



UNIVERSITAT DE
BARCELONA



Campus
de l'Alimentació
Universitat de Barcelona

MATERIALS D'ENVASAT NANOCOMPOSTOS

Treball de Fi de Grau

Facultat de Farmàcia

Universitat de Barcelona

Alba Martín Garcia

Tutora: Elvira López Tamames

Juny 2017



Aquesta obra està subjecta a una llicència [Creative Commons](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

Materials d'envasat nanocompostos

Alba Martín Garcia

Universitat de Barcelona, Campus de l'alimentació Torribera, Avda. Prat de la Riba, 171, 08921-Santa Coloma de Gramenet

Abstract

Background: Currently, there is a large consumption of packaged food. This industry is focused on biobased and biodegradable packaging, but such containers often have low barrier properties. The application of nanotechnology in packaging materials, creating nanocomposites, is a way to modify the permeability to gases, among other uses.

Scope and approach: This review provides recent information on nanocomposites, mainly those with inorganic fillers, and their use in the food packaging industry, as well as the applicable legislation to these materials.

Conclusions: Nanocomposites improve barrier properties in addition to confer new preservation properties in most cases, such as antimicrobial or antioxidant effect. Despite having several studies regarding the safety of these compounds, it is necessary to have a greater number of scientific evidence and specific regulation in this area in order to guarantee food safety.

Keywords: Nanocomposites, Antimicrobial activity, Food packaging, Barrier properties, Antioxidant activity, Food safety

Resum

Antecedents: A l'actualitat hi ha un gran consum de productes alimentaris envasats. Es busca que aquests envasos siguin biodegradables, però aquest tipus de materials solen presentar baixes propietats de barrera. L'aplicació de la nanotecnologia als materials d'envasat, creant materials nanocompostos, pot modificar la permeabilitat als gasos, així com atribuir certa activitat antimicrobiana o antioxidant.

Abast i enfocament: Aquesta revisió bibliogràfica recull informació recent sobre els nanocompostos, en concret els basats en rebliments inorgànics, i la seva aplicació en el camp dels envasos, així com l'àmbit legislatiu aplicable.

Conclusions: Els nanocompostos suposen una millora de les propietats barrera, a més de conferir noves propietats conservants, com un efecte antimicrobià o antioxidant, allargant així la vida útil dels aliments. Tot i disposar de diversos estudis sobre la toxicitat d'aquests compostos, és necessari disposar d'un major nombre d'evidències científiques així com de regulació específica d'aquest àmbit, per tal de garantir la seguretat alimentària.

Paraules clau: Nanocompostos, Activitat antimicrobiana, Materials d'envasat d'aliments, Barrera als gasos, Activitat antioxidant, Seguretat alimentària

1. Introducció

La nanotecnologia es pot definir com la investigació i el desenvolupament de tecnologia a nivell atòmic o molecular, per tal d'obtenir un coneixement fonamental dels fenòmens i materials a nanoescala (1 - 100 nanòmetres), per tal de crear i utilitzar estructures i sistemes amb noves propietats. Cal recordar que el prefix nano significa una mil·lionèsima part (1×10^{-9}) [1].

En el camp de l'alimentació, les aplicacions de les nanopartícules es poden trobar tant en l'envàs com en l'aliment. En el cas dels aliments, l'aplicació de nanocompostos és una tecnologia emergent que actualment se centra en el camp de la formulació i l'encapsulació d'ingredients i additius; mentre que en el cas de l'envàs, es focalitzen en la innovació i el desenvolupament dels anomenats materials nanocompostos [2] per tal de mantenir la qualitat i seguretat higiènica-sanitària dels productes envasats, fent que es considerin envasos actius.

Durant els últims anys s'ha vist una tendència en augment en investigació referent als nanocompostos, tant en general com aplicats als materials d'envàs dels aliments. Aquest interès creixent es mostra amb el número de publicacions relacionades amb aquest àmbit (Taula 1). Tal i com s'observa en aquesta taula, elaborada a partir d'una cerca a la base de dades Scopus [3], els nanocompostos susciten un gran interès en diferents àrees referents a l'envasat. Aquesta revisió se centra en les aplicacions dels nanocompostos com a barrera als gasos i el seu efecte antimicrobià i antioxidant. Com es pot comprovar, l'evolució més notable del número d'articles publicats en els darrers 5 anys, és la referent a les propietats dels materials nanocompostos amb característiques conservants, destacant l'activitat antimicrobiana.

