

Impresión 4D para desarrollo de materiales sustentables y funcionales con enfoque a la industria alimentaria

Blanca Marisol Domínguez Martínez, Diana Maricruz Pérez Santos, Ana Laura Martínez Hernández y Carlos Velasco Santos*

Laboratorio de Materiales y Nanotecnología, División de Estudios de Posgrado e Investigación, Tecnológico Nacional de México campus Querétaro plantel norte, Santiago de Querétaro, Querétaro, México.

* Autor de correspondencia: cylaura@gmail.com

Artículo de divulgación científica

Recibido: 27 de septiembre de 2024

Aceptado: 7 de noviembre de 2024

Publicado: 26 de noviembre de 2024

DOI: <https://doi.org/10.56845/terys.v3i1.215>

Resumen: La aplicación de la impresión 4D en la industria alimentaria tiene como finalidad crear materiales inteligentes que responden a diversos estímulos físicos como temperatura, pH o luz. En esta área de investigación se ha propuesto el uso de materiales que por naturaleza son biodegradables, siendo así una opción de remplazo a materiales obtenidos de fuentes no renovables. En este artículo se introduce a los materiales sustentables generados con impresión 3D a partir de almidón, ácido poliláctico y policaprolactona modificados con diversos materiales y/o biomoléculas funcionales como el quitosano, la queratina, las antocianinas y nanomateriales de carbono para diversificar sus propiedades y/o dar una característica funcional como pueden ser la resistencia mecánica, la capacidad de barrera o una propiedad inteligente volviéndolo con esta última característica un material 4D. Estos principios han sido la base hacia una búsqueda para la generación de empaques personalizables para conservación de alimentos dinámicos y sostenibles. Es importante destacar el potencial que puede llegar a tener la impresión 4D para revolucionar la industria, proporcionando soluciones innovadoras y sostenibles para el envasado y procesamiento de alimentos, con beneficios adicionales en términos de reducción de merma, costos de almacenamiento además del uso de materiales naturales que favorecen la sustentabilidad.

Palabras clave: Impresión 3D; Impresión 4D; Materiales inteligentes; Sustentabilidad.

Introducción

La técnica de impresión 3D es una ventana hacia la manufactura aditiva en la industria alimentaria a nivel mundial al permitir la creación de estructuras complejas capa por capa con una precisión de gran calidad. Aunado a lo anterior, con la evolución hacia la impresión 4D, los materiales adquieren funcionalidades más allá del desarrollo estático, ya que pueden tener la capacidad de cambiar su forma y propiedades con el tiempo, mediante la respuesta a estímulos externos como temperatura, humedad, luz o pH. Esta tecnología emergente está encontrando aplicaciones innovadoras en la industria alimentaria (Fahmy *et al.*, 2023; Jenish Patoliya, 2023; Liu *et al.*, 2024a; Srivastava *et al.*, 2023). Autores como Derossi, Spence, Corradini, Jekle, Fahmy, Caporizzi, Devahastin, Moses, Le-Bail, *et al.* (2024) recalcan la importancia de la impresión 3D/4D como una herramienta para alcanzar los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) para 2030, específicamente en el compromiso de acabar con el hambre, garantizar vidas sanas y promover el bienestar para todos en todas las edades. Este artículo describe las bases para introducirse a las técnicas que han sido empleadas en este tipo de desarrollos como son la impresión 3D y 4D, así como los materiales sustentables que han sido investigados con anterioridad y que representan las bases del empleo de este tipo de desarrollos que han permitido diversificar la investigación en plásticos sustentables. Por ejemplo, el almidón que es un polímero natural versátil y sustentable, pero con limitantes en sus propiedades, no obstante ha encontrado la diversificación de sus propiedades cuando se emplea en combinación con otros polímeros naturales como son el quitosano, e incorporando otros polímeros naturales tales como la celulosa (Almendárez-Camarillo *et al.*, 2022), la queratina (Flores-Hernández *et al.*, 2018; Flores-Hernández *et al.*, 2014; Flores-Hernández *et al.*, 2018) o extractos naturales (Flores-Hernández *et al.*, 2014; Juárez-Méndez *et al.*, 2021; Lozano-Navarro *et al.*, 2017; Lozano-Navarro *et al.*, 2018) que le han permitido reunir propiedades de mejor desempeño mecánico, térmico o incluso características antimicrobianas sin perder su biodegradabilidad, generando con ello un precedente para que la combinación de estos materiales pueda llevarse a cabo con nuevos procesamiento donde además de poder aprovechar las propiedades ya reportadas con éxito, se extienda su desempeño a tecnologías donde la geometría y su funcionalidad inteligente puedan potencializar su uso tales como son la impresión 3D y 4D. Al almidón se han unido otros polímeros biodegradables que han encontrado ya un campo importante en la impresión aditiva tales como el ácido poliláctico (PLA) (Navarro-Baena *et al.*, 2016; Sharma *et al.*, 2024) y la policaprolactona (PCL) (Ma *et al.*, 2021; Malikmammadov *et al.*, 2018) cuyos polímeros en sí ya poseen características inteligentes. Por lo anterior, en este artículo se describen las bases principales que incluyen la

descripción de las aplicaciones, técnicas más empleadas y materiales sustentables de impacto que podrían ser útiles en la impresión 3D y 4D, así como los materiales sustentables que han sido investigados con anterioridad y que representan las bases para el empleo de estas técnicas y materiales en el desarrollo de nuevos materiales plásticos sustentables.

Desarrollo

La metodología de búsqueda de la información aquí presentada tiene como finalidad dar a conocer al lector la importancia de la impresión 3D y 4D en el desarrollo de materiales sustentables y su impacto en la industria alimentaria, por ende este esquema de selección de la información en este artículo fue basado en tomar como eje central los temas y materiales ya desarrollados y estudiados por nuestro grupo de investigación y complementados con una búsqueda bibliográfica considerando los siguientes criterios: desarrollo de nuevos materiales (compositos, y aditivos) aptos para el consumo humano o utilizados en la industria alimentaria y técnicas de impresión 3D/4D adaptadas a la industria alimentaria. Tomando en cuenta los conceptos generales de la impresión 3D y considerando el termino impresión 4D introducido por primera vez por el profesor Tibbits del Instituto Tecnológico de Massachusetts (MIT) en 2013 (Srivastava *et al.*, 2023). Asimismo, se tomó como un nodo de búsqueda los registros de las primeras investigaciones del uso de la impresión 3D en el sector alimentario (Liu *et al.*, 2024a; Liu *et al.*, 2017). Por otro lado, se seleccionaron al almidón, el ácido poliláctico (PLA) y la policaprolactona (PCL) debido a su incidencia en la literatura relacionada al tema y enfoque de este artículo y al conocimiento de estos materiales en nuestro grupo, así mismo se hace énfasis que de igual manera se seleccionó la información relacionada con los materiales que brindan una funcionalidad al material impreso que en este caso son los nanomateriales de carbono, polímeros de fuentes animales, antocianinas y antioxidantes.

