 , correspondiente a la media de los voltajes obtenidos durante el primer minuto tras la adición de enzima. La ratio de dispersión comienza con un valor unidad y representa el porcentaje de aumento de la señal durante la coagulación. El perfil de dispersión muestra una fase de latencia (figura 3, I), donde las reacciones de hidrólisis predominan sin detectarse un cambio aparente en la ratio de dispersión. La ratio de dispersión aumenta durante la formación del gel debido a la unión entre las micelas de caseína.

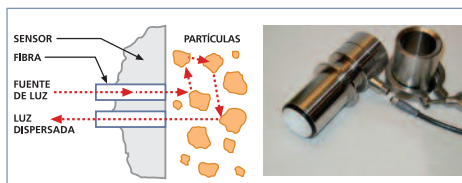


Figura 2. Origen de la señal del sensor de dispersión en leche durante la coagulación, según Payne y Castillo (2007).

Como consecuencia, se distingue una fase sigmoidal (figura 3, II), donde las reacciones de agregación micelar predominan, y una fase asintótica (figura 3, III), donde la unión entre las micelas de caseína continúa mientras se desarrolla la firmeza del gel (aumento de la fuerza y número de enlaces). A partir del perfil de dispersión se obtiene un parámetro de interés tecnológico, t_{\max} (tiempo desde la adición de enzima hasta que se alcanza la velocidad máxima de incremento de la ratio de dispersión). El parámetro t_{\max} se correlaciona fuertemente con la constante de hidrólisis enzimática (Saputra, 1992), lo que permite al sensor óptico determinar indirectamente la velocidad de la reacción de hidrólisis. Cuando la temperatura, el pH o las concentraciones de calcio o de enzima cambian, t_{\max} varía en consonancia. Castillo (2002) observa que t_{\max} varía inversamente con la concentración de enzima de acuerdo con la ecuación de Foltmann, al igual que el tiempo de coagulación de Berridge, y que la pendiente del perfil de dispersión a $t = t_{\max}$ sigue la ecuación de Arrhenius en función de la temperatura.

Como se indica anteriormente y se observa en la figura 3, el perfil de dispersión no sólo contiene información sobre la constante de velocidad de hidrólisis, sino también sobre las constantes de velocidad de los procesos de formación del gel. Castillo (2002) obtiene los valores de las constantes de velocidad de las reacciones de agregación micelar, k_2 , y endurecimiento del gel, k_1 , a partir del perfil de dispersión, a tres niveles de proteína y cinco niveles de temperatura diferentes. Los valores estimados para di-

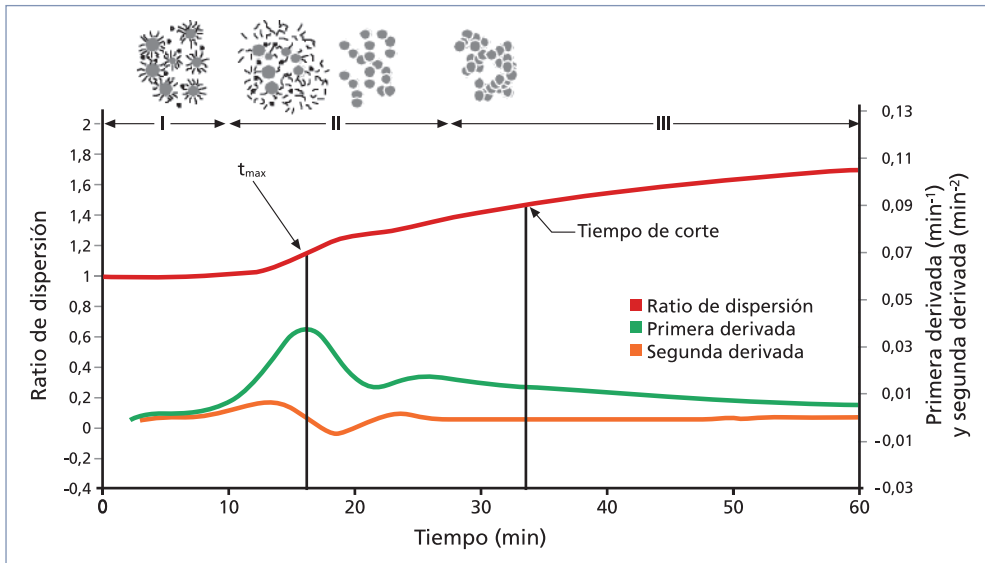


Figura 3. Perfil de dispersión durante la coagulación de leche y su primera y segunda derivadas. I: fase de latencia; II: fase sigmoide, y III: fase asintótica. Para explicación de los procesos químicos implicados en cada fase, ver texto. Según Payne y Castillo (2007).

chas constantes en leche de cabra se recogen en la tabla 1.

Por tanto, no resulta sorprendente que el parámetro óptico t_{\max} esté muy correlacionado con el tiempo de corte. Payne *et al.* (1993) desarrollan la siguiente ecuación para estimar el tiempo de corte, t_{cut} :

$$t_{\text{cut}} = \beta t_{\max} \quad \text{Ecuación [1]}$$

El coeficiente β varía entre 1,15 y 2,4 en función del tipo de enzima y leche empleados, así como del tipo de producto elaborado, y se calibra en planta para que reproduzca fielmente la selección del tiempo de corte del maestro quesero. No obstante, la ecuación [1] sólo es adecuada si la concentración de proteína es constante. Castillo (2002) observa que un aumento de proteína produce una disminución significativa de β . Este hecho permite el desarrollo de un algoritmo que

corrige la predicción del tiempo de corte en función del contenido proteico:

$$t_{\text{cut}} = \beta t_{\max} (1 + \gamma \% \text{ proteína}) \quad \text{Ecuación [2]}$$

La constante γ corrige el valor de β según la concentración de proteína. El sensor de coagulación también resulta útil para la predicción de otros parámetros característicos de la coagulación. Así, t_{\max} permite la predicción del tiempo de coagulación de Berridge (Castillo, 2002) y del tiempo de gelificación determinado mediante reómetro (Castillo *et al.*, 2006).

Determinación de la actividad coagulante mediante dispersión de radiación infrarroja

La actividad coagulante de los “cuajos” comerciales se determina habitualmente

Tabla 1. Estudio del efecto de la temperatura y la concentración de proteína sobre los parámetros cinéticos de agregación micelar y endurecimiento del gel mediante dispersión de radiación NIR en leche de cabra.

