

TESIS DOCTORAL
D^a. Carmen Sánchez Reig

Evaluación de los impactos ambientales derivados de nanomateriales aplicados al envase y embalaje

Evaluación de los impactos ambientales
derivados de nanomateriales aplicados
al envase y embalaje



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

TESIS DOCTORAL

PRESENTADA POR:

D^a. Carmen Sánchez Reig

DIRIGIDA POR:

Dra. Mercedes Hortal Ramos

Dr. Vicente Agustín Cloquell Ballester

DICIEMBRE 2014

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA

Departamento de Proyectos de Ingeniería



**EVALUACIÓN DE LOS IMPACTOS AMBIENTALES
DERIVADOS DE NANOMATERIALES APLICADOS AL
ENVASE Y EMBALAJE**

TESIS DOCTORAL

PRESENTADA POR:

D^a. Carmen Sánchez Reig

DIRIGIDA POR:

Dra. Mercedes Hortal Ramos

Dr. Vicente Agustín Cloquell Ballester

VALENCIA, DICIEMBRE 2014



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



Dra. Mercedes Hortal Ramos, Responsable del área de sostenibilidad en el Instituto Tecnológico del Embalaje, Transporte y Logística (ITENE) y

Dr. Vicente Agustín Cloquell Ballester, Profesor Titular del Departamento de Proyectos de Ingeniería de la Universitat Politècnica de València.

Certifican que:

La memoria titulada **“Evaluación de los impactos ambientales derivados de nanomateriales aplicados al envase y embalaje”** que presenta Dña. **María del Carmen Sánchez Reig** para optar al grado de Doctor por la Universidad Politècnica de Valencia, ha sido realizada en el **Instituto Tecnológico del Embalaje, Transporte y Logística (ITENE)** bajo su dirección y que reúne las condiciones para ser defendida por su autora.

Valencia, 22 de Diciembre de 2014

Fdo. Dra. M. Hortal Ramos
Directora de la Tesis

Fdo. Dr. V.A. Cloquell Ballester
Director de la Tesis

Parque Tecnológico de Paterna (Valencia)
C/ Albert Einstein, 3
46980 Paterna, Valencia, Spain
Tel: +34 961 82 00 00
Fax: +34 961 82 00 01

A mi familia

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por la Unión Europea a través del Séptimo Programa Marco gestionado por la Research Executive Agency (REA) <http://ec.europa.eu/research/ra> bajo el marco de los dos proyectos Europeos siguientes: Nanobarrier (FP7/2007-2013 NMP 2011.1.1-1) bajo el acuerdo n°280759 y Nanosafepack (FP7/2007-2013) bajo el acuerdo n°286362.

La presente tesis representa la culminación de varios años de trabajo de la autora dirigidos al estudio del potencial impacto medioambiental de las nanopartículas utilizadas para la mejora de las propiedades de los materiales de envase y embalaje. Durante estos años, la autora ha llevado a cabo diversos trabajos de investigación en este área de conocimiento, tanto de forma individual, como en colaboración con otros grupos nacionales e internacionales, empresas, así como también junto con los integrantes de la Línea de envases y sostenibilidad y la Línea de nanoseguridad y nanotecnología del Instituto Tecnológico del Embalaje, Transporte y Logística (ITENE).

Expresar mi gratitud especialmente a la Dra. D^a. Mercedes Hortal, gran amiga y codirectora de esta tesis y Responsable del Área de Sostenibilidad de Envases y Embalajes de ITENE. Y al Dr. D. Vicente Cloquell por parte de la Universidad Politécnica de Valencia, del Departamento de Proyectos de Ingeniería. Para mí es un orgullo no solo a nivel profesional sino también a nivel personal el haber contado, una vez más, con ellos. Muchas gracias por vuestro apoyo.

Merecen una mención destacada por su trabajo y dedicación en esta tesis los integrantes del equipo técnico de ITENE; Antonio Dobón, César Aliaga, Carlos Fito, María Jordá y Juan Luis Martí. Ellos demuestran día a día su implicación y compromiso con el instituto, con sus líneas de investigación. Quiero destacar especialmente su involucración e interés personal en el desarrollo de esta tesis, sin cuya ayuda no habría visto la luz. Agradecerles sinceramente su gran espíritu de equipo y su apoyo.

A todos los que no he nombrado, pero con los que he tenido la suerte de colaborar o tener contacto, agradeceros vuestras siempre útiles aportaciones al conocimiento que he tratado de trasladar lo mejor posible en esta tesis.

Y si bien por último, pero no por ello de menos importancia, agradecer el apoyo profesional y personal desde mis inicios en el instituto y en mi carrera profesional, de D. Javier Zabaleta Merí, Director de ITENE, quien con su constancia y empeño ha conseguido que finalmente la existencia de esta tesis sea posible.

RESUMEN

La presente tesis tiene como objetivo principal conocer la repercusión que la aplicación de nanomateriales como aditivos puede tener sobre las propiedades de los envases en los que se aplican, sobre los impactos ambientales del sistema de envase, así como en la gestión de los residuos generados una vez se han consumido los productos contenidos.

Consecuencia de la investigación realizada en el marco de esta tesis, se han preparado tres artículos científicos que se adjuntan como anejos en su totalidad. El primero de ellos, se publicó en la revista “Packaging Technology and Science”, el segundo en la revista “Waste Management” y el tercero en la revista “Journal of Cleaner Production”. La selección de las revistas se realizó en base a la temática de cada artículo. El nexo de los artículos refleja de forma fiel los objetivos pretendidos en la tesis.

Así, se consideró un buen punto de partida realizar un exhaustivo análisis del estado del arte de los nanomateriales empleados en envase alimentario. Debido a la enorme variedad de nanomateriales, y al hecho que pueden ser utilizados en algunos casos, tanto en el propio envase como sobre el propio producto contenido, el análisis se abordó desde el punto de vista de las propiedades mejoradas respecto a los materiales convencionales. El estudio, se basó en la valoración cualitativa de las propiedades mejoradas clasificadas en tres grupos: propiedades técnicas, activas e inteligentes. Posteriormente, se agruparon para cuantificar las propiedades con mayor potencial actual y futuro de los nanomateriales en el campo de envase alimentario. Esto se realizó mediante la técnica de Análisis Multicriterio (MCDA en inglés). A pesar de las limitaciones observadas, tales como la ausencia de aplicaciones concretas para algunos nanomateriales, y la necesidad de análisis caso por caso, pudo concluirse que dichos materiales se han enfocado a la mejora de propiedades barrera, la reducción de la actividad microbiana, la mejora de las propiedades mecánicas y la reducción de la permeabilidad al agua. De entre las más de 84 referencias a nanomateriales, se pudo observar que los que presentan un mayor potencial de aplicación son el nanocarbonato cálcico o el quitosano, debido a la posibilidad de

combinar propiedades mejoradas y activas. Asimismo, las nanoarcillas (caolinita), los nanotubos/nanofibras de carbono y los nanobiocomposites basados en bioplásticos como el PLA y el PHB figuraban en los primeros puestos del ranking del análisis MCDA. No obstante, a pesar de la buena posición de los nanotubos/nanofibras de carbono, existen todavía muchas dudas acerca de su citotoxicidad y la posible migración no deseada al alimento. Otro resultado destacable fue el hecho de que buena parte de las nanopartículas metálicas tales como el ZnO, TiO₂ y Ag no figuraron en los primeros puestos del ranking MCDA realizado.