1. Manufactura Aditiva (Impresión 3D Y 4D)

1.1 Impresión 3D

La impresión 3D, también conocida como manufactura aditiva, es un proceso de control digital que apila y da forma a las materias primas capa por capa utilizando una impresora controlada por computadora (Srivastava *et al.*, 2023). Esta tiene entre sus ventajas la creación rápida de prototipos, su rentabilidad, que es apta para diferentes materiales y su facilidad para crear una amplia gama de formas. Lo que le ha ganado una amplia aplicación en la arquitectura, la medicina, la ciencia de los materiales y la industria alimentaria (Liu *et al.*, 2024b).

La industria de la impresión 3D, que crece diariamente ya que se estima que el valor del mercado de la impresión 3D fue de \$370 M US en 2020, con crecimiento anual del 25% del 2022 al 2026 (Hosseiniabadi *et al.*, 2023). En la industria de los materiales particularmente en la construcción el uso de la impresión 3D de materiales de hormigón podría reducir los residuos de construcción entre el 30% y el 60%, y los costos de obra del 50 al 80% que se traduce en disminuciones del tiempo de construcción entre el 50 y 70% de reducción (Kafle *et al.*, 2021).

Específicamente, al estudiar materiales biodegradables aptos para la industria alimentaria, para lograr una impresión precisa, se deben tomar en cuenta tres aspectos principales: propiedades del material, parámetros del proceso y métodos de posprocesamiento. Debido a la naturaleza de los materiales que en su mayoría provienen de polisacáridos y proteínas, se debe prestar especial atención a los siguientes factores para lograr una impresión exitosa: propiedades reológicas, mecanismos de unión, propiedades termodinámicas, métodos de pretratamiento y posprocesamiento (Liu *et al.*, 2017).

1.2 Impresión 4D

La impresión 4D es una evolución de la impresión 3D que genera materiales inteligentes ya que incorpora la dimensión del tiempo, esto significa que los materiales impresos por esta técnica pueden cambiar su forma u otras propiedades físicas en respuesta a estímulos externos como la temperatura, humedad, luz, pH o presión (Fahmy *et al.*, 2023). Este avance tiene aplicaciones prometedoras en diversas áreas ya que permite crear productos únicos y hechos a la medida, por lo que tiene cabida en la industria alimentaria, medicina, sistemas computacionales por mencionar algunos ya que estos han utilizado eficazmente la impresión 4D (Srivastava *et al.*, 2023).

De manera similar a la impresión 3D, el desarrollo de la impresión 4D se realizó para aplicaciones de ingeniería antes de su adopción para otras áreas. El enfoque ha sido principalmente la creación de materiales y estructuras inteligentes que pueden alterar su funcionalidad y comportamiento micro/macroestructural bajo diferentes estímulos con respecto al tiempo (Fahmy *et al.*, 2023). En la Figura 1 se muestra el proceso completo para elaboración de material impreso mediante 4D sensible a estímulos externos como pH, temperatura y humedad, produciéndose cambios de color a humedades relativas de 84 y 90%, y pH ácidos entre 2 y 4 y cambios a pH de 9 a 10.