	R_{∞}	β_1 (%)	k_1 (s ⁻¹)	k_2 (s ⁻¹)	τ_1 (s)	τ_2 (s)
Temperatura (°C)						
20	1,67 ^a	58,6 ^a	0,000263 ^a	0,00237 ^a	2942 ^a	1905 ^a
25	1,87 ^b	27,6 ^b	0,000324 ^a	0,00810 ^a	2306 ^b	885 ^b
30	2,08 ^c	14,4 ^c	0,000469 ^a	0,0310 ^a	1531 ^c	379 ^c
35	2,14 ^c	9,93 ^d	0,000888 ^b	0,100 ^b	857 ^d	166 ^d
40	2,13 ^c	6,19 ^d	0,00172 ^c	0,365 ^c	492 ^d	77 ^d
Proteína (%)						
3	1,79 ^e	17,3 ^e	0,000913 ^e	0,201 ^e	1277 ^e	378 ^e
5	2,04 ^f	25,7 ^f	0,000706 ^{ef}	0,073 ^f	1718 ^{ef}	630 ^f
7	2,11 ^g	27,4 ^f	0,000580 ^f	0,030 ^f	1881 ^f	1040 ^g

†^{a-g} Medias con los mismos superíndices no son significativamente diferentes ($P < 0,05$).

‡ N = 3 para todos los tratamientos.

Según Castillo et al. (2003).

mediante los métodos de referencia de la IDF (International Dairy Federation) basados en el empleo del tiempo de coagulación de Berridge (t_{bc}) como método de determinación del momento de gelificación. Este método se basa en la observación de los flóculos iniciales de caseína sobre la pared de vidrio de un tubo de ensayo, por lo que su reproducibilidad y repetibilidad dependen enormemente del operario. Recientemente, un estudio realizado por Tabayejnehad et al. (2009) compara la actividad coagulante obtenida mediante el método de Berridge y un método óptico de dispersión de radiación infrarroja. El instrumento, diseñado para determinación de la actividad coagulante en el Departamento de Biosystems and Agricultural Engineering de la Universidad de Kentucky, emplea la misma tecnología óptica que el sensor de predicción del tiempo de corte ante-

riormente descrito, pero adaptado para uso específico de laboratorio (figura 4).

Este coagulómetro de laboratorio supone un método consistente y preciso para estudiar la cinética de las enzimas coagulantes. El instrumento está convenientemente equipado con dos cubetas de medida para determinación por duplicado y dispone de un control de temperatura exhaustivo que permite la determinación exacta de la actividad coagulante de los cuajos, de acuerdo con los estándares IDF e ISO. El sistema monitoriza la temperatura de la leche y los cambios de dispersión NIR (880 nm) y de pH (opcionalmente) en ambas cubetas. De forma complementaria, la combinación del sensor óptico de coagulación con sensores de temperatura y de pH permite el empleo del instrumento para la evaluación de nuevos cultivos lácticos, cuajos, aditivos y para el estudio de innovaciones en el protocolo de procesado de

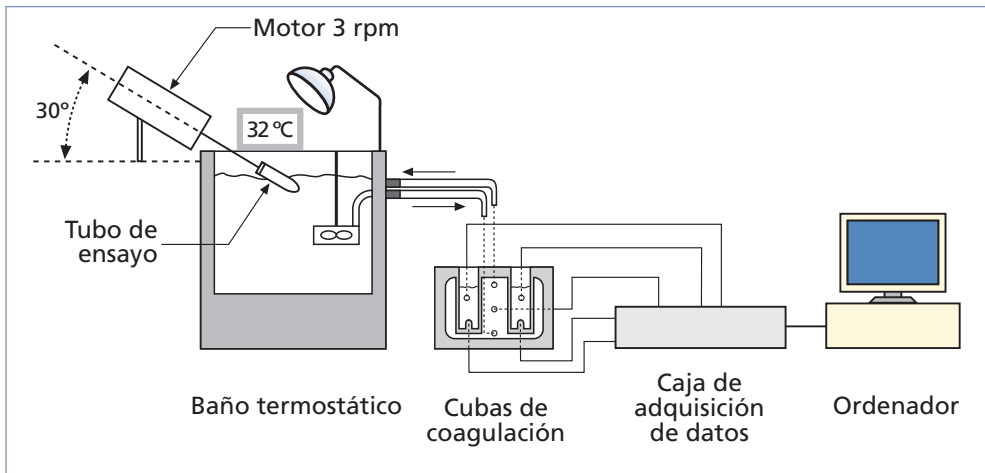


Figura 4. Esquema del instrumento de laboratorio para determinación de los cambios de dispersión NIR (880 nm) durante la coagulación de la leche. Conexiones: R1 = sensor de dispersión NIR de la cuba 1; R2 = sensor de dispersión NIR de la cuba 2; T1 = sensor de temperatura de la cuba 1; T2 = sensor de temperatura de la cuba 2; Tw = sensor de temperatura del agua circulante. Según Tabayejnehad, et al. (2009).

queso y de yogur, así como para la optimización de la eficiencia de fabricación de productos lácteos gelificados.

Durante la coagulación, el equipo calcula a tiempo real la primera y segunda derivadas del perfil de dispersión con respecto al tiempo a fin de obtener cinco parámetros ópticos (t_{2max} , t_{max} , t_{2min} , t_{2max2} y t_{2min2}) de acuerdo con lo descrito por Castillo (2002).

Los estudios realizados (Tabayejnehad et al., 2009) demuestran que todos los parámetros ópticos son significativamente diferentes de t_{bc} (tabla 2). La diferencia más pequeña (0,33 min) se observa entre t_{bc} y el parámetro óptico t_{2min} . Sin embargo, como se aprecia en la tabla 3, no se observan diferencias significativas ($P < 0,05$) entre la actividad coagulante determinada mediante el tiempo de coagulación de Berridge y la obtenida mediante los parámetros ópticos (t_{max} y t_{2min}), por lo que el método óptico pro-

puesto representa una alternativa objetiva, precisa y sencilla al método de Berridge para la determinación de la actividad coagulante expresada en IMCU ml^{-1} (de acuerdo con los métodos de referencia de la IDF).

Determinación de grasa mediante un sensor de extinción

El empleo de centrifugas para desnatado y estandarización de la leche antes de su coagulación es habitual en la industria láctea. Para el control de la concentración de grasa en crema (35-45%) y leche es necesario el desarrollo de un sensor en línea económico y fiable. El sistema MilkoScan® es un aparato de medida empleado habitualmente en la industria, pero desafortunadamente no resulta práctico ni económico para control en planta. Los sensores ópticos dispo-

Tabla 2. Test “t de Student” para la diferencia entre la media del tiempo de coagulación de Berridge (t_{bc}) y los parámetros ópticos (t_{2max} , t_{max} , t_{2min} , t_{2max2} y t_{2min2})^a.