Las implicaciones derivadas de la presencia de nanomateriales en los procesos de reciclado de envases plásticos fueron evaluadas en el segundo trabajo. Se analizaron combinaciones de tres films plásticos polietileno (PE), polipropileno (PP) y polietiléntereftalato (PET) reforzados con cuatro nanomateriales diferentes (nanoarcilla, carbonato cálcico, óxido de zinc, y nanoplata). Concretamente, las combinaciones estudiadas fueron PE-nanoarcilla, PE-CaCO₃, PP-Ag, PET-ZnO, PET-Ag, PET-nanoarcilla. Los principales resultados obtenidos muestran la aparición de olores y humo de degradación en el reciclado del film PET-Nanoarcilla y de discontinuidades en el film PET-nanoplata. Además, las diferencias de color con respecto a la muestra de referencia eran visibles en todas las combinaciones estudiadas. Adicionalmente, en relación con la calidad del material final obtenido tras el reciclado, se observaron pequeños cambios en brillo y en índice de amarilleamiento (el brillo principalmente en los films de PET y el índice de amarilleamiento en los films de PE, PP y en el de PET con nanoplata). Con respecto a las propiedades mecánicas se apreciaron ligeras desviaciones; modulo de tensión (PE-nanoarcilla, PP-nanoplata), resistencia a la tracción (PE-nanoarcilla), elongación a la rotura (PET-nanoplata) y resistencia al rasgado (PE-nanoarcilla y PP-nanoplata). La principal conclusión es que, si bien existen ciertas diferencias con respecto a los materiales de referencia (polímeros convencionales), la escasa diferencia de las mismas hace pensar que los usos a los que se podrían destinar estos materiales reciclados con presencia de nanopartículas serían similares. Dependerá de los requisitos específicos de la aplicación final pudiéndose, por tanto, aplicar a productos cuyas demandas de resistencia o de apariencia no sean muy exigentes.

Por último, se llevó a cabo el análisis ambiental de un nanomaterial sobre un caso de aplicación específico. De este modo, el análisis de ciclo de vida abordó tres importantes objetivos: (1) resolver el problema ingenieril de la comparativa de materiales de envase en base a sus propiedades mecánicas para cumplir una misma unidad funcional utilizando los índices de Ashby, (2) calcular el inventario de análisis de ciclo de vida de la producción del nanocarbonato cálcico, inédito en la literatura científica y en las bases de datos de análisis de ciclo de vida, y (3) aplicar de manera efectiva y cuantitativa el método de evaluación de impacto USEtoxTM para nanopartículas inorgánicas, y más concretamente del nanocarbonato cálcico. En concreto, se realizó un análisis de ciclo de vida comparativo entre un film nanocomposite de LDPE con 4% en peso de nanocarbonato cálcico, frente a un film de LDPE virgen. Destacar la novedad de la aplicación práctica del método USEtoxTM, que supone un doble adelanto por: (a) la adaptación del método al caso concreto del nanocarbonato cálcico basado en análisis toxicológicos efectuados con la nanopartícula en cuestión y (b) la ausencia de información cuantitativa de aplicación de este método de evaluación de impacto para nanomateriales. Los resultados reflejan que el uso de nanomateriales puede ayudar en la reducción del impacto ambiental global del sistema de envase debido a la mejora de las propiedades funcionales entorno a un 40% en las categorías de impacto no relacionadas con toxicidad, así como también un ahorro en materias primas de un 38% en peso. Además, se han calculado factores de caracterización para esta nanopartícula siendo éstos muy pequeños lo que refleja elevados valores de EC50 entorno 100mg/L, lo cual indica una baja toxicidad.

Asimismo, los resultados obtenidos permiten identificar claramente futuras líneas de investigación que aporten nuevos avances en el conocimiento de la interacción de los nanomateriales, los envases, los productos contenidos y sus impactos ambientales y sobre la seguridad.

RESUM

La present tesi té com a principal objectiu conèixer la repercussió de la aplicació de nanomaterials com additius sobre les propietats finals d'un envàs en la seua aplicació al sector alimentari, així com proporcionar les dades concretes del potencial de reciclat dels mateixos i els impactes ambientals en termes no únicament mediambientals, sinó també en relació amb la toxicitat que deriva de estes substancies.

Com a conseqüència del treball realitzat, s'han preparat tres articles científics que s'adjunten íntegrament annexats al document. El primer article es va publicar en la revista "Packaging Technology and Science", el segon en la revista "Waste Management" i el tercer en la revista "Journal of Cleaner Production". La selecció de les revistes es va realitzar considerant la temàtica de cada article. El nexa de unió dels articles manifesta de forma ferma els objectius proposats en la tesis, sent el objectiu final la aportació de dades i estudis concrets dins del camp dels nanomaterials aplicats a l'envàs i la seua repercussió no sols funcional, sinó també i fonamentalment ambiental. Les investigacions plantejades i detallades en cadascú dels articles pretenen contribuir parcialment a un objectiu tan ambiciós com el que planteja aquest treball.

Així mateix, es va considerar com a punt de partida portar a terme un exhaustiu anàlisi de l'estat de l'art dels nanomaterials incorporats en envasos per al sector alimentari. A causa de la varietat de nanomaterials, i pel fet de que en algunes ocasions es poden utilitzar tant en el envàs com sobre el propi producte contingut, el anàlisi es va afrontar des del punt de vista de les propietats millorades respecte als materials convencionals. La valoració qualitativa de les propietats millorades és va classificar en tres grups: propietats tècniques, actives e intel·ligents. Aquestes valoracions qualitatives es van agrupar posteriorment per a quantificar les propietats amb un major potencial actual i futur dels nanomaterials en el camp del envàs alimentari. Aquesta quantificació es va portar a terme mitjançant la tècnica de anàlisi multi criteri (MCDA en anglès). Malgrat les limitacions observades, com es la absència de aplicacions concretes per a alguns nanomaterials i la necessitat d'analitzar

cas per cas, si que es va poder concloure que els materials considerats en l'anàlisi estaven enfocats a la millora de les propietats barrera, la reducció de l'activitat microbiana, la millora de les propietats mecàniques i la reducció de la permeabilitat a l'aigua. Entre els més de 84 materials referenciats, es va observar que els que presentaven un major potencial de aplicació eren el nanocarbonat càlcic o el quitosà, a causa de la possible combinació de propietats millorades i propietats actives. També de esta manera, les nanoargiles (caolinita), els nanotubs/nanofibres de carboni i els nanobiocomposites basats en bioplàstics com l'Àcid Polilàctic (PLA) i el polihidroxibutirat (PHB) figuren en els primers llocs de la llista de l'anàlisi MCDA. Però malgrat la bona posició dels nanotubs/nanofibres de carboni, existeixen encara molts dubtes sobre la citotoxicitat i la possibilitat de migració no desitjada cap al producte alimentari envasat. Com a resultat destacable del anàlisi, una gran part de les nanopartícules metàl·liques, tals com el ZnO, TiO₂ i el Ag no van estar incloses entre els primers llocs de la llista de l'anàlisi MCDA.