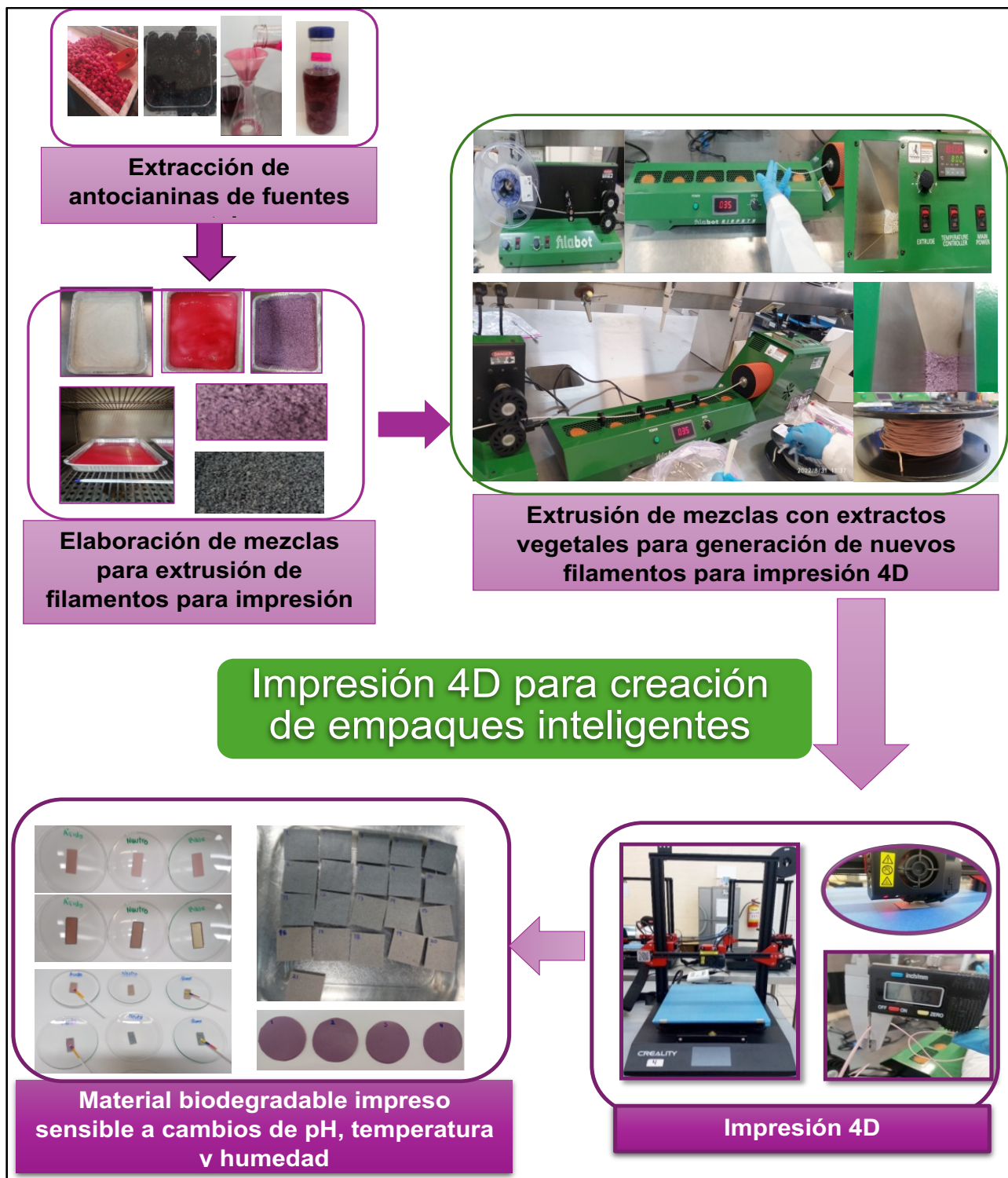


Figura 1. Proceso de impresión 4D para creación de empaques inteligentes (Fuente de imágenes: Autoría propia).

La impresión 3D y 4D emplean diversas técnicas, no obstante, solo algunas de ellas permiten la incorporación de los aditivos o refuerzos utilizados en polímeros de origen natural con características sustentables a continuación, se enlistan las más relevantes en la industria alimentaria y de salud:

1.2.1 Modelado por Deposición Fundida (FDM)

Es una técnica que utiliza plástico fundido para obtener piezas rápidas mediante la extrusión del material (Patel *et al.*, 2022), es una tecnología muy común y asequible, se utiliza para la elaboración de prototipos rápidos y objetos cotidianos, es de bajo costo y se pueden utilizar muchos materiales, pero tiene una menor resolución y presión a comparación con otras tecnologías de impresión.

1.2.2 Estereolitografía (SLA)

Es una técnica prominente que se usa para producir piezas de polímero, mediante fotopolimerización, es una técnica que utiliza un haz de luz para propagar un proceso de polimerización en cadena que da como resultado un foto-entrecruzamiento de las macromoléculas preexistentes (Kafle *et al.*, 2021), su uso se debe a su alta precisión, detalles finos y superficies suaves, aunque tiene un alto costo y el manejo de las resinas suele ser complejo y solo algunas pocas pudieran ser biodegradables.

1.2.3 Procesamiento de Luz Digital (DLP)

Es una reticulación bidimensional (2D) en capas de tintas fotosensibles cuando se someten a patrones de proyección. La impresión DLP 3D ha encontrado aplicaciones en la creación rápida de prototipos y en ingeniería de tejidos (Hosseiniabadi *et al.*, 2023) debido a su alta resolución y rapidez de impresión.

Cada una de las técnicas de impresión 3D tiene sus ventajas y limitaciones, lo que determina su aplicación con diferentes materiales para su posible uso en diferentes sectores y tipos de posibles productos. La elección de la técnica depende de factores como el material, el costo, la precisión, y el uso final del objeto impreso.

1.3 Aplicación de la Impresión 4D en la Industria Alimentaria

La impresión 4D en la industria alimentaria tiene el fin de atender necesidades de conservación del alimento dando lugar a cambios predecibles en respuesta a estímulos específicos como lo son: agua, calor, campo magnético, luz, pH, etc. (Fahmy *et al.*, 2023; Srivastava *et al.*, 2023), pero siempre preservando la sustentabilidad de los materiales empleados.

De acuerdo con Fahmy *et al.* (2023) hay tres líneas de investigación principales en la impresión de alimentos en 4D, que incluyen: cambio de color; transformación de forma y cultivo celular.

El cambio de color impulsado por el tiempo y la estimulación consiste en la impresión de estructuras que cambian de color debido a la introducción de compuestos bioactivos de origen vegetal, que responden a los estímulos de pH dentro de los materiales alimenticios imprimibles. Los compuestos bioactivos de origen vegetal que se introducen comúnmente son las antocianinas, los carotenoides, las betalaínas y la curcumina. Las antocianinas son de gran interés, son estructuras químicas pertenecientes a los flavonoides, son glucósidos solubles en agua, y son producidos en plantas, flores y frutos como un metabolito secundario que acorde al medio en donde se presenta produce una gran gama de colores que va del rojo al azul, pasando por el morado, naranja y café (Lopez *et al.*, 2018), así mismo se conocen alrededor de 150 estructuras químicas diferentes pero las que se han encontrado en mayor cantidad en frutos y flores son derivados de pelargonidina, cianidina, petunidina, malvidina, delfinidina y peonidina, siendo cianidina-3-glucósido particularmente importante su estudio, ya que es la antocianina más extendida en la naturaleza por lo que se toma como estándar para la cuantificación de compuestos de antocianina (Lopez *et al.*, 2018).

En cuanto a la estimulación, esta se puede categorizar en base a los estímulos de pH internos, externos, deshidratación y crecimiento de microorganismos.

Como ejemplo, se puede observar (Figura 2) en condiciones alcalinas, la antocianina y la curcumina exhiben colores verde y rojo, respectivamente (a). Por otro lado, en condiciones ácidas, exhiben colores rojo y amarillo, respectivamente, también vemos cambios de coloración en materiales impresos de PCL con extractos de antocianinas provenientes de frambuesa y zarzamora (b).