H ₀	N	Media (min)	SD (min)	t	P
$t_{bc}-t_{2max}$	29	2,33	0,07	147	< 0,0001
$t_{bc}-t_{max}$	29	1,32	0,07	80	< 0,0001
$t_{bc}-t_{2min}$	29	0,33	0,09	21	< 0,0001
$t_{bc}-t_{2max2}$	29	-1,37	0,10	-71	< 0,0001
$t_{bc}-t_{2min2}$	29	-4,09	0,37	-57	< 0,0001

^aH₀, hipótesis nula; N: número de observaciones; Media: media de las diferencias; SD: desviación estándar de la diferencia; t: estadístico t de Student; P: probabilidad de que el estadístico t de Student exceda su valor observado.

Según Tabayehnejad et al. (2009). Definición de parámetros ópticos (Castillo, 2002).

Tabla 3. Valores de actividad coagulante, a_t , de quimosina (Chymax), calculados mediante diferentes indicadores de la coagulación: tiempo de coagulación de Berridge (t_{bc}) y parámetros ópticos (t_{2max} , t_{max} , t_{2min} , t_{2max2} y t_{2min2}).

Indicador de coagulación	a_t (IMCU ml ⁻¹) ¹
t_{bc}	581 ^a
t_{2max}	589
t_{max}	584 ^a
t_{2min}	581 ^a
t_{2max2}	578
t_{2min2}	580

¹ Medias de mínimos cuadrados. Medias con el mismo superíndice no son significativamente diferentes (P < 0,05). N = 29.

Según Tabayehnejad et al. (2009).

nibles se saturan a concentraciones de grasa superiores al 6-15%. El sensor de extinción propuesto por Payne et al. (2002) para esta aplicación no se satura hasta concentraciones superiores al 50% y tiene un coeficiente de variación del 2% en leche homogeneizada (determina-

ciones realizadas a 25 °C). El sensor de extinción (figura 5) utiliza tres fibras ópticas, una que conduce la luz hasta la leche y otras dos fibras usadas para medir las intensidades, I_1 e I_2 , a las distancias radiales, r_1 y r_2 , separadas entre sí 1 mm. El cociente de intensidades I_1/I_2 es proporcional al contenido de grasa en leche entre 15 y 50%. El sensor de extinción consta de un diodo de emisión de luz (LED) que emite a 470 nm, dos detectores (TAOS 257, TAOS Inc., Plano, TX, USA), tres fibras ópticas (Spectran Specialty Optics Company, Avon, CN, USA), y un circuito integrado de 7,5 cm de diámetro, todo ello alojado en el interior de un cuerpo de acero inoxidable. Los amplificadores analógicos (AD521JD) y una unidad computacional analógica (ACU; AD538BD), para obtener a tiempo real el cociente de intensidades, se encuentran instalados en el circuito integrado. Este divisor de señal proporciona un voltaje que es proporcional al cociente de intensidades.

La dispersión de radiación luminosa es el fenómeno óptico dominante a altas concentraciones de grasa. En este caso

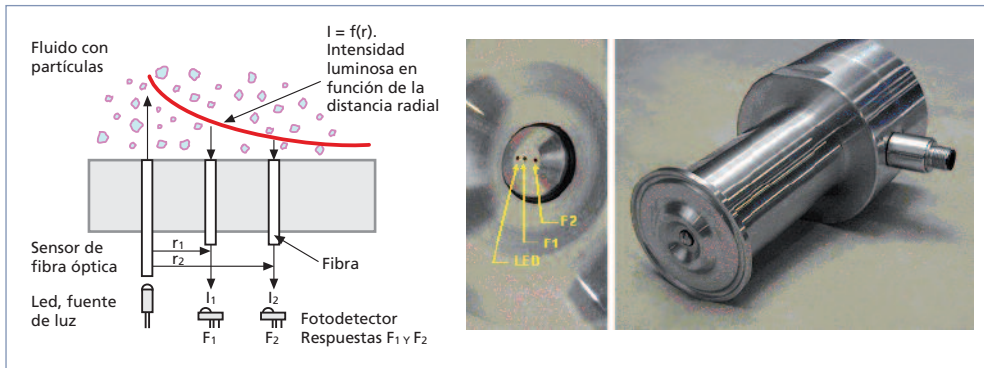


Figura 5. Configuración óptica de tres fibras empleada para determinación de grasa. Se observa la fuente de radiación enfocada sobre una fibra y otras dos fibras receptoras localizadas a distancias radiales r_1 y r_2 enfocadas sobre los detectores con respuestas respectivas F_1 y F_2 . Según Payne et al. (2005).

la distribución de luz dispersada por un medio con partículas suele aproximarse mediante la ecuación propuesta por Bolt y TenBosch (1993):

$$I(r) = \frac{I_0}{r^m} e^{(\kappa cr)} \quad \text{Ecuación [3]}$$

donde I_0 = intensidad aparente en el centro de la fibra emisora, $I(r)$ = intensidad en función de la distancia radial, r = separación entre los centros de las fibras emisora y receptora, κ = coeficiente de dispersión, c = concentración de grasa y m = constante. El cociente de intensidades, I_1/I_2 , se reduce a la siguiente ecuación:

$$\frac{I(r_1)}{I(r_2)} = \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^m e^{\kappa c(r_2 - r_1)} \quad \text{Ecuación [4]}$$

Esta ecuación describe el aumento del cociente de intensidades con el incremento de la concentración de grasa. La figura 6 muestra que salvo para concentraciones muy bajas de grasa en crema y en leche, el cociente de intensidades aumenta con el porcentaje de grasa.