Les limitacions derivades de la presència de nanomaterials en els processos de reciclat de envasos de plàstic van ser avaluades en el segon treball. Es van analitzar combinacions de tres films plàstics, polietilè (PE), polipropilè (PP) i polietilètereftalat (PET). Tots ells reforçats amb quatre nanomaterials diferents (nanoargila, carbonat càlcic, òxid de zinc, i nanoplata). Concretament, les combinacions testades van ser PE-nanoargila, PE-CaCO₃, PP-Ag, PET-ZnO, PET-Ag, PET-nanoargila. Els principals resultats obtinguts assenyalen l'aparició d'olors i fum de degradació durant el reciclat del film PET-nanoargila i discontinuïtats en el film PET-nanoplata. A més, les desviacions de color respecte a la mostra de referència s'apreciaven en totes les combinacions testades. Addicionalment, i en relació amb la qualitat del material final obtingut amb el procés de reciclat, es van observar canvis no significatius en quant a lluentor i grau de esgrogueïment. La lluentor principalment en els films de PET i el engrogueïment en els films de PE, PP i en el de PET amb nanoplata. Si es consideren les propietats mecàniques analitzades, es van apreciar lleugeres desviacions; mòdul de tensió (PE-nanoarcilla, PP-nanoplata), resistència a la tracció (PE-nanoarcilla), elongació del material fins al trencament (PET-nanoplata) i resistència al esquinçat (PE-nanoarcilla y PP-nanoplata). La principal conclusió és que, si bé existeixen certes diferències pel que fa als materials de referència (polímers convencionals), la escassa diferència entre ells fa pensar que els

usos als que es podrien destinar aquests materials reciclats amb presència de nanopartícules serien similars. Dependrà per tant dels requisits específics de la aplicació final, podent ser aplicats a productes amb requeriments de resistència o aparença baixos.

Per acabar, es va dur a terme l'anàlisi ambiental considerant un nanomaterial concret i sobre un cas de aplicació específic. D'aquesta manera, el anàlisi de cicle de vida va abordar tres objectius importants: (1) resoldre el problema de enginyeria per a comparar materials d'envàs considerant les propietats mecàniques a complir per una mateixa unitat funcional, mitjançant els diagrames d'Ashby, (2) Calcular l'inventari per a l'anàlisi de cicle de vida de la producció de nanocarbonat càlcic, inèdit en la literatura científica en les bases de dades d'anàlisi de cicle de vida, (3) aplicar de manera efectiva i quantitativa la metodologia d'avaluació de l'impacte USEtoxTM per a nanopartícules inorgàniques, més concretament el nanocarbonat càlcic. Particularment, es va realitzar un anàlisi de cicle de vida comparatiu entre un film amb nanocompostos de LDPE amb un pes del 4% en nanocarbonat càlcic, enfront de un film de LDPE verge. Destacar la novetat de la aplicació pràctica de la metodologia USEtoxTM, que suposa un doble avançament per: (a) l'adaptació de la metodologia al cas concret del nanocarbonat càlcic basat en anàlisis toxicològics efectuats amb la nanopartícula en qüestió i (b) la absència de informació quantitativa d'aplicació de esta metodologia d'avaluació del impacte per a nanomaterials. Els resultats reflecteixen l'ús que els nanomaterials poden ajudar a la reducció de l'impacte ambiental total del sistema d'envas per la millora de les propietats aportades al voltant d'un 40% en les categories d'impacte no relacionades amb la toxicitat, així com un estalvi de matèries primes d'un 38% en pes. Amés s'han calculat factors de caracterització per a aquesta nanopartícula molt menuts el que reflecteix valors elevats de EC50 al voltant de 100mg/L, el que indica una baixa toxicitat.

Així mateix la gran diversitat de tipologies i aplicacions del nanomaterials, així com els seus corresponents efectes sobre el medi ambient, permeten identificar clarament futures línies de investigació que aporten nous avanços en el coneixement de la interacció dels nanomaterials, els envasos, i els productes continguts i els seus impactes ambientals en la seguretat.

SUMMARY

The main objective of this thesis is to provide knowledge about the influence of nanomaterials as additives for food packaging purposes. Their influence on final packaging performance and also on the environmental impact of the whole packaging & product system, waste management once the packaging is empty. Besides, the environmental impacts not only considering global environmental impacts but ecotoxicity effects are analysed when nanomaterials are incorporated as additives for packaging.

The work carried out has been compiled into three scientific papers which complete content has been attached to this document. The first was published in the journal “Packaging Technology and Science”, the second in the journal “Waste Management” and the third one in the “Journal of Cleaner Production”. The journal selection was made considering the different areas of knowledge that each one of the different works addressed. The common link between the research articles is according to the main objective intended of this thesis. This objective is to provide novel data and specific research work and results regarding nanomaterials on their application to packaging from different perspectives; functional but mainly environmental. The research activities carried out and detailed in each one of the published papers aim at providing valuable scientific contribution to such ambitious objective commented.

Thus, it was considered a key starting point to carry out an exhaustive analysis of the State-of-the-Art on nanomaterials and their applications to food packaging. Due to the huge diversity of existing nanomaterials and that they can be applied not only to the package but to the food product, the analysis was made considering the final properties improvement of the package compared to those only considering conventional materials. The analysis considered three main categories for the properties studied: Technical, active and intelligent. The qualitative evaluation results were grouped to identify the ones with the most relevant potential actual and future for food packaging. That was made applying Multicriteria Decision Analysis (MCDA). Although some constraints were identified, such as no availability of specific applications for some nanomaterials, case by case analysis demands, it could be concluded that those nanomaterials have had

been focused on barrier properties improvement, microbial activity reduction, mechanical functionality, and water permeability minimisation. Among the more than 84 publications reviewed, it could be observed that the one with the highest application potential was calcium carbonate or the chitosan, due to their combination of active and improved properties. Besides, nanoclays (caolinite), carbon nanotubes/nanofibres, and nanobiocomposites based on bioplastics like PLA and PHB were in the first ranking positions of the MCDA. Nonetheless the good ranking carbon nanotubes/nanofibres, there are still great uncertainties due to their cytotoxicity and the non-desired migration potential to the food product. Another interesting result was that metallic particles like ZnO, TiO₂ and Ag were not in the first ranking positions of the MCDA carried out.

The potential influence of the presence of nanomaterials in the packaging recycling process as well as their influence on the final recycled material properties were evaluated in the second paper. Combinations of three different film polymers (polyethylene (PE), polypropylene (PP) y polyethilenterephtalate (PET) reinforce with four different nanomaterials (nanoclays, calcium carbonate, zinc dioxide and nano silver) were analysed. Tested combinations were: PE-nanoclay, PE-CaCO₃, PP-Ag, PET-ZnO, PET-Ag, PET-nanoclay. The experimental recycling tests show that smells and degradation fumes appears in the processing of PET reinforced with nanoclay, as well as increasing number of pinholes when this polymer is reinforced with Ag. Moreover, colour deviations were visible in most of the samples in levels higher than the limit perceivable by the human eye. Additionally, regarding material quality, slight changes in brightness and yellowness index were observed (brightness especially in nano-reinforced PET and yellowness in nano-reinforced PE, PP as well in PET with Ag). Finally, also several mechanical properties suffered variations: tensile modulus (PE with nanoclay, PP with Ag), tensile strength (PE with nanoclay), elongation at break (PET with Ag) and tear strength (PE with nanoclay and PP with Ag). The acceptance of these changes in the properties of recycled PE, PP and PET with the progressive integration of nano-reinforced polymers in the packaging sector will depend on the specific applications considered (e.g. packaging applications are more strict in terms of material quality and mechanical properties than urban furniture or construction sector). Nevertheless, even if current applications accept these properties, it should be also taken into account that the increasing

amount of nanoparticles in the packaging sector as well as the cumulative effects of these particles in the materials could amplify these variations.

The last analysis was focused on the environmental assessment of a nanomaterial in a specific application. Life Cycle Assessment was addressing three main objectives: (1) to solve the problem of a comparative assessment of different packaging materials considering different mechanical properties considering the same functional unit applying Ashby's index, (2) to provide an inventory for nano calcium carbonate production process, a novelty in the available scientific literature, and (3) to effectively apply USEtoxTM method for evaluating the impact for inorganic nanoparticles, in this case, calcium carbonate. Concretely, a comparative life cycle assessment was carried out between a LDPE nanocomposite film (4% nano calcium carbonate) with a virgin LDPE film. The practical application of the USEtoxTM method is a key novelty of this work due to: (a) the adaptation of the method to a specific case of the toxicological analysis carried out to the nanoparticle and (b) the absence of quantitative information of this method application for the impact assessment of nanomaterials. Results show that the use of nanomaterials can help to reduce the environmental impacts due to the functional properties improvement around 40% for impact categories not related to toxicity as well as 38% material savings. Moreover, characterization factors have been calculated for this nanoparticle being them very low what reflects high values for EC50 around 100mg/L, what means low toxicity.