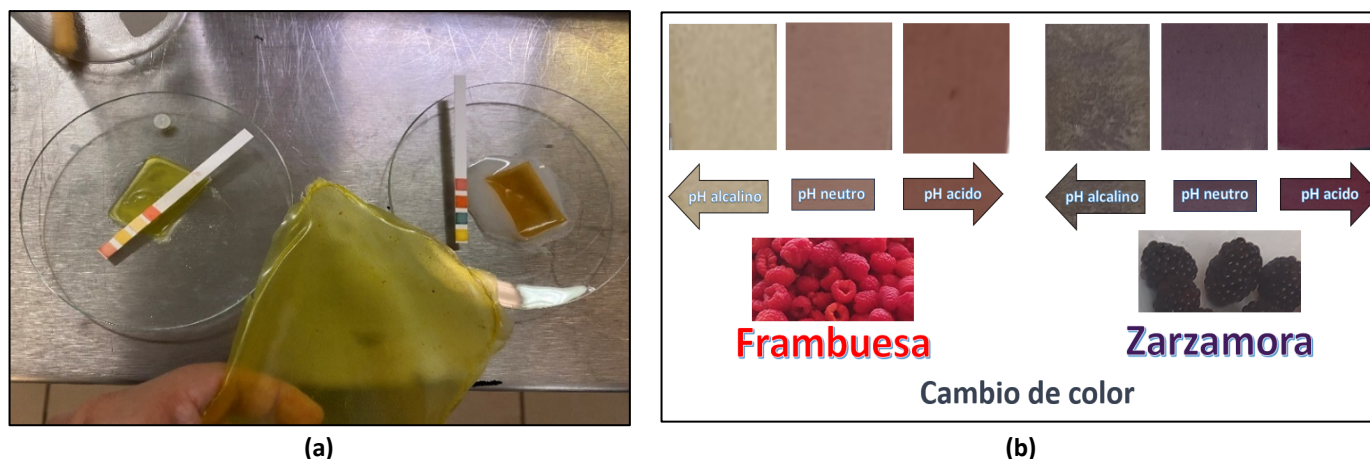


Figura 2. Ejemplo de cambio de pH en materiales inteligentes: (a) cambio de color en material a partir de almidón de tapioca y cúrcuma y (b) cambio de color en material impreso mediante 4D de PCL con extractos de frambuesa y zarzamora (Fuente de imágenes: Autoría propia)

La transformación de forma se define como cambios dependientes del tiempo en las propiedades mecánicas, estructurales o de superficie de las estructuras impresas, lo que provoca un cambio controlado en las propiedades de textura. La transformación de formas denota una deformación estructural que provoca la transición de las estructuras entre dos o más estados morfológicos diferentes (Fahmy *et al.*, 2023).

Si consideramos las aplicaciones industriales, en concreto, en el tratamiento térmico o la cocción de pastas, el cambio geométrico activado por hidratación es una aplicación de impresión 4D relativamente prometedora por sus perspectivas en la reducción de los costos de embalaje, espacio de almacenamiento y transporte (Fahmy *et al.*, 2023).

El cultivo de células en aplicaciones de impresión (en concreto, aplicaciones médicas y alimentarias) se asocia con la impresión de estructuras de andamiaje con células vegetales o animales incorporadas en un medio que promueve el crecimiento celular y un diseño de andamiaje que favorece la proliferación (Fahmy *et al.*, 2023). De tal manera que, en el material encaminado a preservar el alimento, además de poseer características de diseño que no se pueden lograr fácilmente y de forma personalizada con otra técnica de manufactura, se puede promover como se menciona en la siguiente sección la biodegradación dado que existen polímeros de rápida degradación que pueden trabajarse bajo esta técnica

2. Materiales Sustentables en Impresión 4D

Los materiales biodegradables usados como matriz para la impresión 4D, provienen en su mayoría de sistemas de origen vegetal y surgen de la creciente necesidad de replazar materiales altamente contaminantes obtenidos de fuentes no renovables como el petróleo. Estos generalmente se preparan utilizando polisacáridos y proteínas derivados de plantas mediante desnaturalización térmica, inducción de pH, y otros métodos de gelatinización. Siendo los cereales las fuentes de obtención de almidón más empleadas y las legumbres las fuentes de proteínas. Sin embargo, las tendencias actuales buscan el uso de desechos de cultivos y los desechos alimentarios para la extracción de materia prima (Liu *et al.*, 2024; Xian *et al.*, 2024), ya que hay componentes que se pueden recuperar de desechos industriales, como de cultivos de cereales comunes que incluyen trigo, arroz y maíz se pueden recuperar cantidades de almidón superiores al 60% para uso en la industria (Liu *et al.*, 2024b). También estos agro desechos han modificado el desempeño en algunos impresos, como al adición de 0.3% de goma xantana modifico propiedades de impresión, atribuyéndose al cambio en la formación de la estructura de geles débiles (Liu *et al.*, 2024b)

A continuación, se muestran 3 de los materiales usados como matriz para la fabricación de materiales inteligentes con aplicación enfocada a la industria alimentaria:

2.1 Almidón en Impresión 4D

El almidón es el carbohidrato más importante para la dieta humana, este se encuentra en raíces, tubérculos, granos, legumbres y frutas. Este está formado por otros dos polisacáridos que son la amilosa y la amilopectina (BeMiller & Huber, 2009). Investigaciones anteriores han establecido que el almidón es un material prometedor para la impresión 3D. Este al ser calentado en presencia de agua tiene la capacidad de formar geles. Siendo estos geles los idóneos para su uso en impresión 3D debido a su pronta respuesta a las tensiones de corte aplicadas y su comportamiento de pseudoplástico Xian *et al.*, 2024).

Gupta y Mahendran (2019) desarrollaron alimentos monocapa que cambian de forma al ser remojados en agua caliente a partir de harina de trigo con alto contenido de almidón. Dependiendo del patrón del material de contención, se determinó que el tiempo total de plegado era de 50 a 60 segundos (Jenish Patoliya, 2023).

2.2 PLA en Impresión 4D

El ácido poliláctico (PLA) surge de la necesidad de alternativas de materiales biodegradables que sean amigables al medio ambiente pero que tengan las características fisicoquímicas necesarias para competir con los materiales existentes en el mercado. Este polisacárido termoplástico se obtiene a partir de residuos y fuentes naturales como el almidón de maíz y otros materiales ricos en carbohidratos, ha ganado especial atención por su capacidad de uso en conjunción con otros biomateriales como quitosano, celulosa, almidón, incorporando materiales de refuerzo como grafeno oxidado, montmorillonita y nano cristales de celulosa como agentes activos (Sharma *et al.*, 2024) para generar empaques alimentarios mediante extrusión y termoformados para uso en una amplia variedad de empaques alimentarios ya aprobados como seguros (Sari *et al.*, 2021). Las propiedades mecánicas se han podido mejorar con la manipulación de polímeros mediante formación de estero-complejos enantioméricos de PLA para impresión de 3D, las matrices de impresión se han mejorado con estos entrecruzamientos, que se traducen en mayores resistencias al impacto y tracción (Sari *et al.*, 2021). Todo lo anterior en conjunto con su facilidad para procesar el PLA por esta técnica e incorporar aditivos que pueden potencializar sus aplicaciones, da la opción al PLA de ser un polímero de gran factibilidad en diferentes aplicaciones del mercado que no involucran grandes esfuerzos mecánicos como el sector de empaques alimentarios

Además, el PLA, posee características de memoria de forma, por lo que ha ganado gran interés para su uso en impresión 4D debido a su potencial para adaptarse a estímulos externos y en conjunción con materiales de carbono inducir propiedades de memorias de forma controladas que permiten que estructuras 3D cambien de forma a su exposición con estímulos térmicos (Arora *et al.*, 2024) por lo que esta característica promete una gran gama de aplicaciones en la industria alimentaria mediante impresión 4D.