Sensor de transmisión para detección de transiciones

Los sensores de transición determinan el cambio de un producto a otro mientras éstos fluyen a través de conducciones en un sistema de procesado de alimentos. Un ejemplo de transición es el paso leche-agua o agua-leche en el pasteurizador de cualquier industria láctea. Los sensores de transición determinan la interfase entre dos productos, mejorando el control sobre el proceso, reduciendo el vertido y aumentando la seguridad alimentaria. En general, lo que estos sensores detectan es el cambio de un nivel predeterminado de transmitancia o reflectancia (i.e., son sensores de respuesta sencillos), pero la respuesta del sensor varía al cambiar de producto en función de su composición química, por envejecimiento de la fuente de luz, rayado de las lentes, etc., obligando a la recalibración continua. En cambio, la determinación en línea del tiempo de transición entre productos, que depende de las propiedades reológicas de los fluidos,

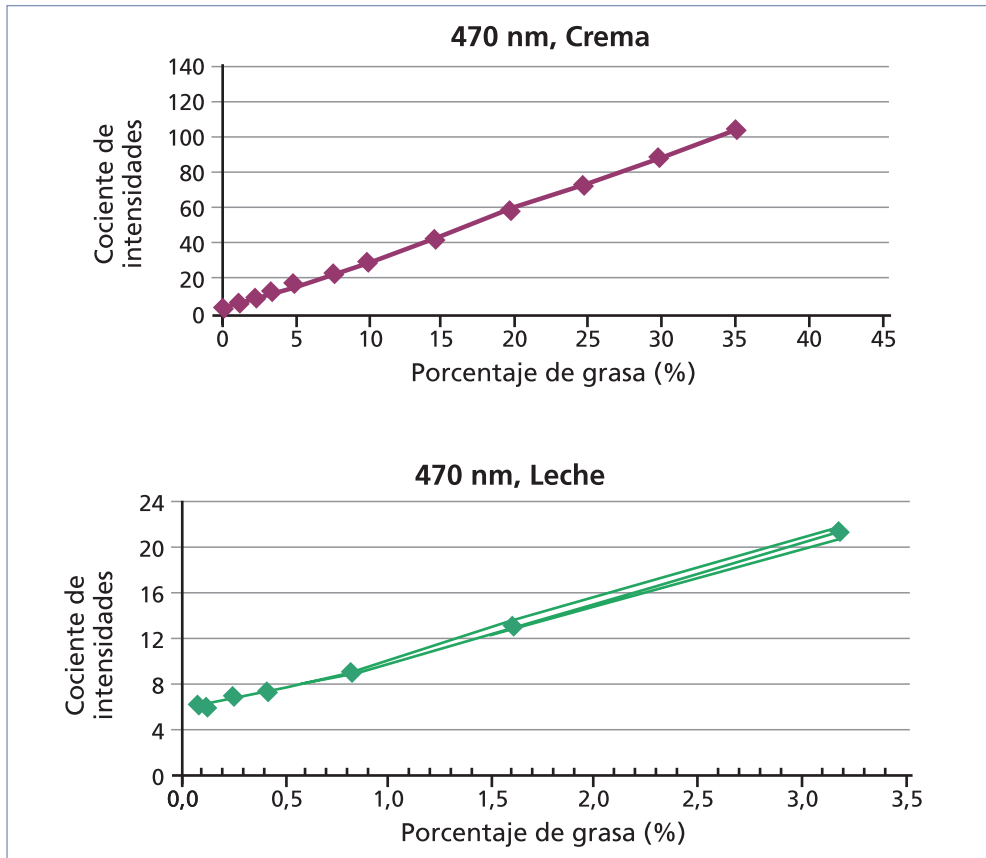


Figura 6. Variación del cociente de intensidades medido con el sensor de extinción a 470 nm en función del contenido graso de leche y crema, según Payne et al. (2002).

de la velocidad de flujo y de la longitud de la conducción, disminuye la necesidad de recalibración. Danao y Payne (2003) proponen un sensor de transmisión (figura 7) que emplea dos fibras ópticas enfrentadas a una distancia ajustable en el rango 3,6 y 6,9 mm, que permite adaptar la intensidad de la respuesta a la turbidez de los productos. Al final de una de las fibras se sitúa la fuente de luz (LED; L2791-02; 880 nm) y al final de la segunda fibra un fotodetector de silicio (TSL 235, TAOS, Dallas, TX). Los datos se adquieren a una velocidad de 10 puntos

por segundo, lo que proporciona suficiente resolución para generar las curvas de transición. La señal procedente del fotodiodo (F) es transmitida a través del producto y se convierte en una señal lineal y proporcional a la concentración mediante la transformación logarítmica $G = \ln(F)$. Un algoritmo desarrollado por Danao y Payne (2003) permite la estimación en línea del "punto de transición" que se corresponde con el punto de inflexión de la curva de transición (una vez transformada) y del "tiempo de transición" (figura 7). La adquisición de datos

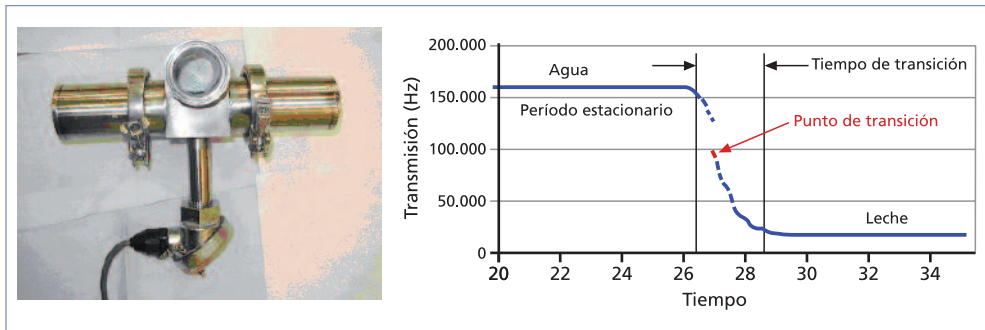


Figura 7. Prototipo del sensor de transición y representación gráfica del punto y del tiempo de transición para la transición agua-leche. De acuerdo con Danao y Payne (2003).

y los cálculos correspondientes al algoritmo de estimación del punto y del tiempo de transición se realiza mediante Visual Basic (versión 6.0, Microsoft, Redmond, Wash, USA).

Sensor de dispersión para control de efluentes lácteos

La monitorización de la concentración de sólidos en los efluentes de las industrias queseras permite controlar los vertidos, detectar pérdidas inesperadas de materias primas por deficiencias de sellado en tanques de almacenamiento o conducciones, revelar ineficiencias en el procesado y estimular a los operarios en la mejora de su desempeño (la monitorización de efluentes revela deficiencias en las operaciones realizadas por los operarios). Payne (2000) desarrolla un sensor de dispersión que emplea luz azul y proporciona una señal lineal a la concentración de sólidos en disoluciones de productos lácteos como las típicamente presentes en los efluentes de las industrias queseras y lácteas (figura 8). El sensor permite monitorizar la concentración de sólidos en los efluentes (particu-

larmente glóbulos grasos y caseína) dentro del rango de concentración 0-1%. La luz azul a 470 nm es la más adecuada para la medida de pequeñas concentraciones de caseína y grasa. Ensayos industriales han mostrado que la concentración de partículas de grasa y caseína se correlaciona más con la señal a 470 nm que a otras longitudes de onda. Longitudes de onda más largas, como por ejemplo, luz infrarroja a 880 nm, son dispersadas fuertemente por los glóbulos grasos, pero mínimamente por las partículas de caseína. Los componentes optoelectrónicos del sensor de control de efluentes (figura 8) son similares a los descritos previamente para el sensor de predicción del tiempo de corte. Las principales diferencias son la fuente de luz y el cuerpo metálico que aloja los componentes optoelectrónicos.