Therefore, the results obtained allow identifying future research areas that will provide novel contributions in the nanomaterials and their application to packaging, products contained and their environmental and safety aspects.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	I
RESUMEN	III
RESUM	VII
SUMMARY	XI
ÍNDICE	XV
ACRÓNIMOS.....	XIX
LISTADO DE FIGURAS.....	XXI
LISTADO DE TABLAS.....	XXIII
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. DESCRIPCIÓN DE LA PROBLEMÁTICA	1
1.2. CUESTIÓN A INVESTIGAR	3
2. MARCO DE REFERENCIA.....	5
2.1. EL PAPEL DEL ENVASE. APLICACIONES A ALIMENTOS	5
2.1.1. El papel del envase	5
2.1.2. El envase y su uso para alimentos.....	7
2.2. NANOMATERIALES Y SU APLICACIÓN EN ENVASES PARA ALIMENTOS	10
2.3. MARCO LEGISLATIVO Y NORMATIVO DE LOS NANOMATERIALES.....	11
2.3.1. Legislación y normativa de nanomateriales y seguridad química	13
2.3.2. Legislación y normativa de materiales y artículos en contacto con alimentos.....	15
2.3.3. Legislación relativa a residuos y residuos de envase	21
2.4. LOS ENVASES, LA SOSTENIBILIDAD Y LOS NANOMATERIALES.....	25
2.5. EVALUACIÓN DE IMPACTOS AMBIENTALES DE LOS NANOMATERIALES.....	27
2.5.1. Metodologías de evaluación de impacto ambiental.....	27
2.5.2. Evaluación de riesgos (RA).....	28
2.5.3. Análisis de Ciclo de Vida.....	31
2.5.4. Impacto ambiental en envases y embalajes que incorporan nanomateriales	32

2.6. REFERENCIAS.....	35
3. OBJETIVOS.....	45
4. HIPÓTESIS	47
4.1. FORMULACIÓN Y DEFINICIÓN DE HIPÓTESIS	47
4.2. HIPÓTESIS EN LA INVESTIGACIÓN REALIZADA	50
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	53
5.1. NANOMATERIALES: UN MAPA PARA SU SELECCIÓN EN APLICACIONES DE ENVASE PARA ALIMENTOS. ARTÍCULO 1	55
5.1.1. Introducción.....	55
5.1.2. Materiales y métodos	55
5.1.2.1. Recopilación de la información relativa a nanomateriales y su uso en envases para alimentos.....	55
5.1.2.2. Análisis Multicriterio para la toma de decisiones en la selección de nanomateriales	58
5.1.3. Resultados.....	60
5.1.3.1. Revisión de nanomateriales disponibles.....	60
5.1.3.2. Recopilación y análisis de nanomateriales en función de las propiedades aportadas al envase	64
5.1.3.3. Clasificación de nanomateriales	72
5.1.4. Discusión de resultados.....	79
5.1.4.1. Selección y ranking de los nanomateriales.....	79
5.1.4.2. Mejora de las propiedades funcionales de los envases.....	80
5.1.4.3. Mejora de las propiedades activas de los envases.....	82
5.1.4.4. Mejora de las propiedades inteligentes de los envases.....	83
5.1.4.5. Combinación de propiedades de los envases.....	84
5.1.4.6. Aplicaciones actuales de mercado de los nanomateriales en envase y embalaje	84
5.1.5. Conclusiones	85
5.1.6. Referencias.....	86
5.2. EVALUACIÓN DE LA RECICLABILIDAD DE ENVASES DE PLÁSTICO CON NANOREFUERZOS. ARTÍCULO 2	91
5.2.1. Introducción.....	91
5.2.2. Materiales y métodos	94
5.2.2.1. Diseño del procedimiento para evaluar el reciclado.....	94
5.2.2.2. Preparación de los films que contienen nanomateriales.....	95
5.2.2.3. Reciclado de los films que contienen nanomateriales.....	97
5.2.2.4. Características del material reciclado obtenido	99
5.2.3. Resultados.....	101
5.2.3.1. Resultados del procesado	101

5.2.3.2. Resultados de los parámetros analizados con respecto al aspecto visual	102
5.2.3.3. Resultados de los parámetros analizados con respecto a la calidad del material	105
5.2.3.4. Resultados de los parámetros analizados con respecto a las propiedades mecánicas	107
5.2.4. Discusión de resultados	109
5.2.5. Conclusiones	113
5.2.6. Referencias	114
5.3. ANÁLISIS DE CICLO DE VIDA DE NANOMATERIALES APLICADOS A ENVASE: CASO DE ESTUDIO DEL NANOCARBONATO CÁLCICO COMO REFUERZO EN FILMS DE POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD. ARTÍCULO 3	119
5.3.1. Introducción	119
5.3.2. Materiales y métodos	121
5.3.2.1. Materiales y consideraciones previas	122
5.3.2.2. Comparación entre sistemas y ciclos de vida	123
5.3.2.3. Aplicación del método USEtox™	126
5.3.3. Resultados	130
5.3.3.1. Estimación propiedades funcionales del film	130
5.3.3.2. Datos de inventario de los ciclos de vida analizados	131
5.3.3.3. Impactos ambientales de nanopartículas de CaCO ₃	136
5.3.4. Discusión de resultados y conclusiones	138
5.3.5. Referencias	140
6. DISCUSIÓN GENERAL	153
6.1. DISCUSIÓN GENERAL DE RESULTADOS ALCANZADOS	153
6.2. EVALUACIÓN DE LAS HIPÓTESIS PLANTEADAS	155
7. CONCLUSIONES	161
8. DESARROLLOS FUTUROS	163
9. ANEXO. COMPENDIO DE PUBLICACIONES	166

ACRÓNIMOS

- ACV *Análisis de Ciclo de Vida.*
- ACVs *Análisis de Ciclo de Vida Simplificado.*
- AENOR *Asociación Española de Normalización.*
- AHP *Analytic Hierarchy Process.*
- ANP *Analytic Network Process.*
- C *Carbono.*
- CEN *Comité Europeo de Normalización.*
- COM *Comunicación de la Comisión.*
- CSR/CSA *Chemical Safety Report/Chemical Safety Assessment.*
- CLP/GHS *Classification and Labelling of Products/Global Harmonized System.*
- DA *Disposición Adicional.*
- DC *Directiva Comunitaria.*
- DNEL *Derived no effect level.*
- ECHA *European Chemistry Agency.*
- EFSA *European Food and Safety Agency.*
- FDA *Food and Drug Administration.*
- FAHP *Fuzzy Analytic Hierarchy Process.*
- LDPE *Low Density Polyethylene.*
- HDPE *High Density Polyethylene.*
- HP *Hipótesis principales.*
- HT *Hipótesis de trabajo.*
- ICV *Inventario de ciclo de vida.*
- IPCC *Intergovernmental Panel on Climate Change.*
- ISO *International Standard Organisation.*
- LDH *Layered Double Silicates.*
- N/D *No Disponible.*