L'objectiu d'aquesta revisió bibliogràfica és recopilar informació recent sobre els nanocompostos, centrant-se en els rebliments de naturalesa inorgànica, i les seves principals aplicacions quan s'incorporen a l'envàs, així com la legislació aplicable a aquests materials.

2. Classificació

La majoria dels materials nanocompostos en l'envasat d'aliments es basen en polímers plàstics. En ciència de polímers, quan es parla de nanocompostos, cal distingir entre la matriu polimèrica, coneguda com a fase continua, i la fase discontinua coneguda com a rebliment ("filler").

Per tant, són materials híbrids on el rebliment incorporat a la matriu polimèrica té, com a mínim, una dimensió a l'escala nanomètrica [4].

Aquests materials nanocompostos, que s'obtenen per la incorporació de petites quantitats (inferiors al 10%) de rebliment de mida nanomètrica a la matriu, es poden classificar atenent diversos criteris, com per exemple: a) segons la naturalesa orgànica/inorgànica del rebliment [5] (Figura 1), b) segons la funció/objectiu a l'envàs [6], o c) segons la morfologia del "filler".

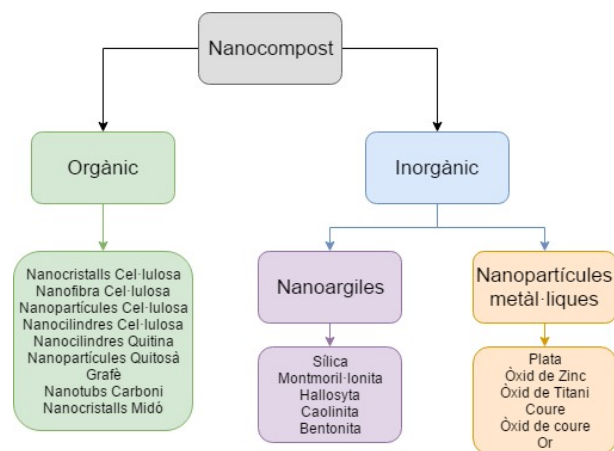


Figura 1: Classificació de nanocompostos segons la naturalesa orgànica o inorgànica del "filler" (adaptat de [6]).

En aquesta última categoria, els nanocompostos es poden trobar presentant diferents morfologies, entre les que es troben els nanocompostos (i) laminats (p.e. argiles), (ii) esfèrics (p.e. sílice) o allargats (p.e. nanotubs de carboni, nanofibres). És molt important tenir en compte les diferents morfologies ja que aquestes afecten parcialment les propietats finals dels materials d'envasat, com són la permeabilitat i la migració [7].

Existeixen diverses funcions per part dels nanocompostos, per exemple, es poden incloure en un envàs per la seva capacitat antimicrobiana (envàs actiu nanocompost), com a barrera pels gasos (envàs nano-reforçat) o com a biosensors (envàs intel·ligent nanocompost) [2]. Tot i així, un mateix nanocompost pot tenir diferents aplicacions que es poden sobreposar, de manera que poden utilitzar-se per millorar les propietats de barrera de l'envàs i, en alguns casos, també se n'aprofita la capacitat antimicrobiana, com en el cas del quitosà [8; 9].

Taula 1: Comparativa de les publicacions sobre nanocompostos amb aplicació als envasos durant els últims 5 anys a la base de dades Scopus

Any	Criteri de cerca				
	"nanocomposites"	"nanocomposites" & "food packaging"	"nanocomposites" & "antimicrobial activity"	"nanocomposites" & "barrier properties"	"nanocomposites" & "antioxidant activity"
2016	8770	76	130	119	14
2015	8797	68	114	129	13
2014	7682	80	92	126	19
2013	7132	45	80	84	6
2012	2053	30	67	105	3

3. Envàs actiu

Actualment hi ha un elevat consum de productes envasats, pel que es fa necessari buscar alternatives sostenibles als materials utilitzats, mitjançant envasos biodegradables i materials d'origen biològic o biopolímers, de forma que suposin un impacte mediambiental menor [10]. Tanmateix, aquest tipus de materials biodegradables presenten baixes propietats barrera, de manera que és en aquest sentit en el que els nanocompostos contribueixen a una millora.

També es troba un increment de la demanda per què els productes envasats conservin la qualitat inicial durant un període més llarg de temps, per tal d'evitar pèrdues econòmiques i problemes produïts pel malbaratament. Tot i que l'ús d'additius conservants allarga la vida útil, la tendència dels consumidors és la d'evitar o rebaixar la incorporació de substàncies químiques afegides als aliments [11], el que es coneix com a "clean label" (o etiqueta neta). Seguint aquesta tendència, s'ha procedit a la incorporació de nanocompostos, fent que els envasos siguin els que continguin els conservants i, per tant, els responsables d'augmentar la durabilitat. Aquest tipus d'estratègia és la dels envasos actius.