Sensor de sinéresis

El proceso de sinéresis es una etapa decisiva en la elaboración de queso, al regular el contenido de humedad, minerales y lactosa de la cuajada, e incidir de forma directa en la fase de maduración. Muchos

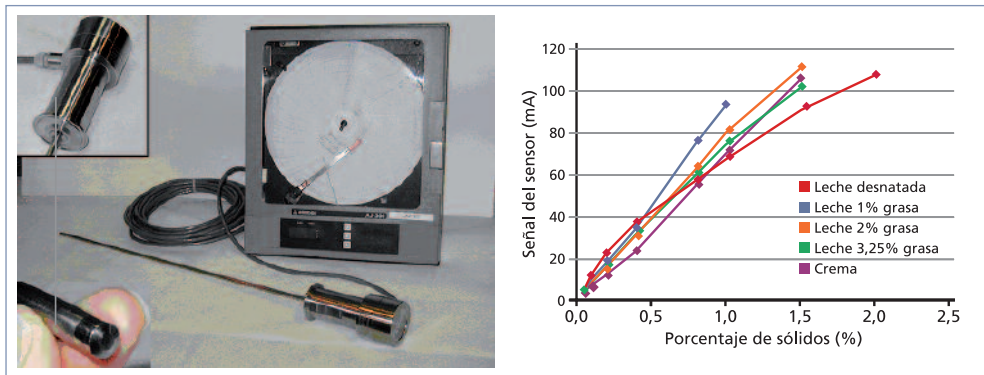


Figura 8. Sensor de dispersión para control de efluentes en la industria láctea. Respuesta del sensor a diluciones de diferentes productos lácteos con contenido de sólidos comprendido entre 0 y 2%, según Payne (2000) y Payne (2004).

defectos habituales del queso son consecuencia del elevado contenido acuoso de la cuajada al inicio de la maduración. Durante la maduración, las bacterias lácticas producen enzimas que modifican los atributos sensoriales de la cuajada transformándola en queso (McSweeney y Fox, 1993). Los factores que influyen en el crecimiento microbiano o en la producción o actividad de enzimas afectan al proceso de maduración (Choisy, 1989). La actividad del agua (a_w) es uno de los factores más importantes que regulan el crecimiento microbiano y la acción enzimática. En el queso, a_w viene determinada por el contenido de agua y de minerales que a su vez dependen de la intensidad de la sinéresis. Una mejora en el control de la sinéresis redundaría en valores más homogéneos de lactosa, minerales, pH y humedad de la cuajada al inicio de la maduración, incrementando el control sobre este proceso y reduciendo la proporción de quesos que incumplen las normas de calidad.

La determinación de la cinética del desuerado de la cuajada durante la agita-

ción en la cuba quesera tiene una serie de dificultades evidenciadas por las numerosas y variadas técnicas que han sido propuestas para su determinación. Walstra *et al.* (1985) y Walstra (1993) han revisado las distintas técnicas que han sido aplicadas para medir la sinéresis: a) medida de la contracción de la cuajada determinada mediante cambios de masa, área o volumen; b) medida de la expulsión de suero o del grado de dilución determinado mediante la adición de un trazador; c) determinación del contenido de extracto seco en los granos de cuajada; y d) determinación de la densidad de los granos de cuajada. Pese a los numerosos métodos de evaluación de la sinéresis propuestos, a nivel industrial este proceso aún se controla empíricamente, en todo el mundo, mediante regulación del tratamiento mecánico y de parámetros como el tiempo y la temperatura de procesado.

Aunque numerosos autores afirman que la cinética de la sinéresis se puede describir mediante una ecuación de primer orden (Marshall, 1982; Castillo *et al.*,

2005a), pocos autores han estudiado directamente la contracción de la cuajada por la dificultad de su medida. Estudios realizados por Castillo *et al.* (2006) han determinado la contracción de la cuajada mediante un sensor de desplazamiento láser, confirmando que se ajusta a una cinética de primer orden. La dilución de los glóbulos grasos en el suero durante la sinéresis ha sido estudiada por Castillo *et al.* (2005a), y sigue también una cinética de primer orden, lo que sugiere que la concentración de grasa podría utilizarse como "trazador interno" para la monitorización de la sinéresis. En base a esta hipótesis, dichos autores han desarrollado un sensor de reflexión difusa NIR (980 nm) de amplio campo de visión (sensor LFV; figura 9) que permite monitorizar tanto la coagulación de la leche como el desuerado de la cuajada (Castillo *et al.*, 2005b), y predecir la variación del contenido de humedad de la cuajada en función del tiempo de agitación en la cuba de cuajado. El amplio campo de visión del sensor LFV permite promediar las oscila-

ciones continuas de intensidad luminosa reflejada/dispersada por la mezcla de cuajada y suero, que son originadas por la gran heterogeneidad de las fases. La radiación luminosa incidente viaja a través de una fibra óptica de 5 mm de diámetro, un polarizador vertical y una ventana óptica de gran diámetro, hasta que alcanza la muestra (*i.e.*, la única radiación que incide sobre la muestra está polarizada verticalmente). La radiación reflejada/dispersada por la muestra atraviesa nuevamente la ventana óptica y un polarizador horizontal que bloquea la radiación polarizada verticalmente y llega hasta el detector a través de otra fibra óptica de 5 mm. Puesto que sólo la radiación que ha rotado 90° tras interactuar con la muestra llega al detector, el sensor es considerablemente más sensible a la radiación dispersa que cambia de orientación al atravesar la muestra que a la radiación especular originada en la superficie de la ventana óptica o que procede, sin rotar, de la superficie de los granos de cuajada. La disminución de la reflexión especular pretende aumentar la