MFC *Celulosa Microfibrilada.*
NM *Nanomaterial.*
NMs *Nanomateriales.*
NEAT *Nanotechnology Emission Assessment Technique.*
NIOSH *National Institute for Occupational Safety and Health.*
NITP *Normalised Index of Technical Properties.*
PE *Polyethylene.*
PBS *Polybutylene succinate.*
PCL *Polycaprolactone.*
PHB *Polyhydroxybutyric acid.*
PHBV *Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) polymer.*
PLA *Poly lactid acid.*
PP *Polypropylene.*
PET *Polyethylene Terephthalate.*
PS *Polystyrene.*
PVC *Polyvinil chloride.*
PNEC *Predicted No-Effect Concentration.*
RD *Real Decreto.*
RA *Risk Assessment (Evaluación de Riesgos).*
RCR *Indice de Riesgo.*
REACH *Register Evaluation Authorisation of Chemicals.*
SDDR *Sistema de Depósito, Devolución y Retorno.*
SPA *Sustainable Packaging Alliance.*
TPS *Thermoplastic Starch.*
UE *Unión Europea.*
UV *Ultravioleta.*

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1. Funciones del envase y embalaje.....	7
Figura 2. Clasificación de los nanomateriales	11
Figura 3. Marco legislativo que afecta a los nanomateriales	12
Figura 4. Desarrollo legislativo europeo en materia de residuos y específico a envases y residuos de envases	21
Figura 5. Desarrollo legislativo español en materia de envases y residuos de envases	23
Figura 6. Procedimiento de evaluación de riesgos definido por REACH	30
Figura 7. Evaluación de la exposición definida por REACH	31
Figura 8. Hipótesis y su relación con los objetivos planteados y trabajos realizados	52
Figura 9. Ponderación de las propiedades.....	73
Figura 10. Método utilizado para la evaluación de la reciclabilidad	95
Figura 11. 1) Extrusora de doble husillo co-rotante Brabender, 2) extrusora doble husillo de sobremesa y 3) microinyectora utilizadas para el procesado de las muestras.....	96
Figura 12. 1) Molino Retsch SM 2000, 2) estufa Wittmann Drymax E30	97
Figura 13. Muestras recicladas que incorporan nanomateriales.....	99
Figura 14. Equipo universal de ensayo utilizado para las propiedades mecánicas e ilustración del ensayo de elongación a la rotura	101
Figura 15. Aspecto visual de las muestras con combinaciones de PET reciclado con nanoplata al 1%, 5%, 20%	103
Figura 16. Aspecto visual de las muestras con combinaciones de PET reciclado con nanoplata, nanoCaCO ₃ y nanoarcilla al 5%	103
Figura 17. Aspecto visual de las muestras de PP reciclado con nanoplata al 1% y 5%.....	103
Figura 18. Aspecto visual de las muestras de PE reciclado con nanoCaCO ₃ al 1%, 5% y 20%	103
Figura 19. Diferencias de color de las muestras analizadas	104
Figura 20. Resultados de los parámetros de calidad de las muestras	106
Figura 21. Resultados de las propiedades mecánicas de las muestras.....	108
Figura 22. Ciclo de vida de la producción de LDPE sin nanocarga (Sistema A)	123
Figura 23. Ciclo de vida de la producción de LDPE con nanoCaCO ₃ al 4% en peso y producción de film nanocomposite (Sistema B).....	124
Figura 24. Producción industrial de nanoCaCO ₃	126

Figura 25. Impactos de ecotoxicidad de la liberación directa a agua dulce de nanoCaCO ₃ vs. la producción de la nanopartícula y la fabricación del composite de LDPE con nanoCaCO ₃ al 4 wt%. Resultados en escala logarítmica	137
Figura 26. Contribución relativa al impacto ambiental de film de LDPE sin nanomaterial vs. film de LDPE con nanoCaCO ₃ (4%)	137
Figura 27. Contribución relativa de los impactos del nanoCaCO ₃ como aditivo vs. granza de LDPE sin nanoCaCO ₃ y el procesado de materiales del sistema B.....	138

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades de los principales materiales de envase.....	9
Tabla 2. Normas ISO relativas a la nanotecnología (traducción propia)	14
Tabla 3. Título 21 del CFR, Subcapítulo B. Regulaciones relacionadas con los materiales en contacto con alimentos en Estados Unidos	20
Tabla 4. Resumen del análisis bibliográfico de publicaciones relativas a nanomateriales y su aplicación a envase para alimentos.	56
Tabla 5. Palabras clave para la búsqueda bibliográfica realizada	57
Tabla 6. Revisión de aplicaciones disponibles en mercado	61
Tabla 7. Resultados de la clasificación de los nanomateriales	65
Tabla 8. Nanopartículas inventariadas e índices de las propiedades.....	74
Tabla 9. Composición de las mezclas de polímeros para cada una de las muestras recicladas.....	98
Tabla 10. Variaciones observadas en las condiciones de procesado.....	102
Tabla 11. Aspecto visual de los materiales reciclados: presencia de puntos negros e irregularidad de la superficie	105
Tabla 12. Resumen de la evaluación de los materiales reciclados.....	109
Tabla 13. Datos requeridos para USEtox™ con inorgánicos/metales	127
Tabla 14. Resultados medios de los ensayos mecánicos de los films de LDPE obtenidos	130
Tabla 15. Medidas realizadas a las muestras del film de LDPE sin nanopartículas	131
Tabla 16. Inventario de ciclo de vida de horno de cuba para la producción industrial de nanoCaCO ₃	132
Tabla 17. Inventario de ciclo de vida de reactor apagador de cal viva para la producción industrial de nanoCaCO ₃	132
Tabla 18. Inventario de ciclo de vida del reactor de RPB para la producción industrial de nanoCaCO ₃	132
Tabla 19. Datos mínimos requeridos para el uso de USEtox™ con elementos inorgánicos/metales.....	133
Tabla 20. Estimación de los factores de daño (fate factor-EF) de las nanoCaCO ₃	133
Tabla 21. Factores de caracterización estimados para nanoCaCO ₃	134
Tabla 22. Estimación de los factores de daño (fate factor-FF) de nanoCaCO ₃ y fuentes de referencia utilizadas	135

1. INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

1.1. DESCRIPCIÓN DE LA PROBLEMÁTICA

Las exigencias que se le imponen al envase y embalaje son fundamentalmente las contenidas en su propia definición y que son: contener, proteger, manipular, distribuir y presentar mercancías (Ley 11/1997). Además, las mayores exigencias de los consumidores (empresas o consumidor final) sobre los productos, hacen que a los envases y embalajes se les demanden también mayores requisitos. Este hecho, unido a la existencia de mercados globales hace que el sector del envase y embalaje haya sufrido en los últimos años una evolución importante hacia nuevos desarrollos de materiales y sistemas de embalaje y mejora continua de los existentes con el objetivo de satisfacer la demanda, adaptándose así a los mercados cada vez más cambiantes.

Hoy en día, la presión ambiental y la demanda de productos más respetuosos con el medio ambiente es cada vez mayor. Esto hace que a la hora de elegir entre un material de envase u otro se consideren, además de los factores tradicionales como costes, seguridad, funcionalidad, calidad y estética, el factor ambiental. Esto es, el impacto que el propio material de envase va a tener sobre el medio ambiente, así como demostrar una adecuada gestión del residuo final que se genere.

La prevención de los impactos ambientales es la principal premisa que muchas empresas tienen como objetivo. Así, en los últimos años se ha trabajado mucho en la reducción de la cantidad de material de envase y embalaje utilizado. Sin embargo, la capacidad de reducción tiene un límite, siendo éste la garantía de calidad y conservación del producto contenido. Esto es, aún si cabe, más crítico para el caso de los productos alimentarios, siendo el sector de la alimentación el de mayor consumo y demanda de material de envase, en concreto de materiales poliméricos. En los productos alimentarios, el envase es elemento clave que preserva al producto y que además permite un uso adecuado del mismo en los hogares.