S'ha de tenir en consideració el fet que existeix una interacció entre l'envàs actiu i l'aliment amb el que està en contacte, pel que es poden produir els següents fenòmens: migració de components, sorció i/o desorció de components volàtils, canvis en la humitat de l'aliment, permeabilitat als gasos i la possible degradació de l'aliment a causa de condicions externes. Aquesta interacció depèn de diversos factors com les dimensions moleculars del polímer, la naturalesa química dels compostos, les condicions de processat, l'estructura de l'envàs i la naturalesa del material d'aquest [12].

En definitiva, els materials nanocompostos són d'importància com a materials d'envasos actius per tal de proporcionar diverses propietats d'interès (Figura 2), sent les més destacades la modificació de la permeabilitat als

gasos, la inhibició del creixement microbià o la prevenció de la oxidació.

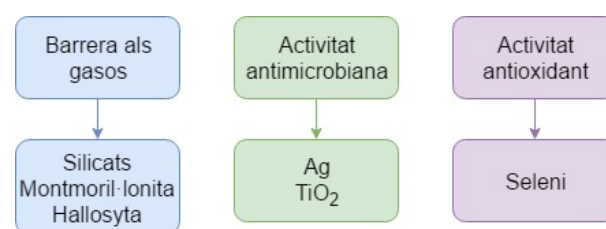


Figura 2: Principals rebliments inorgànics dels materials nanocompostos segons el seu objectiu a l'envàs.

3.1. Barrera als gasos

Les propietats de barrera indiquen la resistència d'un material a la sorció i difusió de substàncies com són els gasos, el flavor o els compostos volàtils. La protecció dels aliments i l'intercanvi de gasos amb l'entorn immediat depèn tant de la integritat de l'envàs com de la permeabilitat del material que el forma [13].

Entre els polímers més utilitzats a la indústria alimentària com a materials d'envasat es troben les poliolefines, com per exemple el polipropilè (PP), el polietilè tereftalat (PET) o el clorur de polivinil (PVC). Tot i que l'ús d'aquests materials ha suposat nombrosos avantatges, com una disminució del cost o major facilitat de processat, tenen un gran inconvenient referent a la seva permeabilitat als gasos i altres petites molècules [14].

En els polímers nanocompostos, la incorporació de materials nanomètrics a la matriu dels polímers anomenats anteriorment, comporta una modificació de la permeabilitat d'aquests amb una finalitat de millora. Això és degut que els materials de rebliment solen ser cristalls inorgànics impermeables, pel que les molècules de gas no poden prendre un camí en línia recta, sinó que han de difondre al voltant dels nanocompostos creant un camí tortuós [7], que es representa a la figura 3.

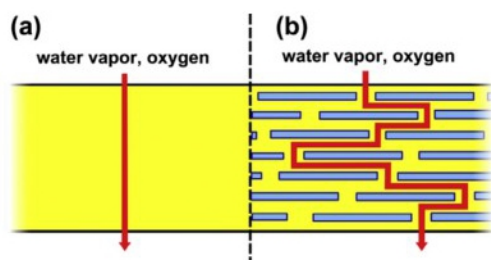


Figura 3: Il·lustració del camí tortuós creat per la incorporació de partícules d'argila exfoliades a una matriu polimèrica: a) En un film compost únicament pel polímer, les molècules de gas difonen a través d'una via perpendicular a la orientació del film; b) En un nanocompost, les molècules han de passar pel voltant de les nanopartícules d'argila, que en dificulten la difusió i modifiquen la permeabilitat del polímer original (adaptat de [14]).

Per tal d'obtenir aquests nanocompostos, la montmoril·lonita (MMT) és la nanoargila més utilitzada com a rebliment en polímers com la poliamida, les poliolefines o el poliestirè, entre d'altres [15].

Russo, Simon i Incarnato [16] van realitzar un estudi sobre la possibilitat de millorar el rendiment de l'envàs incoent nanocompostos silicats i utilitzant tres matrius diferents (nylon i dos poliamides d'estructura química similar però diferent pes molecular). Les tres matrius polimèriques van mostrar una millora de les propietats mecàniques i també un augment com a barrera per l'oxigen a mida que augmenta el contingut de silicat. En concret, els materials nanocompostos basats en les poliamides de major pes molecular són els que van mostrar un millor rendiment. Per tant, es va arribar a la conclusió que la millora d'aquestes propietats no està tan relacionada amb el grau de cristallinització sinó amb la dispersió i orientació dels silicats a la matriu, així com la presència d'interaccions polímer-argila.