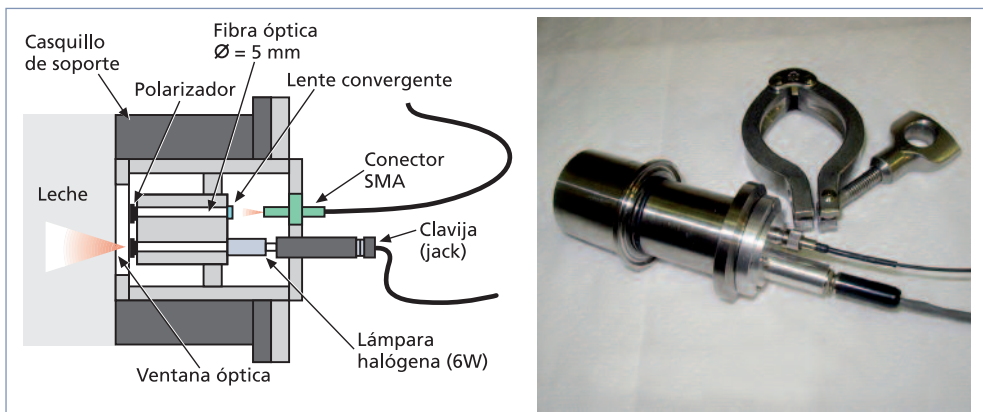


Figura 9. Sensor de fibra óptica LFV –Large Field of View– para monitorización en cuba de la coagulación de la leche y el desuerado de la cuajada. Según Castillo *et al.* (2005b) y Castillo *et al.* (2007).

sensibilidad del sensor a algunos de los fenómenos que ocurren en la muestra de suero y cuajada durante el desuerado.

La ratio de intensidad derivada del sensor crece sigmoidealmente (~23%) durante la coagulación y disminuye de forma logarítmica durante el desuerado (figura 10). La disminución de la señal durante el desuerado, que varía entre el 25 y 61% según las condiciones experimentales, aumenta con la temperatura, lo que sugiere que el sensor es sensible a los cambios de cinética de desuerado originados por este factor (figura 11). Tal y como se observa en la figura 12, no sólo el perfil óptico obtenido con el sensor LFV disminuye de forma logarítmica, como cabría esperar si la señal se correlacionase con el proceso de sinéresis que sigue una cinética de primer orden, sino que también el contenido de humedad de la cuajada y la concentración de grasa en suero presentan dicha tendencia. Estos resultados

sugieren que la señal que se obtiene con el sensor LFV proporciona información en relación con los cambios en el tamaño de los granos de cuajada y en la concentración de los glóbulos grasos en suero que se producen simultáneamente en la cuba durante la elaboración de queso y que se relacionan directamente con la expulsión de suero inducida a partir de los granos de cuajada por el fenómeno de la sinéresis.

La tecnología óptica LFV tiene la ventaja adicional de responder a los procesos de agregación de las micelas de caseína y de endurecimiento de la cuajada durante la coagulación de la leche. Por tanto, el sensor óptico no sólo monitoriza la sinéresis sino también el proceso previo de coagulación de la leche, lo que permite predecir el tiempo de corte y los cambios de humedad en la cuajada durante el desuerado mediante el empleo de un único sensor. En otras pala-

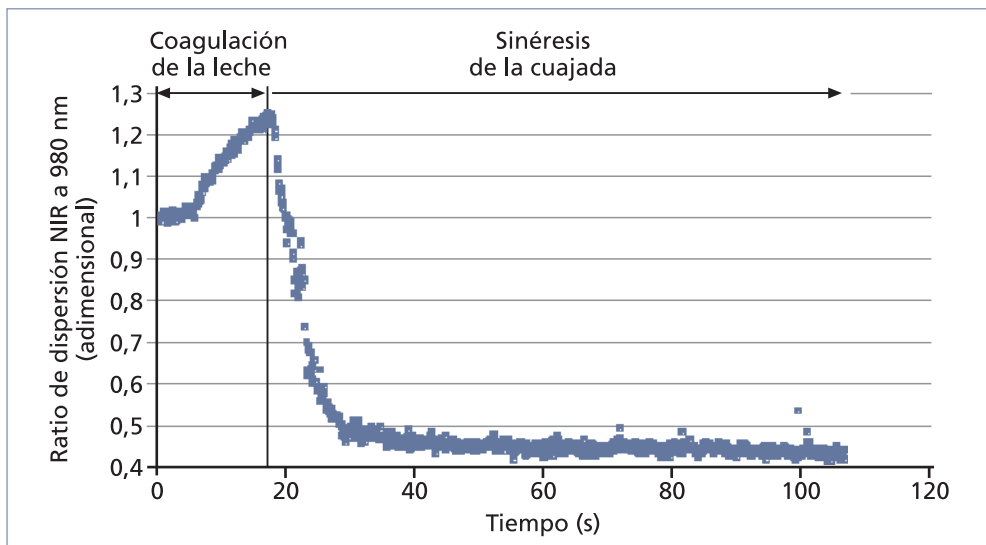


Figura 10. Típica respuesta del sensor de sinéresis, LFV, durante la coagulación de la leche y el desuerado de la cuajada.

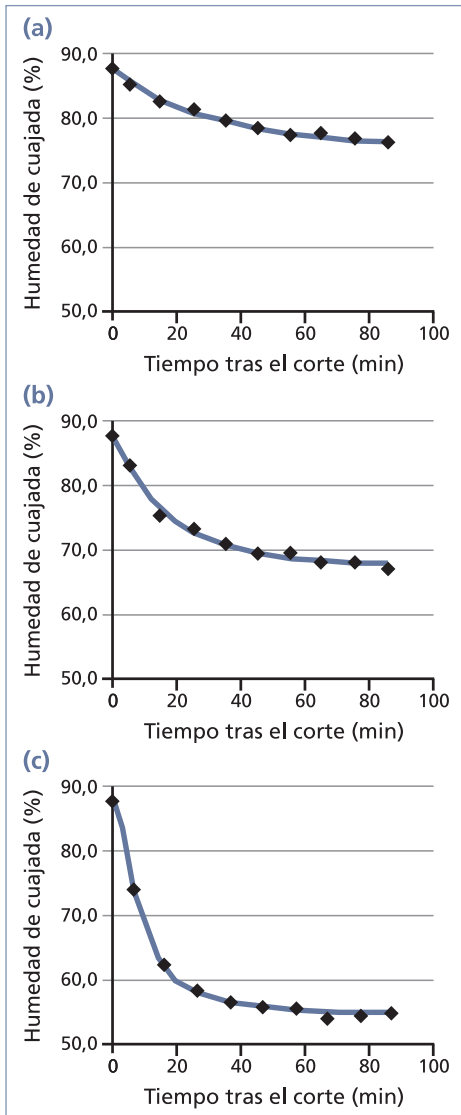


Figura 11. Evolución típica durante el desuerado en cuba del contenido de humedad de la cuajada a (a) 24 °C ($R^2 = 0,97$), (b) 32 °C ($R^2 = 0,96$) y (c) 40 °C ($R^2 = 0,94$).