La nanotecnología y en concreto los nanomateriales, es considerada la tecnología estrella del siglo XXI y se espera que el rango de nanomateriales y sus aplicaciones en el mercado se incremente

considerablemente en los próximos años en prácticamente todos los sectores económicos. La nanotecnología, tal y como ha sido definida por la Unión Europea, es el área de la ciencia y la ingeniería donde los fenómenos que tienen lugar en la escala nanométrica se utilizan para el diseño, caracterización, producción y aplicación de materiales, estructuras, herramientas y sistemas (ISO/TS 8004-1: 2010). El uso de nanomateriales como aditivos de materiales de envase convencionales para alimentos, si bien es más reciente, tiene grandes beneficios: 1) reducción de material, manteniendo e incluso en algunos casos mejorando las características mecánicas y químicas, 2) mejora de las condiciones de conservación de los productos contenidos y 3) uso en tintas denominadas inteligentes, que permiten obtener información de los alimentos contenidos en cualquier punto de la cadena de distribución.

Actualmente, las nuevas tecnologías se desarrollan considerando criterios de sostenibilidad. En el caso de la nanotecnología en sí misma y los cambios que ésta puede suponer implica, desde la perspectiva de la sostenibilidad unas ventajas y desventajas que se han de conocer para, por un lado, crecer sobre las fortalezas y, por otro, minimizar las debilidades. De hecho, aspectos relativos a la seguridad de los nanomateriales sobre la salud o los efectos ambientales se han puesto de manifiesto en algunos trabajos realizados hasta el momento.

En relación a los efectos ambientales, uno de los retos a los que se enfrentan los investigadores es el conocimiento en detalle de los efectos de estas partículas sobre el medio ambiente así como su implicación en la cuantificación del impacto ambiental. Hasta la fecha, en este campo, el Análisis de Ciclo de Vida (ACV) es la metodología más comúnmente utilizada para la evaluación del impacto ambiental de los productos, procesos, servicios o actividades. De hecho, se trata de un método cuyos requisitos se recogen en normas internacionales ISO. Sin embargo, este método presenta, entre otros aspectos, ciertas debilidades a la hora de evaluar impactos derivados de nanomateriales (como por ejemplo, su liberación y toxicidad, entre otros). Por otro lado, si se consideran métodos de evaluación de riesgos químicos (Risk Assessment - RA), es posible identificar la ecotoxicidad de una sustancia. Por tanto, la tendencia actual es la integración de esta evaluación en el método de ACV para evaluar el impacto ambiental de un nanomaterial. No

obstante, hasta la fecha, siguen siendo muy escasos los trabajos publicados en este ámbito.

Asimismo, a la hora de evaluar ambientalmente un material de envase, uno de los aspectos a conocer es su potencial para ser reciclado. Esto es relevante puesto que en la actualidad la escasez de materias primas vírgenes, así como las nuevas tendencias y enfoque de las políticas a una sociedad del reciclado y economías circulares, hace que sea preciso conocer el efecto que sobre los procesos de reciclado así como sobre las características del material final obtenido, puedan tener los nanomateriales que se incorporen al material tradicional.

Es, por tanto, necesario trabajar en estos aspectos para poder ofrecer materiales de envase que incorporan nanomateriales de forma segura y ambientalmente correcta a la industria y, por tanto, al consumidor final.

1.2. CUESTIÓN A INVESTIGAR

Atendiendo a la problemática presentada, en esta tesis se pretende ahondar y aportar nuevo conocimiento específico en casos concretos de estudio como son el uso de nanopartículas de CaCO_3 , utilizadas ampliamente como refuerzo en envases de plástico (LDPE), así como el reciclado de residuos de materiales plásticos (PE, PP y PET) que contienen distintas nanopartículas como nanoarcilla, CaCO_3 , Ag y ZnO. Así, las cuestiones a investigar son, en primer lugar, las ventajas funcionales que los nanomateriales pueden aportar cuando se aplican como aditivos en materiales de envase y embalaje y, en concreto, para contener alimentos. En segundo lugar, se estudiará la potencial influencia de su presencia en el reciclado final de los residuos de envase plástico para obtener nuevos materiales. Y en tercer lugar, se aportarán datos de inventario de ciclo de vida de un caso concreto, y se aplicará un método combinado de evaluación ambiental (ACV) con la evaluación de la ecotoxicidad ambiental de estos elementos (USEtoxTM).

Para ello, se ha realizado un análisis en profundidad de estudios y trabajos publicados hasta el momento relativos a nanomateriales y sus aplicaciones en envases para productos alimentarios. Además se han estudiado los procesos de reciclado de materiales de envase poliméricos que contienen nanomateriales. En paralelo se han analizado y aplicado las metodologías utilizadas para la evaluación de los impactos

ambientales derivados de envases y embalajes y herramientas específicas para su valoración cuando se trata de nanomateriales y aspectos críticos de la evaluación ambiental de estos nuevos aditivos en envase.

Además del análisis de los trabajos existentes, se ha llevado a cabo un trabajo experimental para aportar nuevos datos relativos al reciclado así como la evaluación ambiental de los nuevos materiales de envase, fundamentalmente polímeros que incorporan nanomateriales.

Los trabajos realizados tienen objetivos específicos, los cuales se detallan brevemente:

1) El primero tiene como objetivo realizar un mapa completo de las aplicaciones de los nanomateriales en envases para alimentos. Se trata de un estudio del estado del arte sobre los diferentes tipos de nanomateriales que existen en la actualidad y que se utilizan para esta aplicación de envase. Asimismo, también se identifican las principales propiedades que las nanopartículas pueden aportar al envase. Además, se propone en el mismo una selección sencilla de las nanopartículas más relevantes para envases de alimentos.

2) El segundo, se centra en el reciclado de diferentes tipos de films plásticos (PE, PP y PET) que contienen diferentes concentraciones de nanopartículas (nanoarcilla, CaCO_3 , Ag y ZnO). En el reciclado mediante extrusión, se han comparado los materiales plásticos con otros films que no contenían nanomateriales, para poder analizar e identificar posibles cambios en los parámetros de procesado y calidad final del material reciclado obtenido.

3) Por último, el tercero tiene como finalidad evaluar el impacto ambiental de un material de envase, en concreto, film plástico (LDPE) que contiene un nanomaterial ampliamente utilizado como aditivo de refuerzo (CaCO_3). La metodología utilizada para la evaluación de los impactos ha sido la de Análisis de Ciclo de Vida (ACV) y para la valoración de la toxicidad la definida en la herramienta USEtoxTM.

Los resultados obtenidos han sido divulgados en tres artículos, de los cuales, uno de ellos se ha publicado en la revista "Packaging Technology and Science", otro en la revista "Waste Management" y el último en la revista "Journal of Cleaner Production", este último a fecha del depósito de la presente tesis está aceptado y en revisión que será finalizada próximamente.

2. MARCO DE REFERENCIA

2. MARCO DE REFERENCIA

En el presente capítulo, se ofrece una panorámica sobre los nanomateriales y su aplicación en envase y embalaje, así como las ventajas de su aplicación y, en concreto, el comportamiento ambiental de los envases, embalajes y de sus residuos. Para ello, se abordan en primer lugar las funciones exigidas al envase y embalaje, no únicamente como elemento de contención y distribución de los productos, sino también como factor a incluir en la valoración ambiental de los mismos, y de los productos que contiene. Posteriormente, se describe el papel que los nuevos desarrollos de materiales de envase y embalaje, y en concreto, los nanomateriales como aditivos pueden desempeñar en la mejora de los aspectos ambientales asociados. Por último, se analizan los estudios y métodos más recientes relativos a los nanomateriales en envase y su potencial impacto no únicamente en lo relativo al medio ambiente sino en lo relativo a la salud y seguridad. Con todo, se dispondrá de una panorámica general del estado de la cuestión en relación con la repercusión ambiental de los nanomateriales aplicados a envases.