Tot i que s'ha demostrat en diversos estudis que la MMT redueix la permeabilitat als gasos [17; 18], el seu caràcter hidrofílic i la seva estructura natural a base de nano-capes planes sovint requereix modificacions orgàniques de caràcter químic o l'ús de compatibilitzadors per millorar la integració amb polímers de baixa energia superficial com són les poliolefines, polímers de major preferència quant a material d'envasat, com s'ha comentat anteriorment. Per aquest motiu, Tas *et al.* [11] van realitzar un estudi utilitzant nanotubs d'hallosyta (HNT) com a rebliment a una matriu polimèrica de polietilè (PE). Els HNT són aluminosilicats de caràcter més hidròfob i, per tant, més compatibles amb les poliolefines que la MMT. El PE va mostrar un augment significatiu d'absorció d'etilè (utilitzant una concentració del 5% en pes de HNT/PE)

a més d'introduir un camí tortuós per la difusió d'oxigen i vapor d'aigua (utilitzant una concentració de l'1% en pes de HNT/PE), pel que es van alentir els processos que condueixen a la senescència dels vegetals de IV gamma.

3.2. Activitat antimicrobiana

Actualment, la seguretat alimentària és una de les principals preocupacions del sector alimentari, i l'envasat dels aliments hi té un paper important, de manera que un envàs que contingui components amb propietats antimicrobianes té clars avantatges per tal de millorar la vida útil i higiene dels aliments envasats [19].

Aquest tipus d'envàs actiu té com a objectiu destruir o inhibir els microorganismes, tant els causants del deteriorament com els patògens. Això s'aconsegueix mitjanant inhibidors de creixement [20], agents antimicrobians [21] o films d'envasat antimicrobians [22].

Entre els nanocompostos estudiats amb activitat antimicrobiana es poden destacar els inorgànics basats en nanopartícules metàl·liques, concretament els que tenen com a rebliment nanopartícules de plata incorporats en una matriu polimèrica com el quitosà o el midó [21; 23].

Les nanopartícules de plata (AgNP) tenen activitat antimicrobiana, fet que fa que siguin les més comunament utilitzades en els nanomaterials. L'aplicació de les AgNP en el sector alimentari se centra en agricultura i en materials d'envasat. En el camp de l'agricultura es fan servir per prolongar el temps de conservació de fruites, ja que també presenten un efecte antifúngic. Aquestes nanopartícules poden aplicar-se juntament amb un recobriments biodegradable en les fruites. Quant a la fabricació de materials en contacte amb els aliments, poden reduir fins un 90% el creixement de microorganismes, essent una alternativa a altres mètodes de conservació com la radiació, el tractament tèrmic, l'emmagatzematge a baixa temperatura o la introducció d'additius antimicrobians [24].

A l'estudi realitzat per Metak [25] s'observa que tant els nanocompostos basats en plata (Ag) com els basats en diòxid de titani (TiO_2) tenen un efecte positiu contra bacteris, com *Staphylococcus aureus* i *E. coli*.

El mecanisme d'acció proposat que explica la inactivació o la inhibició del creixement d'aquests microorganismes en presència de Ag es basa en la interacció de la Ag amb els grups tiol (-SH) dels enzims o proteïnes fonamentals per la viabilitat cel·lular, així com la interacció amb la paret i membrana cel·lulars,

provocant-ne un trencament i, conseqüentment, la mort cel·lular [26; 27]. D'altra banda, el mecanisme proposat relacionat amb el TiO_2 es basa en la inactivació fotocatalítica de molts microorganismes patògens sota irradiació de llum visible. Aquest efecte s'ha atribuït a l'alliberament de ROS (espècies reactives a l'oxigen) que es produeix a la superfície del TiO_2 durant l'activitat fotocatalítica, causant alteracions a la membrana cel·lular dels microorganismes [28].

3.3. Activitat antioxidant

Després del creixement de microorganismes, la oxidació lipídica és la principal causa del deteriorament dels aliments, com per exemple els olis vegetals, els fruits secs o qualsevol producte amb una fracció lipídica oxidable. Aquesta oxidació resulta en el desenvolupament de sabors desagradables com la ranciessa, a més de la formació d'espècies reactives de l'oxigen (ROS), de radicals i peròxids, i de la pèrdua de qualitat nutricional deguda a la degradació d'àcids grassos poliinsaturats.