2.3 PCL en Impresión 4D

La policaprolactona (PCL) es un polímero biodegradable que surge de la polimerización de la caprolactona, un éster cíclico, que ha sido ampliamente usado en ingeniería de tejidos por su capacidad de combinarse con otros biomateriales, además por su capacidad de liberación controlada de fármacos (Malikmammadov *et al.*, 2018) y por su capacidad de cambio de forma se ha usado en dispositivos médicos dinámicos como estructuras autorreparables (Arif *et al.*, 2022; Invernizzi *et al.*, 2018) pero además ha surgido el interés en la creación de empaques inteligentes usando PCL como matriz mayoritaria debido a que por sus propiedades de fusión por debajo de 70°C permite la adición de componentes funcionales sensibles a altas temperaturas como las antocianinas, mucilago de nopal entre otros.

El uso del PCL en la industria alimentaria puede ser exitoso debido a la capacidad de memoria de forma que puede ser útil en la fabricación de empaques alimentarios por su capacidad a responder a diversos estímulos como la temperatura la cual ya está ampliamente descrita por diversos autores (Ma *et al.*, 2021; Navarro-Baena *et al.*, 2016), además el PCL también puede formarse como fotopolímero en conjunción con carbonato de trimetileno (TMC) (Ma *et al.*, 2024) que adiciona una nueva capacidad de estimularse mediante luz UV. Por otro lado, la generación de nuevos materiales

usando PCL no tiene solo el objetivo de actuar como materiales de barrera contra la humedad y los gases, sino que contener una gran variedad de compuestos activos y por sus propiedades generar una liberación controlada en los materiales, tales moléculas pueden ser aditivos como antioxidantes, antimicrobianos, pigmentos, edulcorantes y algunas especias de interés por mencionar algunos (Singh & Ahn, 2024).

2.4 Inclusión de Materiales Funcionales en Impresión 4D

Debido a la diversidad de grupos orgánicos que tienen los polímeros biodegradables analizados, es común que se usen diferentes biomoléculas, otros polímeros biodegradables o incluso nanomateriales, como aditivos o refuerzos, estos materiales empleados para inducir a la fase continua (en este caso el polímero biodegradable) alguna funcionalidad específica que posean se les conoce como materiales funcionales, y el objetivo de su uso en el caso de los polímeros biodegradables utilizados en manufactura aditiva, es que sean compatibles y que con cantidades muy pequeñas potencialicen las propiedades del polímero sin poner en riesgo su biodegradación, induciéndoles la capacidad de cambiar sus propiedades; con características adicionales que potencien su uso y hacen posible desarrollar la impresión 4D.

2.4.1 Nanomateriales de Carbono

Los nanomateriales de carbono debido a sus propiedades sobresalientes y gran área superficial tienen la característica de modificar las propiedades de polímeros biodegradables potencializando sus propiedades, térmicas y mecánica, ya que estos materiales se compatibilizan física y químicamente con biomoléculas y biopolímeros (Bustos-Ramírez *et al.*, 2013; Jimenez-Cervantes Amieva *et al.*, 2015; Jimenez-Cervantes *et al.*, 2016; Rodríguez-González *et al.*, 2012). Como ejemplo se han desarrollado nanocompositos de almidón y quitosano, reforzados con nanotubos de carbono y óxido de grafeno mejorando sus propiedades termo-mecánicas de manera significativa (Castrejón-Parga *et al.*, 2014; Rodríguez-González *et al.*, 2012). El óxido de grafeno también se ha reportado para mejorar las propiedades de barrera del PLA (Kim & Choi, 2016) para uso en la generación de empaques alimenticios, propiedad indispensable para extender la vida útil de los alimentos. La modificación de matrices de PLA ha mejorado la conductividad electromagnética y térmica (Zeng *et al.*, 2020) de compositos de PLA por lo que se han podido aplicar en electrónica para uso de sensores.

En el caso de PCL se han elaborado sensores usando óxido de grafeno para elaboración de nanofibras que detectan el bisfenol A (BPA) (İlaslan, 2024) una molécula altamente reactiva y de gran peligro en empaques alimentarios, además la inclusión de grafeno mostró efectos antibacterianos contra *S. aureus* (İlaslan, 2024). Por lo que la adición de grafeno a las matrices para impresión 4D confiere estabilidad en los materiales e incluso intensifica algunos estímulos como de temperatura o humedad confiriendo propiedades superiores haciéndolos materiales más funcionales y precisos.

2.4.2 Polímeros de Fuentes Animales

Además de la adición de refuerzos de carbono se han modificado matrices con polímeros de fuentes animales como el quitosano que es un polímero ampliamente usado por su poder antibacteriano, además es altamente biocompatible por lo que la adición de este a matrices como almidón, PLA y PCL genera un efecto antibacteriano (İlaslan, 2024).

El quitosano al combinarse con PLA modifica la barrera al vapor de agua (Nasution *et al.*, 2023) lo que permite generar atmosferas modificadas variando el contenido del quitosano en la matriz del PLA, las propiedades antimicrobianas del quitosano, junto con la flexibilidad y biodegradabilidad del PLA y PCL, resultan en materiales más estables que permiten aplicarse en la industria alimentaria para la generación de empaques inteligentes.

Considerando que el quitosano proviene de subproductos de animales marinos su uso agrega valor a los desperdicios y es una manera de obtención de materiales sostenibles, otro ejemplo de esto sería la incorporación de extractos de queratina de plumas de pollo, usados en la producción de compositos con PCL para potenciales aplicaciones médicas ya que hay viabilidad y proliferación de queratinocitos (Rinaldi *et al.*, 2024).

Asimismo, la queratina que es otro polímero natural con gran potencial en el desarrollo de materiales compuestos de matrices sintéticas, pero también biodegradables (Flores-Hernandez *et al.*, 2017; Martínez-Hernández & Velasco-Santos, 2012). Este polímero natural ha demostrado gran potencial para modificar almidón y quitosano mejorando el

módulo de almacenamiento en más de 8 veces el valor del material sin refuerzo en caso de vertido en placa y hasta más 25 veces cuando el material se obtiene por extrusión (Flores-Hernández *et al.*, 2017; Flores-Hernández *et al.*, 2018; Flores-Hernández *et al.*, 2014), pero también ha sido incorporado con éxito en impresión 3D con matriz de PLA, generando polímeros de biodegradabilidad ajustable (Vázquez-Hernández *et al.*, 2024) de acuerdo al tiempo de uso, así como diversificando sus propiedades de biocompatibilidad, mecánicas y térmicas (Amaya-Amaya *et al.*, 2021; Flores-Hernández *et al.*, 2021; Rojas-Martínez *et al.*, 2020).