2.1. EL PAPEL DEL ENVASE. APLICACIONES A ALIMENTOS

2.1.1. El papel del envase

No existe prácticamente ningún producto que no utilice envase y/o embalaje. A este respecto, se debe diferenciar entre el envase primario o envase de venta (comúnmente denominado envase), el envase colectivo o envase secundario o embalaje y el envase de transporte o envase terciario. El *envase primario o envase de venta* es aquel que está diseñado para contener el producto y presentarlo al consumidor o usuario final, ya recubra al producto por entero o solo parcialmente, pero de tal forma que no puede modificarse el contenido sin abrir o modificar dicho envase. El *envase colectivo o envase secundario* es el diseñado para constituir en el punto de venta una unidad de venta, una agrupación de un número determinado de unidades de venta, tanto si va a ser vendido como tal al usuario o consumidor final, como si se utiliza únicamente como medio de reaprovisionar los anaqueles en el citado punto, pudiendo ser separado del producto sin afectar a las características del mismo. El *envase de transporte o envase terciario* es todo envase diseñado para facilitar la

manipulación y el transporte de varias unidades de venta o de varios envases colectivos, con objeto de evitar su manipulación física y los daños inherentes en el transporte (Real Decreto 782/98).

De entre los sectores económicos, el sector del envase y embalaje tiene una especial casuística al estar presente en la mayor parte de todos ellos. En los actuales mercados globales, cada vez más competitivos, los envases y embalajes son, además de elemento protector, un elemento diferenciador del producto con respecto a los de la competencia, que puede resaltar sus cualidades actuando como “vendedor silencioso” (Hortal, 2009). Se establecen como funciones clave del envase las siguientes (Figura 1):

- *Función relativa al producto*, que incluye el cumplimiento de los requisitos específicos exigidos al envase con respecto al producto contenido como puedan ser temperatura, humedad, fragilidad, seguridad alimentaria, etc.
- *Función relativa a la logística*, refiriéndose a todos aquellos requisitos que afectarían al almacenamiento y distribución del producto, incluyendo aspectos de seguridad.
- *Función comercial*, en la que se incluyen todos aquellos atributos que el envase incorpora al producto como puedan ser la diferenciación, información, etc.
- *Función ambiental*, que considera los aspectos ambientales derivados del envase como son el reciclado, reutilización, impactos ambientales de todo el ciclo de vida, etc.
- *Función económica*, por cuanto que el coste del envase incide en el coste final del producto, incluyéndose entonces en esta función todos los aspectos relativos a la adecuación de la relación entre el coste del envase y coste del producto así como todos los costes derivados del ciclo de la distribución.

Las funciones identificadas pueden verse afectadas por la existencia de normativa y legislación específica, debiéndose considerar en cada caso cómo se aplican al envase y embalaje en cuestión.



Figura 1. Funciones del envase y embalaje (Hortal, 2009)

2.1.2. El envase y su uso para alimentos

El envase para alimentos supone el 30% del total del mercado global de envase y embalaje con un valor estimado en 193 billones de dólares (Platt, 2013). En el caso de los alimentos, las funciones fundamentales del envase son proteger de influencias externas y daños, contener el alimento y proporcionar a los consumidores información acerca de los ingredientes y valores nutricionales (Coles, 2003). Asimismo, la trazabilidad, conveniencia y protección frente a manipulación indeseada, son funciones secundarias que están alcanzando mucha relevancia. Con todo, el objetivo del envase para alimentos es contener al alimento con una buena relación coste-eficiencia que satisfaga los requisitos de las empresas y los deseos del consumidor, manteniendo la seguridad del alimento y minimizando el impacto ambiental (Marsh y Bugusu, 2007).

Los materiales que tradicionalmente se han utilizado para productos alimentarios son vidrio, metales (aluminio, hojalata, chapa cromada),

papel, cartón y plásticos. De entre todos ellos, el uso de los materiales plásticos está en aumento debido fundamentalmente a su bajo coste y las ventajas funcionales con respecto al resto (Duncan, 2011), como son la termosellabilidad, uso en microondas, propiedades visuales y un ilimitado número de formas y tamaños (López-Rubio et al., 2004). Los principales polímeros utilizados en el sector del envase para alimentos son: polipropileno (PP) y varios grados de polietilenos (HDPE, LDPE, etc.), polietiléntereftalato de etileno (PET), poliestireno (PS) y policloruro de vinilo (PVC). Sin embargo, estos materiales no únicamente presentan ventajas, sino que también hay ciertos inconvenientes en su aplicación. Ambos se muestran de forma resumida en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades de los principales materiales de envase (Adaptado de Marsh y Bugusu, 2007)

Material	Características /Compatibilidad		Consumidor /marketing		Coste
	Ventajas	Desventajas	Ventajas	Desventajas	
Vidrio	Impermeable a humedad y gases Inerte Permite procesado en caliente	Frágil Necesita un cierre por separado	Transparente Puede ser coloreado para productos sensibles a la luz	Mala portabilidad: pesado y rompible Formas limitadas	Bajo coste del material pero elevado coste de transporte
Aluminio	Impermeable a humedad y gases Permite procesado en caliente	No puede ser soldado Resistencia estructural limitada	Fácil decoración Ligero Buena portabilidad	Formas limitadas para algunas aplicaciones	Algo elevado pero su valor potencia su reciclado
Hojalata	Impermeable Fuerte y maleable Permite procesado en caliente	Solo para algunos productos requiere recubrimiento	Fácil decoración	Solo formas normalizadas	Barato con respecto al aluminio
Poliolefinas	Buena barrera humedad Resistente a químicos	Poca barrera a gases	Ligero	En algunos casos no transparencia	Bajo coste
Poliésteres	Permite llenado en caliente Buenas propiedades barrera		Claridad		Coste bajo pero alto con respecto a otros plásticos
Cloruro de polivinilo	Moldeable Resistente a químicos		Alta claridad		Coste muy bajo
Cloruro de polivinilideno	Alta barrera a humedad y gases Permite llenado en caliente		Mantiene la calidad del producto		Coste bajo pero alto con respecto a otros plásticos
Poliestireno	Disponibile en forma rígida, film y espuma	Baja barrera	Claridad		Bajo coste
Poliamida	Resistente Buenas propiedades barrera				Coste bajo pero alto con respecto a otros plásticos
EVOH- Copolímero etileno-alcohol vinílico	Alta barrera a los gases y aceites y grasas	Baja barrera a la humedad/ sensible a la humedad	Mantiene la calidad en productos sensibles al oxígeno		Bajo coste cuando es utilizado como film
Papel y cartón	Reciclabilidad	Sensible a la humedad	Poco peso Fácil decoración Eficiente	Sensible a la humedad Se rompe fácilmente	Bajo coste
Laminados/co-extrusionados	Las propiedades se pueden adaptar a cada producto		Flexible en diseño		Caro pero coste eficiente según la aplicación

2.2. NANOMATERIALES Y SU APLICACIÓN EN ENVASES PARA ALIMENTOS

La nanotecnología se centra en el estudio de la materia a nivel atómico y molecular, normalmente por debajo de 100 nm. Los nanomateriales pueden mostrar propiedades físicas y químicas distintas a las manifestadas por la materia a escala macromolecular (EFSA Nanotechnology, 2014).