Existeixen diferents estratègies per tal de reduir aquesta oxidació, com per exemple disminuir la permeabilitat a l'oxigen, com s'ha discutit a la secció 3.1, o la incorporació d'antioxidants o segrestadors d' O_2 o ROS a la matriu polimèrica que conforma el material d'envasat [29].

Un dels antioxidants més prometedors és el seleni (Se), de manera que les nanopartícules de seleni (SeNP) són capaces d'atrapar els radicals lliures (Figura 4). Aquest efecte antioxidant augmenta a mesura que es disminueix la mida de partícula. Un cop incorporades a una matriu polimèrica, la mida i la distribució homogènia tenen un paper crític en l'activitat antioxidant del material ([30] citat a [31]).

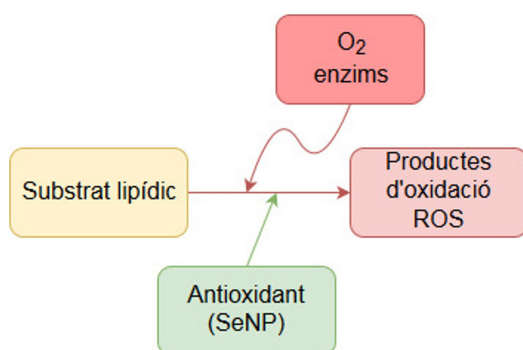


Figura 4: : Esquema de la oxidació lipídica i l'acció de les SeNP com a antioxidant.

Vera *et al.*[31] van estudiar les propietats antioxidants de les nanopartícules de seleni incorporades a un material multicapa que inclou PET (és la capa que incorpora les nanopartícules), LDPE i PE. L'assaig consistia en mesurar la capacitat antiradicalària del material multicapa. Per aquest fi, es van preparar quatre solucions que contenien 100mg/L de SeNP (sintetitzades en presència de diferents agents estabilitzadors) en el polímer, i cinc solucions més amb diferents concentracions de SeNP i diferents agents estabilitzadors. Els resultats obtinguts van demostrar que la presència d'aquestes nanopartícules atribueixen activitat antioxidant a l'envàs multicapa i que la concentració òptima és de 100mg/L (a concentracions majors, les propietats d'adhesió amb el material disminueixen).

4. Avaluació del risc

Durant els últims anys, s'ha donat un augment de la recerca en el camp de la nanotecnologia, la qual cosa comporta una avaluació del risc per determinar si aquesta pot presentar un perill, tant per la salut humana com pel medi ambient. La potencial toxicitat és el resultat de l'exposició a les nanopartícules durant el desenvolupament, la producció i l'ús d'aquestes [32] com a rebliment en els polímers nanocompostos.

La principal preocupació quant a l'ús de nanocompostos en materials d'envasat resideix en la migració no prevista d'aquests a l'aliment [11], ja que tot i que els nanocompostos es troben units al material, que no de manera lliure, segueix existint un risc potencial d'alliberament no desitjat d'aquests compostos durant el seu ús [33]. En el cas dels envasos actius s'ha de matisar que es basen en un principi de migració positiva. Aquest tipus de migració representa un alliberament controlat dels compostos, però al tractar-se de partícules de mida molt petita i que poden representar un possible perill, aquesta migració ha de presentar uns límits de seguretat.

Per aquest motiu, és important caracteritzar els agents migrants dels nanocompostos tenint en compte els diferents tipus de rebliments que incorporen així com estudiar les possibles rutes d'exposició, absorció i assimilació dins l'organisme humà, ja que la possible ingesta d'aquests ha suscitat varies qüestions en referència a la propensió dels nanomaterials a acumular-se al tracte gastrointestinal [34].

Relacionat amb la possible migració d'aquests compostos a l'aliment, s'han realitzat diversos estudis, com per exemple el que van dur a terme Huang *et al.*

[35] mitjançant bosses de polietilè, que contenien AgNP com a rebliment, en contacte amb simulants d'aliments (representant aigua, àcid, alcohol i aliments greixosos) i amb un rang de temperatures entre els 25°C i 50°C i intervals de temps d'entre 3 i 15 dies. Els resultats obtinguts van mostrar que existia migració d'AgNP del polímer als simulants, i que aquesta migració augmentava amb el temps i la temperatura.