2.4.3 Antocianinas y Antioxidantes

Las antocianinas han sido ampliamente usadas en empaques alimentarios debido a sus propiedades antibacterianas y antioxidantes pudiendo extender la vida útil de alimentos además de que son de fácil obtención por su distribución en la naturaleza (Chen *et al.*, 2023) haciendo viable su aplicación en la industria.

Se han preparado sensores con antocianinas incorporando a matrices de PCL con polietilenglicol mediante cambio de color (İlaslan, 2024; Ghazal *et al.*, 2021) estudiaron los efectos del cambio de color de las estructuras impresas utilizando un sistema de material a base de antocianina (col morada) y almidón de patata. Este estudio se centró en el efecto del cambio de color para diferentes alturas de estructuras impresas de un solo material mediante la pulverización de soluciones de pH variable. Se han utilizado pigmentos de flexirubina, un antioxidante en matrices de alcohol polivinílico, kefirán y PCL reduciendo oxidación enzimática en manzanas cortadas (İlaslan, 2024). Se han producido sensores añadiendo pigmentos sensibles a cambios de pH en nano fibras de PCL y PEG. Se han hecho formulaciones agregando solo el 3% en masa de antocianinas a nano fibras de PCL/PEG como sensor de pH causada por microorganismos correlacionando el cambio de color en el material (İlaslan, 2024).

También se pueden agregar agentes antioxidantes al PCL. En un estudio de Amorim *et al.* (2022), las nanofibras se obtuvieron añadiendo el pigmento de flexirubina producido por la bacteria *Chryseobacterium shigense* en alcohol polivinílico/kefirán/PCL. Las películas resultantes redujeron el oscurecimiento enzimático de las rodajas de manzana (Amorim *et al.*, 2022). Se pueden producir sensores añadiendo pigmentos sensibles al cambio de pH en nanofibras. Al agregar un 3% en masa de antocianina a las nanofibras de PCL/PEG, se podría detectar la disminución del pH causada por los microorganismos a lo largo del tiempo dependiendo del cambio de color.

Conclusiones

La impresión 4D cuya industria actualmente se estima en 450 millones de dólares con proyección de alcanzar los 2850 millones de dólares en 2029 (Mordor Intelligence, 2024), es una tecnología innovadora, para la generación de materiales sustentables, inteligentes y funcionales que pueden ser utilizados en la industria alimentaria. Esta evolución de la impresión 3D no solo permite crear estructuras complejas, sino además materiales que pueden tener la capacidad de responder a estímulos físicos externos como temperatura, humedad, pH y luz, lo que abre una amplia gama de posibilidades. Los materiales biodegradables como el almidón, el PLA y el PCL ofrecen soluciones sostenibles y versátiles para la creación de empaques inteligentes que pueden ajustarse y adaptarse a las condiciones del entorno. La capacidad de cambiar de forma y color, al integrar compuestos funcionales como antocianinas y quitosano, ha mostrado un potencial considerable en la extensión de la vida útil de los productos alimentarios para proteger la seguridad alimentaria del consumidor, siendo una posible solución a los 1.300 millones de toneladas de productos alimenticios por año que se pierden o desperdician a lo largo de la cadena de suministro (Chen *et al.*, 2020). Asimismo, la incorporación de biopolímeros tales como la queratina en polímeros biodegradables como PLA y almidón quitosano ha generado opciones de cambio de propiedades de biocompatibilidad, propiedades mecánicas, térmicas y de biodegradación controlada de acuerdo con el tiempo de vida de cada material. Además, los avances en la incorporación de nanomateriales como el grafeno en estas matrices han mejorado las propiedades mecánicas y de barrera, aumentando la funcionalidad de los empaques activos. De esta manera la incorporación de nanomateriales, biopolímeros y biomoléculas en polímeros biodegradables que pueden procesarse mediante impresión 3D y que además poseen o adquieren propiedades inteligentes, abre las opciones de generar mediante la impresión 4D nuevas alternativas como la producción de empaques personalizados para el sector de alimentos. Si consideramos todo lo anterior en conjunto con un estudio reciente (Cerón-Hernández *et al.*, 2022) que muestra que en la industria alimentaria aún se utilizan muchos plásticos no sustentables y que la tecnología inteligente aún está en desarrollo para su aplicación, se tiene que el potencial de investigación revisado y resumido en este artículo pudiera contribuir para

transformar el futuro de la industria alimentaria con empaque inteligentes a la medida y sobre todo sustentables. Por lo que la combinación de materiales biodegradables con tecnología 4D además de aportar beneficios en términos de sostenibilidad, abre un gran abanico de posibilidades para innovar en esta área.