bras, el sensor LfV presenta el potencial de proporcionar información útil sobre la mayoría de los fenómenos químicos y/o físicos de interés, en relación con el control de procesos, *i.e.*, hidrólisis enzi-

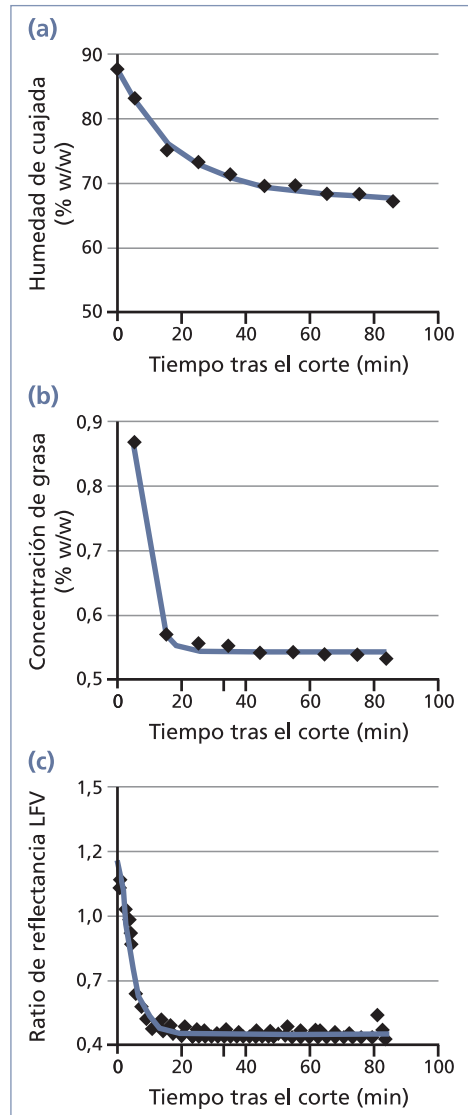


Figura 12. Cinética de la humedad de la cuajada (a), concentración de grasa en suero (b) y de la ratio de reflectancia obtenida con el LfV (c) durante el desuerado a 32 °C bajo condiciones constantes de tiempo de corte y de nivel de adición de cloruro cálcico. Se presenta el calor medio de los datos experimentales (♦) correspondientes a tres réplicas ($n = 3$).

mática, agregación micelar, ensamblaje del entramado tridimensional de caseína y reestructuración/contracción de la cua-

jada, que tienen lugar en la cuba de cuajado desde que ésta se llena de leche hasta que la mezcla de cuajada y suero se drena al final del desuerado principal (*i.e.*, al final de la fase de desuerado en cuba).

Para la estimación del contenido de humedad de la cuajada durante el desuerado en cuba se asume, en base a la evidencia experimental (figura 11), que éste varía en función del tiempo siguiendo una cinética de orden 1, según la ecuación [5].

$$CM_t = CM_\infty + (CM_0 - CM_\infty) e^{-k_{CM}t} \quad \text{Ecuación [5]}$$

donde CM_t es la humedad de la cuajada (%) durante el desuerado a tiempo t (min), CM_∞ es la humedad (%) durante el desuerado a tiempo infinito, CM_0 es la humedad (%) de la cuajada al principio de la sinéresis, $t_{s(0)}$, *i.e.*, la humedad de la leche, y k_{CM} es la constante cinética (min^{-1}) para los cambios del contenido de humedad de la cuajada durante la sinéresis. Los trabajos realizados por nuestro grupo de investigación (Fagan *et al.*, 2007a, b; Fagan *et al.*, 2008) han permitido ajustar con éxito la ecuación [5] a datos experimentales obtenidos mediante un diseño compuesto central (CCD; *Central Composite Design*), realizado de forma completamente aleatoria, con tres niveles de concentración de Cl_2Ca añadido, tres temperaturas de coagulación y tres tiempos de corte (diseño factorial, 2^k , $k = 3$, con $2k$ puntos axiales y 6 puntos centrales, *i.e.*, 20 ensayos por réplica). El experimento se realizó por triplicado ($n = 3$). A partir de los datos obtenidos en dicho experimento durante las etapas de coagulación y sinéresis mediante el sensor LFV se pu-

dieron estimar los parámetros CM_∞ y k_{CM} , combinando la ecuación [5] con la ecuación [6]:

$$k_{CM} = \beta_0 + \beta_1 T^2 + \beta_2 t_{\max} + \beta_3 k_{15} \quad \text{Ecuación [6]}$$

donde T es la temperatura de coagulación, t_{\max} es el punto de inflexión del perfil óptico obtenido durante la coagulación de la leche mediante el sensor LFV y k_{15} es la constante de disminución de la ratio de reflectancia obtenida con el sensor LFV durante los primeros 15 minutos inmediatamente posteriores al corte de la cuajada. CM_0 (ecuación 5) se estableció como parámetro de valor conocido, ya que corresponde al contenido de humedad de la leche empleada en cada experimento. Los resultados obtenidos demuestran que el sensor LFV permite estimar el contenido de humedad de la cuajada en función del tiempo durante el desuerado en cuba a partir de datos ópticos con un SEP de 1,72% dentro de un rango de humedades de 50 a 90%. Los datos obtenidos también permiten estimar el rendimiento quesero y las pérdidas de grasa en suero, y ofrecen potencial tanto en quesos frescos como maduros.

En la actualidad el sensor de sinéresis LFV se encuentra en fase de prueba y se están realizando los primeros ensayos de validación de dicha tecnología, que permitirán predecir el tiempo de corte y el final del desuerado para optimizar la humedad de la cuajada, minimizar las pérdidas de grasa y maximizar el rendimiento quesero.

Los datos obtenidos hasta el momento son ciertamente prometedores, pero la implementación industrial aún requiere un esfuerzo investigador sustancial. Si

dicha implementación se realiza con éxito, sin duda, esta tecnología óptica ejercería un gran impacto sobre la calidad y homogeneidad del queso a nivel mundial.

Bibliografía recomendada

Álvarez D, Castillo M, Payne FA, Xiong YL. A novel fiber optic sensor to monitor beef meat emulsion stability using visible light scattering. *Meat Science* 2009; 81:456-66.

Bolt RA, Ten Bosch JJ. Methods for measuring position-dependent volume reflection. *Applied Optics* 1993; 32:4.641-5.