En contraposició, a l'estudi d'Avella *et al.* [17] en el què es van preparar nanocompostos a base de MMT com a rebliment d'una matriu de midó, no es va observar una migració significativa en relació als principals constituents de l'argila (magnesi i alumini), però sí en relació al silici (capa externa del mineral montmoril·lonita). Tot i així, els nivells de migració de silici no superaven els establerts a la normativa europea. Així mateix, l'estudi esmentat a la secció 3.2 realitzat per Metak [25] estableix que en els assaigs de migració sobre els nanocompostos, que incloïen les nanopartícules d'Ag i TiO₂ com a rebliment en una matriu polimèrica, no s'hi van trobar nivells significatius en els aliments estudiats, de manera que es va concloure que el risc de migració d'aquestes era mínim.

Tot i que els resultats obtinguts dels diferents assaigs de migració no es troben en concordança, la majoria coincideixen que la migració és major en un medi àcid [36]. De la mateixa manera, aquests autors conclouen que és d'esperar que si les nanopartícules estan completament incorporades als polímers, aquestes tindran menys possibilitats de migrar a l'aliment.

Per tant, així i tot havent-se realitzat diferents assaigs de migració, es necessiten més estudis per tal de determinar i consensuar un risc mínim en l'ús dels nanocompostos en els materials en contacte amb els aliments.

També s'ha de tenir en compte que per tal de poder fer-ne un ús complert, les nanotecnologies han de ser acceptades pels consumidors, pel que s'han d'estudiar a fons tant els beneficis com els possibles riscos que aquestes comporten [37].

5. Legislació aplicable

Un dels principals problemes que s'han enfrontat és la falta d'una definició global i conjunta sobre el que és un "nanomaterial". A causa d'aquesta manca, la Comissió va fer una recomanació (2011/696/EU) per la definició de nanomaterial, en la que es van tenir en compte les definicions proposades per les normes ISO, el

Centre Comú d'Investigació (JRC) i el Comitè Científic dels Riscos Sanitaris Emergents i Recentment Identificats (SCENIHR), per proporcionar informació científica sobre els elements a considerar en el desenvolupament d'una definició del terme "nanomaterial" i així basar-se en el coneixement científic disponible. [38]

Per una banda existeix legislació aplicable a l'envàs en sí mateix, en la que segons el Reglament (CE) n°1935/2004, els materials i objectes actius en contacte amb aliments estan dissenyats per incorporar deliberadament components actius destinats a passar als aliments o a absorbir substàncies dels mateixos [39], de manera que l'envàs té com a funció principal conservar l'aliment front a factors externs i allargar la seva vida útil, a més d'informar al consumidor.

D'altra banda, existeix legislació aplicable referenciada directament a la nanotecnologia, però la majoria està relacionada amb l'ús d'aquestes com a additius alimentaris. Tanmateix, segons el Reglament (UE) n°10/2011 sobre materials i objectes plàstics destinats a entrar en contacte amb aliments, l'únic tipus de nanopartícules contemplades a la Unió Europea són les nanopartícules de nitrur de titani. Sobre aquestes esmenta que es poden utilitzar com a additiu o auxiliar en la producció de polímers, però no pot haver-hi migració de nanopartícules de nitrur de titani i únicament es pot utilitzar en ampolles de PET fins a 20mg/kg. D'altra banda, el mateix reglament estableix un límit de migració global de 10mg/dm³ de manera general, per tant, s'engloben els nanocompostos en aquest punt [40].

En qualsevol cas, per tal de poder legislar correctament els nanocompostos, s'ha de disposar de mètodes d'anàlisi estàndard i realitzar una avaluació cas per cas de cada tipus de nanocompost. Per a aquest fi, actualment es disposa de 58 normes ISO publicades relacionades amb mètodes per la caracterització i classificació de les nanopartícules i el seu ús, i també s'està treballant en 39 normes ISO sobre caracterització, mètodes d'anàlisi i quantificació i toxicitat d'aquestes. La majoria d'aquestes normes ISO destaquen que al treballar a una escala tan petita, per tal de poder mesurar les propietats de les diferents nanopartícules o nanocompostos s'han d'utilitzar tècniques avançades de microscòpia electrònica, espectroscòpia infraroja o de ressonància magnètica. El microscopi electrònic permet obtenir imatges de superfície de les nanopartícules, mentre que les altres dues tècniques espectroscòpiques informen sobre l'estructura [1].