Bibliografía

- Almendárez-Camarillo, A., Flores-Hernandez, C. G., Balcázar-Enríquez, V., Aguirre-García, M. S., Martínez-Hernandez, A. L., & Velasco-Santos, C. (2022). Nanocellulose Extraction of Pineapple Leaves for Chitosan-starch Nanocomposites. *Journal of Natural Fibers*, 19(10), 3624-3637. <https://doi.org/10.1080/15440478.2020.1848715>.
- Amaya-Amaya, V., de Icaza-Herrera, M., Martínez-Hernández, A. L., Martínez-Barrera, G., & Velasco-Santos, C. (2021). Experimental approximation of the sound absorption coefficient (α) for 3D printed reentrant auxetic structures of poly lactic acid reinforced with chicken keratin materials. *Materials Letters*, 283, 128757. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128757>.
- Arif, Z. U., Khalid, M. Y., Zolfagharian, A., & Bodaghi, M. (2022). 4D bioprinting of smart polymers for biomedical applications: Recent progress, challenges, and future perspectives. *Reactive and Functional Polymers*, 179, 105374.
- Arora, K., Kumar, M., & Sharma, V. (2024). Investigations into 4D printed PLA/graphite composite with thermal induced shape memory effect. *Rapid Prototyping Journal*, 30(7), 1313-1321.
- BeMiller, J. N., & Huber, K. C. (2009). Starch. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. https://doi.org/10.1002/14356007.a25_001.pub4.
- Bustos-Ramírez, K., Martínez-Hernández, A. L., Martínez-Barrera, G., Icaza, M. D., Castaño, V. M., & Velasco-Santos, C. (2013). Covalently Bonded Chitosan on Graphene Oxide via Redox Reaction. *Materials*, 6(3), 911-926. <https://www.mdpi.com/1996-1944/6/3/911>.
- Castrejón-Parga, K., Camacho Montes, H., Rodriguez, C., Velasco-Santos, C., Martínez-Hernández, A., Bueno-Jaquez, D., Rivera-Armenta, J., Ambrosio, R., Mendoza, M., & Garcia Casillas, P. E. (2014). Chitosan-starch film reinforced with magnetite-decorated carbon nanotubes. *Cerón-Hernández, A., López-Ostria, M., Saucedo-Rivalcoba, V., Velasco-Santos, C., & Prieto-Uscanga, A. (2022). Vigilancia Tecnológica de películas antibacterianas y materiales inteligentes para quesos. Pádi Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingenierías del ICBI*, 10, 162-171. <https://doi.org/10.29057/icbi.v10iEspecial7.9837>.
- Chen, L., Wang, W., Wang, W., & Zhang, J. (2023). Effect of Anthocyanins on Colorimetric Indicator Film Properties. *Coatings*, 13(10), 1682. <https://www.mdpi.com/2079-6412/13/10/1682>.
- Fahmy, A. R., Derossi, A., & Jekle, M. (2023). Four-Dimensional (4D) Printing of Dynamic Foods—Definitions, Considerations, and Current Scientific Status. *Foods*, 12.
- Flores-Hernández, C., Martínez-Hernández, A., Colin-Cruz, A., Martinez-Bustos, F., Castaño, V., Olivas-Armendariz, I., Almendarez-Camarillo, A., & Velasco-Santos, C. (2017). Starch Modified With Chitosan and Reinforced With Feather Keratin Materials Produced by Extrusion Process: An Alternative to Starch Polymers. *Starch - Stärke*, 70. <https://doi.org/10.1002/star.201700295>.
- Flores-Hernández, C. G., Colin-Cruz, A., Velasco-Santos, C., Castaño, V. M., Almendarez-Camarillo, A., Olivas-Armendariz, I., & Martínez-Hernández, A. L. (2018). Chitosan-Starch-Keratin Composites: Improving Thermo-Mechanical and Degradation Properties Through Chemical Modification. *Journal of Polymers and the Environment*, 26(5), 2182-2191. <https://doi.org/10.1007/s10924-017-1115-1>.
- Flores-Hernández, C. G., Colín-Cruz, A., Velasco-Santos, C., Castaño, V. M., Rivera-Armenta, J. L., Almendarez-Camarillo, A., García-Casillas, P. E., & Martínez-Hernández, A. L. (2014). All Green Composites from Fully Renewable Biopolymers: Chitosan-Starch Reinforced with Keratin from Feathers. *Polymers*, 6(3), 686-705. <https://www.mdpi.com/2073-4360/6/3/686>.
- Flores-Hernandez, C. G., Martinez-Hernandez, A. L., Colin-Cruz, A., Martinez-Bustos, F., Castaño, V. M., Olivas-Armendariz, I., Almendarez-Camarillo, A., & Velasco-Santos, C. (2018). Starch Modified With Chitosan and Reinforced With Feather Keratin Materials Produced by Extrusion Process: An Alternative to Starch Polymers. *Starch - Stärke*, 70(11-12), 1700295. <https://doi.org/10.1002/star.201700295>.
- Flores-Hernandez, C. G., Murillo-Segovia, B., Martinez-Hernandez, A. L., & C, V.-S. (2017). Keratin as Renewable Material to Develop Polymer Composites: Natural and Synthetic Matrices. In *Handbook of Composites from Renewable Materials* (pp. 1-29). <https://doi.org/10.1002/9781119441632.ch105>.
- Flores-Hernandez, C. G., Velasco-Santos, C., Rivera-Armenta, J. L., Gomez-Guzman, O., Yañez-Limon, J. M., Olivas-Armendariz, I., Lopez-Barroso, J., & Martinez-Hernandez, A. L. (2021). Additive manufacturing of green composites: Poly (lactic acid) reinforced with keratin materials obtained from Angora rabbit hair. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(18), 50321. <https://doi.org/10.1002/app.50321>.
- Ghazal, A. F., Zhang, M., Bhandari, B., & Chen, H. (2021). Investigation on spontaneous 4D changes in color and flavor of healthy 3D printed food materials over time in response to external or internal pH stimulus. *Food Research International*, 142, 110215. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2021.110215>.
- İlaslan, K. (2024). Use of modified polycaprolactone polymer in food packaging applications: a review [Modifiye polikaprolakton polimerinin gıda ambalajlama uygulamalarında kullanımı: bir derleme]. *Gıda ve Yem Bilimi Teknolojisi Dergisi*, 0(32), 13-26. <https://doi.org/10.56833/gidaveyem.1485689>.
- Invernizzi, M., Turri, S., Levi, M., & Suriano, R. (2018). 4D printed thermally activated self-healing and shape memory polycaprolactone-based polymers. *European Polymer Journal*, 101, 169-176.
- Jenish Patoliya, K. V., Mahesh Makwana, Piyush Moradiya. (2023). Shape deformation/transformation in 4D printed food: A review. *Pharma Innovation*, 12(6).
- Jimenez-Cervantes Amieva, E., Fuentes-Ramirez, R., Martinez-Hernandez, A. L., Millan-Chiu, B., Lopez-Marin, L. M., Castaño, V. M., & Velasco-Santos, C. (2015). Graphene oxide and reduced graphene oxide modification with polypeptide chains from chicken feather keratin. *Journal of Alloys and Compounds*, 643, S137-S143. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.062>.
- Jimenez-Cervantes, E., Lopez Barroso, J., Martínez-Hernández, A., & Velasco-Santos, C. (2016). Graphene-Based Materials Functionalization with Natural Polymeric Biomolecules. In. <https://doi.org/10.5772/64001>.