Castillo M. Predicción del tiempo de corte en la elaboración de queso mediante dispersión de radiación de infrarrojo próximo. Tesis Doctoral. University of Murcia. 2002.

Castillo M. Cutting time prediction methods in cheese making. In: *Encyclopedia of Agricultural, Food and Biological Engineering* 2006; Vol. 1, Ed 1, pp. 1-7. Heldman D, Ed. Taylor & Francis Group, Boca Raton. ISBN: 978-0-8247-0938-9 (hardback); 978-0-8247-0937-2 (electronic).

Castillo M, Payne FA, Hicks CL, Laencina JS, López MB. Modeling casein aggregation and curd firming in goats' milk from backscatter of infrared light. *Journal of Dairy Research* 2003; 70:335-48.

Castillo M, Lucey JA, Wang T, Payne FA. Gel microstructure, permeability, and syneresis kinetics of cottage cheese-type gels under different gelation rates. 2004 ADSA Annual Meeting. Paper: 3020. St. Louis, Missouri. 2004.

Castillo M, Payne FA, López MB, Ferrandini E, Laencina J. Preliminary evaluation of an optical method for modeling the dilution of fat globules in whey during syneresis of cheese curd. *Applied Engineering in Agriculture* 2005a; 21:265-9.

Castillo M, Payne FA, Shea A. Development of a combined sensor technology for monitoring coagulation and syneresis operations in cheese making. In: *Proceedings of ADSA*

Annual Meeting, Cincinnati. Ohio, USA. 2005b.

Castillo M, Payne FA, Wang T, Lucey JA. Effect of temperature and inoculum concentration on prediction of both gelation time and cutting time. Cottage cheese-type gel. *International Dairy Journal* 2006; 16:147-52.

Castillo M, Fagan CC, Payne FA, O'Donnell CP, O'Callaghan DJ. Optical measurement of kinetic changes in curd moisture content and whey fat concentration during syneresis in cheese manufacturing. ADSA-ASAS Annual Meeting, San Antonio, Texas, USA, 8-12 July, 2007.

Choisy C, Desmazeaud M, Gripon JC, Lamberet G, Lenoir J, Tourneur C. Los fenómenos microbiológicos y enzimáticos y la bioquímica del afinado. In *El queso*, Eck, A. Omega, S.A., Barcelona. 1989.

Danao MC, Payne FA. Determining product transitions in a liquid piping system using a transmission sensor. *Transactions of the ASAE* 2003; 46(2):415-21.

Fagan CC, Castillo M, Payne FA, O'Donnell CP, Leedy M, O'Callaghan DJ. Novel on-line sensor technology for continuous monitoring of milk co-agulation and whey separation in cheesemaking. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2007a; 55:8.836-44.

Fagan CC, Castillo M, Payne FA, O'Donnell CP, O'Callaghan DJ. Effect of Cutting Time, Temperature and Calcium on Curd Moisture, Whey Fat Losses and Curd Yield by Response Surface Methodology. *Journal of Dairy Science* 2007b; 90:4.499-512.

Fagan CC, Castillo M, O'Donnell CP, O'Callaghan DJ, Payne FA. On-line prediction of cheese making indices using backscatter of near infrared light. *International Dairy Journal* 2008; 18:120-8.

Gillette KS, Payne FA, Crofcheck CL. Light backscatter technique for measurement of non-homogenized fat in milk using optical fibers. ASAE Meeting Paper: 026178, ASAE, St. Joseph, MI. 2002.

Holm F. Food quality sensors. Flair-Flow 4 synthesis report. SMEs N.º 4. Project nº QLK1-CT-2000-00040. European Commission. 2003.

IDF 2007. Determination of the total milk clotting activity of bovine rennets. Brus-sels, Belgium: International IDF Standard 157.

ISO 1994. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 2. Switzerland: International Standard, ISO 5725-2.

Kress-Rogers E. Instrumentation and sensors for the food industry. Butter-worth-Heine-mann Ltd. Oxford. 1993.

Lamb A, Castillo M, Payne FA. Predicting Milk Suitability for Cheese Manufacture by Light Scatter Analysis. Food Processing Automation Conference. Providence, Rhode Island, June 2008; 28-9.

Marshall R. An improved method for measurement of the syneresis of curd formed by rennet action on milk. *Journal of Dairy Research* 1982; 49:329-36.

McSweeney PLH, Fox PF. Cheese: methods of chemical analysis. In *Cheese: Chemistry, Physics and Microbiology*. Fox, P. F. Chapman & Hall, London. 1993.

Payne FA, Hicks CL, Shen PS. Predicting optimal cutting time of co-agulating milk using diffuse reflectance. *Journal of Dairy Science* 1993; 76(1):48-61.

Payne FA. Technical Manual FiberView DWS Dairy Waste Sensor. Reflectronics, Inc. Lexington, KY. 2000.

Payne FA, Castillo M, Gillette KS, Crofcheck CL. Fiber optic measurement of light extinction coefficient for quantifying fat content in

milk and cream. Symposium on emerging Technologies for the Food Industry (EMERTEC 2002). Madrid, Spain. March 2002; 11-3.

Payne FA. Comunicación personal. 2004.

Payne FA, Danao MG, Castillo M. Light backscatter extinction measurements for predicting fat and protein content of milk. ASAE/CSAE Annual International Meeting. Tampa, Florida, USA. July 2005; 17-20.

Payne, F. A., Castillo M. Light backscatter sensor applications in milk coagulation. In: *Encyclopedia of Agricultural, Food, and Biological Engineering*. Volume 1, Edition 1, Pp. 1-5. Heldman, D., Ed. Taylor & Francis Group, Boca Raton. 2007.

Saputra D. Analysis of enzymatic hydrolysis of milk using diffuse reflectance of near infrared radiation. Ph.D. Thesis, University of Kentucky. 1992.

Tabayehnejad N, Castillo M, Payne FA. Determinación de la actividad coagulante mediante dispersión de radiación infrarroja. V Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología de los Alimentos, Murcia, España. Mayo 2009; 26-9.

Walstra P. The syneresis of curd. In *Cheese: Chemistry, Physics and Microbiology. General Aspects*. PF. Fox, ed. 2nd ed. Chapman & Hall, London, UK. 1993; 1:141-91.

Walstra P, Van Dijk HJM, Geurts TJ. The syneresis of curd. 1. General considerations and literature review. *Netherlands Milk and Dairy Journal* 1985; 39:209-46.



Parc de **Recerca** UAB

CSCG IRTA UAB



ISBN 978-847867061-1



9 788478 670611