6. Conclusions

Degut que els materials biodegradables actuals disposen de baixes propietats barrera i que els consumidors tenen una certa preferència cap a les etiquetes netes, l'ús de la nanotecnologia en el camp dels materials d'envasat fa que dits envasos adquireixin propietats noves (com un efecte antimicrobià) o millorin les que ja tenen (per exemple, la permeabilitat als gasos). D'aquesta manera, es converteixen en envasos actius, allargant la vida útil dels aliments que contenen i fent que siguin una bona alternativa als que hi ha actualment al mercat.

Tot i això, existeixen preocupacions relacionades amb la seguretat dels materials nanocompostos. S'han realitzat varis estudis en els que la majoria no s'hi troben fenòmens de migració del rebliment o "filler" a l'aliment que siguin significatius. Tanmateix, en d'altres s'han obtingut resultats contradictoris, pel que no existeix un acord per establir els marges òptims de migració.

Tanmateix, l'aspecte legislatiu és un camp encara en vies de desenvolupament. Fins al moment, només s'ha arribat a la definició unificada del que són els nanomaterials i en l'actualitat ja es disposa de diverses normes ISO per la caracterització i anàlisi de les nanopartícules utilitzades com a rebliment en els nanocompostos.

En definitiva, es necessita la realització urgent de més estudis per una regulació de l'ús d'aquests materials, amb una especial atenció cap a als possibles riscos que poden o no presentar i així establir uns marges de seguretat.

Referències

- [1] Poole CP, Owens FJ (2007) *Introducción a la nanotecnología*. (Reverté, Barcelona), 1a edition, p. 417.
- [2] Ranjan S, et al. (2014) Nanoscience and nanotechnologies in food industries: Opportunities and research trends. *Journal of Nanoparticle Research* 16(6):1–23.
- [3] Elsevier (2017) Base de dades Scopus. <http://www.scopus.com>.
- [4] Espitia P, et al. (2012) Zinc Oxide Nanoparticles: Synthesis, Antimicrobial Activity and Food Packaging Applications. *Food and Bioprocess Technology* 5(5).
- [5] Khan A, Huq T, Khan R, Riedl B, Lacroix M (2014) Nanocellulose-Based Composites and Bioactive Agents for Food Packaging. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 54(2):163–174.
- [6] Dasari A, Njuguna J (2016) Polymer Nanocomposites for Food Packaging Applications in *Functional and Physical Properties of Polymer Nanocomposites*. (John Wiley & Sons), pp. 29–50.
- [7] Valera A, Ferrer JM (2016) Nanotecnología aplicada a materiales de envasado de alimentos. *Ainia Centro Tecnológico* pp. 1–7.
- [8] Azeredo HMD (2009) Nanocomposites for food packaging applications. *Food Research International* 42(9):1240–1253.
- [9] Ghanbarzadeh B, Oleyaei S, Almasi H (2015) Nanostructured Materials Utilized in Biopolymer-based Plastics for Food Packaging Applications. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 55(12):1699–1723.
- [10] Enguix C (2016) *GuiaEnvase. Packaging*. (Ainia Centro Tecnológico, www.ainia.es/sectores-industriales/alimentacion/packaging-activo-inteligente-etiquetado/).
- [11] Tas CE, et al. (2017) Halloysite Nanotubes/Polyethylene Nanocomposites for Active Food Packaging Materials with Ethylene Scavenging and Gas Barrier Properties. *Food and Bioprocess Technology* 10(4):789–798.
- [12] Silva-Weiss A, Ihl M, Sobral PJA, Gómez-Guillén MC, Bifani V (2013) Natural Additives in Bioactive Edible Films and Coatings: Functionality and Applications in Foods. *Food Engineering Reviews* 5(4):200–216.
- [13] Robertson GL (2016) Optical Mechanical and Barrier Properties of Thermoplastic Polymers in *Food Packaging: Principles and Practice*. (CRC Press, Florida, United States), 3rd edition, pp. 91–130.
- [14] Duncan TV (2011) Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors. *Journal of Colloid and Interface Science* 363(1):1–24.
- [15] de Paiva LB, Morales AR, Valenzuela Díaz FR (2008) Organoclays: Properties, preparation and applications. *Applied Clay Science* 42(1-2):8–24.
- [16] Russo GM, Simon GP, Incarnato L (2006) Correlation between rheological, mechanical, and barrier properties in new copolyamide-based nanocomposite films. *Macromolecules* 39(11):3855–3864.
- [17] Avella M, et al. (2005) Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications. *Food Chemistry* 93(3):467–474.
- [18] Abdollahi M, Rezaei M, Farzi G (2012) A novel active bionanocomposite film incorporating rosemary essential oil and nanoclay into chitosan. *Journal of Food Engineering* 111(2):343–350.
- [19] Lagaron JM, Cabedo L, Fabra MJ (2017) Barrier Nanomaterials and Nanocomposites for Food Packaging in *Nanotechnology in Agriculture and Food Science*, eds. Axelos MAV, Van de Voorde M. (John Wiley & Sons, New Jersey, United States), pp. 167–198.
- [20] Cioffi N, et al. (2005) Copper nanoparticle/polymer composites with antifungal and bacteriostatic properties. *Chemistry of Materials* 17(21):5255–5262.
- [21] Llorens A, Lloret E, Picouet PA, Trbojevich R, Fernandez A (2012) Metallic-based micro and nanocomposites in food contact materials and active food packaging. *Trends in Food Science & Technology* 24(1):19–29.
- [22] JongWhan R, SeokIn H, ChangSik H (2009) Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films. *LWT - Food Science and Technology* 42(2):612–617.
- [23] Han JH (2013) Antimicrobial Packaging Systems in *Innovations in Food Packaging*, Food science and technology international series, ed. Han JH. (Elsevier Science, Canadà), 2a edition, pp. 80–107.
- [24] Ávalos A, Haza A, Mateo D, Morales P (2013) Nanopartículas de plata: aplicaciones y riesgos tóxicos para la salud humana y el medio ambiente. *Revista Complutense de Ciencias Veterinarias* 7(2):1–23.