- Juárez-Méndez, M. E., Lozano-Navarro, J. I., Velasco-Santos, C., Pérez-Sánchez, J. F., Zapién-Castillo, S., Del Angel-Moxica, I. E., Melo-Banda, J. A., Tijerina-Ramos, B. I., & Díaz-Zavala, N. P. (2021). Effect of the *Melicoccus bijugatus* leaf and fruit extracts and acidic solvents on the antimicrobial properties of chitosan-starch films. *J Appl Microbiol*, 131(3), 1162-1176. <https://doi.org/10.1111/jam.15025>.
- Kim, S. W., & Choi, H. M. (2016). Morphology, thermal, mechanical, and barrier properties of graphene oxide/poly (lactic acid) nanocomposite films. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 33, 330-336.
- Liu, Z., Hu, X., Lu, S., Xu, B., Bai, C., Ma, T., & Song, Y. (2024). Applications of physical and chemical treatments in plant-based gels for food 3D printing. *Journal of Food Science*, 89(7), 3917-3934. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/1750-3841.17101>.
- Liu, Z., Zhang, M., Bhandari, B., & Wang, Y. (2017). 3D printing: Printing precision and application in food sector. *Trends in Food Science & Technology*, 69, 83-94. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.08.018>.
- Lozano-Navarro, J. I., Díaz-Zavala, N. P., Velasco-Santos, C., Martínez-Hernández, A. L., Tijerina-Ramos, B. I., García-Hernández, M., Rivera-Armenta, J. L., Páramo-García, U., & Reyes-de la Torre, A. I. (2017). Antimicrobial, Optical and Mechanical Properties of Chitosan-Starch Films with Natural Extracts. *Int J Mol Sci*, 18(5). <https://doi.org/10.3390/ijms18050997>.
- Lozano-Navarro, J. I., Díaz-Zavala, N. P., Velasco-Santos, C., Melo-Banda, J. A., Páramo-García, U., Paraguay-Delgado, F., García-Alamilla, R., Martínez-Hernández, A. L., & Zapién-Castillo, S. (2018). Chitosan-Starch Films with Natural Extracts: Physical, Chemical, Morphological and Thermal Properties. *Materials*, 11(1), 120. <https://www.mdpi.com/1996-1944/11/1/120>.
- Ma, S., Jiang, Z., Wang, M., Zhang, L., Liang, Y., Zhang, Z., Ren, L., & Ren, L. (2021). 4D printing of PLA/PCL shape memory composites with controllable sequential deformation. *Bio-Design and Manufacturing*, 4, 867-878.
- Ma, Y., Shih, C. J., & Bao, Y. (2024). Advances in 4D printing of biodegradable photopolymers. *Responsive Materials*, e20240008.
- Malikmammadov, E., Tanir, T. E., Kiziltay, A., Hasirci, V., & Hasirci, N. (2018). PCL and PCL-based materials in biomedical applications. *Journal of Biomaterials science, Polymer edition*, 29(7-9), 863-893.
- Martínez-Hernández, A., & Velasco-Santos, C. (2012). Keratin fibers from chicken feathers: Structure and advances in polymer composites. *Keratin: Structure, Properties and Applications*, 149-212.
- Nasution, H., Harahap, H., Julianti, E., Safitri, A., & Jaafar, M. (2023). Smart packaging based on polylactic acid: The effects of antibacterial and antioxidant agents from natural extracts on physical-mechanical properties, colony reduction, perishable food shelf life, and future prospective. *Polymers*, 15(20), 4103.
- Navarro-Baena, I., Sessini, V., Dominici, F., Torre, L., Kenny, J. M., & Peponi, L. (2016). Design of biodegradable blends based on PLA and PCL: From morphological, thermal and mechanical studies to shape memory behavior. *Polymer degradation and stability*, 132, 97-108.
- Rinaldi, G., Coccia, E., Ferrentino, N., Germinario, C., Grifa, C., Paolucci, M., & Pappalardo, D. (2024). Effect of Keratin Waste on Poly (ϵ -Caprolactone) Films: Structural Characterization, Thermal Properties, and Keratinocytes Viability and Proliferation Studies. *Advances in Polymer Technology*, 2024(1), 3308910.
- Rodríguez-González, C., Martínez-Hernández, A. L., Castaño, V. M., Kharissova, O. V., Ruoff, R. S., & Velasco-Santos, C. (2012). Polysaccharide Nanocomposites Reinforced with Graphene Oxide and Keratin-Grafted Graphene Oxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(9), 3619-3629. <https://doi.org/10.1021/ie200742x>.
- Rodríguez-González, C., Martínez-Hernández, A. L., Castaño, V. M., Kharissova, O. V., Ruoff, R. S., & Velasco-Santos, C. (2012). Polysaccharide Nanocomposites Reinforced with Graphene Oxide and Keratin-Grafted Graphene Oxide.
- Rojas-Martínez, L. E., Flores-Hernandez, C. G., López-Marín, L. M., Martinez-Hernandez, A. L., Thorat, S. B., Reyes Vasquez, C. D., Del Rio-Castillo, A. E., & Velasco-Santos, C. (2020). 3D printing of PLA composites scaffolds reinforced with keratin and chitosan: Effect of geometry and structure. *European Polymer Journal*, 141, 110088. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.110088>.
- Sari, N., Suteja, S., Sapuan, S., & Ilyas, R. (2021). Properties and Food Packaging Application of Poly-(Lactic) Acid. *Bio-based Packaging: Material, Environmental and Economic Aspects*, 245-263.
- Sharma, S., Ghosh, T., Mulchandani, N., & Katiyar, V. (2024). Biodegradable Synthetic Poly (Lactic Acid)(PLA) for Food Packaging Application. *Agro-Waste Derived Biopolymers and Biocomposites: Innovations and Sustainability in Food Packaging*, 295-317.
- Singh, R., & Ahn, Y. H. (2024). Progress of Biopolymers in 3D and 4D Printing for Biomedical Applications. *Biopolymers for Biomedical Applications*, 479-507.
- Srivastava, S., Pandey, V. K., Singh, R., & Dar, A. H. (2023). Recent insights on advancements and substantial transformations in food printing technology from 3 to 7D. *Food Sci Biotechnol*, 32(13), 1783-1804. <https://doi.org/10.1007/s10068-023-01352-8>.
- Vázquez-Hernández, C., Ramos-Galicia, L., Velasco-Santos, C., Bertolacci, L., Zahid, M., Yañez-Limón, J. M., Perotto, G., & Martinez-Hernandez, A. L. (2024). Effect of keratin-rich fibers from rabbit hair in two polymers processed using additive manufacturing: FDM and SLA. *Journal of Manufacturing Processes*, 120, 1104-1114. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.imapro.2024.04.075>.
- Xian, D., Wu, L., Lin, K., Liu, P., Wu, S., Yuan, Y., & Xie, F. (2024). Augmenting corn starch gel printability for architectural 3D modeling for customized food. *Food Hydrocolloids*, 156, 110294. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2024.110294>.
- Zeng, Q., Du, Z., Qin, C., Wang, Y., Liu, C., & Shen, C. (2020). Enhanced thermal, mechanical and electromagnetic interference shielding properties of graphene nanoplatelets-reinforced poly (lactic acid)/poly (ethylene oxide) nanocomposites. *Materials Today Communications*, 25, 101632.