- [25] Metak AM (2015) Effects of Nanocomposite Based Nano-Silver and Nano-Titanium Dioxide on Food Packaging Materials. *International Journal of Applied Science and Technology* 5(2):26–40.
- [26] Kim JS, et al. (2007) Antimicrobial effects of silver nanoparticles. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine* 3(1):95–101.
- [27] Wangchuk NP, Nisalak P, Thaweboon B, Thawboon S, Sawaengkit P (2017) Antimicrobial Property of Hydrocolloid Impression Material Incorporated with Silver Nanoparticles Against Staphylococcus Aureus. *MATEC Web of Conferences* 95(01001):4.
- [28] Shim J, Seo YS, Oh BT, Cho M (2016) Microbial inactivation kinetics and mechanisms of carbon-doped TiO₂ (C-TiO₂) under visible light. *Journal of Hazardous Materials* 306(1):133–139.
- [29] Gómez-Estaca J, López-de Dicastillo C, Hernández-Muñoz P, Catalá R, Gavara R (2014) Advances in antioxidant active food packaging. *Trends in Food Science & Technology* 35(1):42–51.
- [30] Huang B, Zhang J, Hou J, Chen C (2003) Free radical scavenging efficiency of Nano-Se in vitro. *Free Radical Biology and Medicine* 35(7):805–813.
- [31] Vera P, et al. (2016) Nano selenium as antioxidant agent in a multilayer food packaging material. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 408(24):6659–6670.
- [32] Seaton A, Tran L, Aitken R, Donaldson K (2009) Nanoparticles, human health hazard and regulation. *Journal of The Royal Society Interface*.
- [33] Stern ST, McNeil SE (2008) Nanotechnology Safety Concerns Revisited. *Toxicological Sciences* 101(1):4–21.
- [34] Souza PMS, Morales AR, Marin-Morales MA, Mei LHI (2013) PLA and Montmorillonite Nanocomposites: Properties, Biodegradation and Potential Toxicity. *Journal of Polymers and the Environment* 21(3):738–759.
- [35] Huang Y, et al. (2011) Nanosilver Migrated into Food Simulating Solutions from Commercially Available Food Fresh Containers. *Packaging and Technology and Science* 24(12):291–297.
- [36] Störmer A, Bott J, Kemmer D, Franz R (2017) Critical review of the migration potential of nanoparticles in food contact plastics. *Trends in Food Science & Technology* 63:39–50.
- [37] Cushen M, Kerry J, Morris M, Cruz-Romero M, Cummins E (2012) Nanotechnologies in the food industry: Recent developments, risks and regulation. *Trends in Food Science & Technology* 24(1):30–46.
- [38] Potočník J (2011) Commission recommendation of 18 October 2011 on the definition of nanomaterial (2011/696/EU).
- [39] European Parliament, Council of the European Union (2004) Regulation (EC) No 1935/2004 of the European Parliament and of the Council of 27 October 2004 on materials and articles intended to come into contact with food and repealing Directives 80/590/EEC and 89/109/EEC.
- [40] European Commission (2011) Regulation (EU) No 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food Text with EEA relevance.