El uso de los nanomateriales en envases convencionales para alimentos y bebidas puede incrementar la seguridad y la calidad de los mismos. De hecho, los nanomateriales mejoran las propiedades mecánicas, térmicas y antimicrobianas de los materiales de envase para alimentos (Silvestre et al., 2011) y además pueden incrementar la calidad, vida útil y seguridad de los productos alimentarios (Sonkaria et al., 2012). Asimismo, cuando se incorporan como sensores, pueden trazar y monitorizar las condiciones del alimento durante el transporte y el almacenamiento.

En el caso de los materiales poliméricos, los conocidos como nanocomposites plásticos (nanomaterial + polímero) ofrecen a la industria importantes reducciones de la cantidad de material necesario, puesto que se necesitan menores cantidades de polímero para obtener un envase con características similares al convencional (por ejemplo, resistencia al impacto y módulo de Young). Algunos nanomateriales que se utilizan son: silicio (Silvestre et al, 2011), carbonato cálcico (Avella et al., 2006, Avella et al, 2007; Li XH et al., 2003), arcillas (Chaudry et al, 2008; Sozer y Kokini, 2009), cristales de almidón y celulosa (Le Corre et al., 2010; Sánchez-García et al., 2010) y almidón amorfo (Anderson, 2008; de Azeredo, 2009).

Los nanomateriales destinados a envases para alimentos no únicamente se refieren a las nanopartículas, sino que también se incluyen las fibras de tamaño nano o láminas (ISO/TS 27687: 2008) y que además incluyen materiales nanoestructurados como nanocomposites, materiales con superficies nanoestructuradas, nanomateriales integrados o estructuras en capa (Figura 2). Según la ISO/TS 80004-1:2010 el principal requisito que ha de tener un material para que sea considerado como nanomaterial es tener cualquier dimensión externa o estructura interna en la nanoescala.

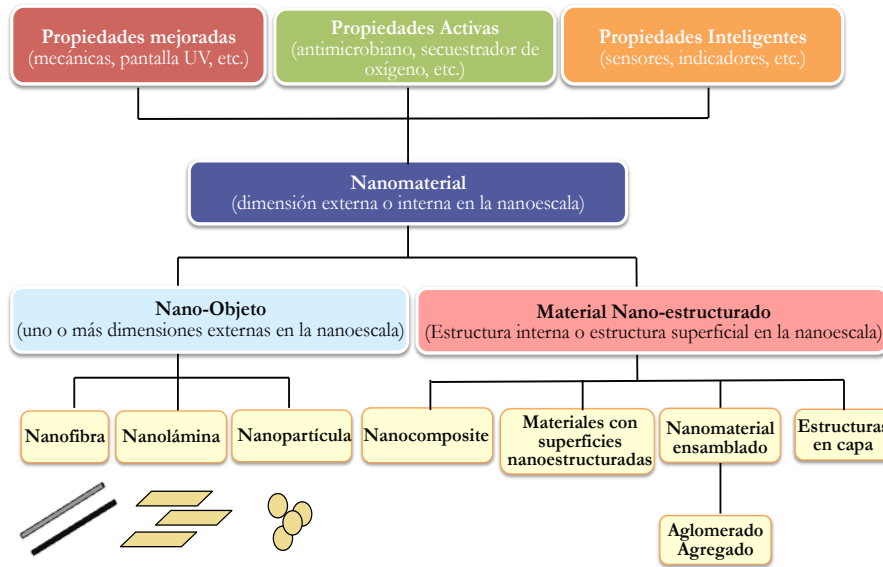


Figura 2. Clasificación de los nanomateriales (adaptado de ISO TS 27687:2008)

Sin embargo, estos nuevos materiales todavía deben superar ciertas barreras relacionadas con la seguridad, tecnología, regulación, normalización y formación para poder extenderse comercialmente en su aplicación a envases y específicamente en su aplicación a envases para alimentos.

2.3. MARCO LEGISLATIVO Y NORMATIVO DE LOS NANOMATERIALES

Las nanotecnologías y los nanomateriales son un área de conocimiento emergente y se prevé en los próximos años un gran desarrollo, tanto de nuevas sustancias como de sus aplicaciones. En paralelo, se está trabajando en los mecanismos legislativos y normativos que regulen y normalicen estas aplicaciones, estando actualmente publicadas normativas y regulaciones específicas pero que aún precisan de mejoras. Los nanomateriales tienen un gran potencial para la mejora de la calidad de vida y la contribución a la competitividad industrial en Europa. Sin embargo, estos nuevos materiales pueden también representar riesgos para el medio ambiente y en relación a la salud y seguridad humana. Estos riesgos y en qué magnitud pueden ser contemplados por las medidas existentes relativas a la evaluación de riesgos en la UE, han sido

objeto de diversas reuniones de los comités de expertos de las autoridades competentes, incluyendo el subgrupo de autoridades competentes en nanomateriales (CASG Nano) y el Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks (SCENIHR).

La conclusión general hasta el momento es que, aunque los nanomateriales no son peligrosos por sí mismos, todavía hay incertidumbre sobre su seguridad para la salud y el medio ambiente debido a la falta de técnicas analíticas fiables. Además es necesario optar por un enfoque caso por caso debido a la variabilidad de tamaños y formas de nanomateriales existente. De hecho, se definieron los nanomateriales como materiales que a menudo presentan propiedades específicas debido a su pequeño tamaño de partícula (Recomendación 2011/696/UE).

De forma esquemática, el marco legislativo que afectaría a los nanomateriales se muestra en la Figura 3.

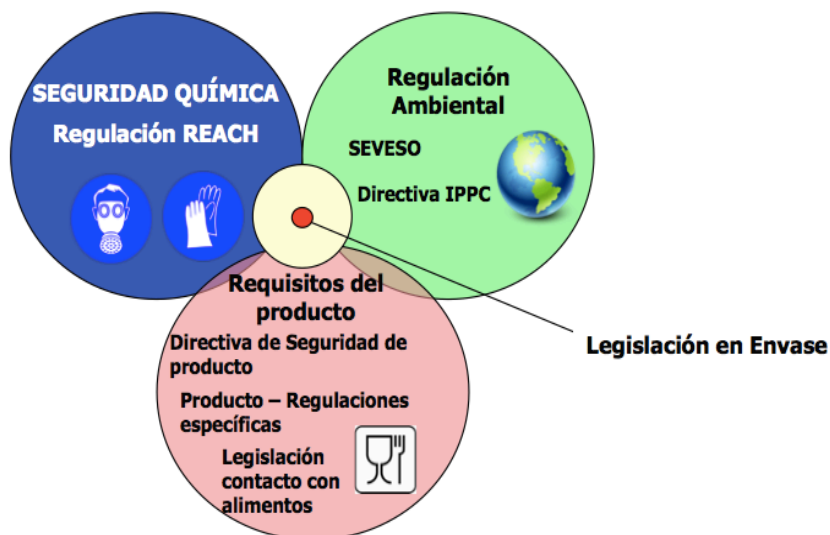


Figura 3. Marco legislativo que afecta a los nanomateriales (Fito et al., 2014)

2.3.1. Legislación y normativa de nanomateriales y seguridad química

Actualmente, la más destacable es el Reglamento CLP/GHS en clasificación, etiquetado y envase de sustancias y mezclas (Reglamento (CE) 1272/2008), que incorpora además los criterios armonizados para la clasificación y etiquetado. Asimismo, destacar también en este marco, que estas regulaciones consideran los principios definidos por el Reglamento (CE) 1907/2006 REACH, que es la regulación relativa al registro, evaluación y autorización de sustancias químicas en cualquiera de sus formas. No obstante, se ha llevado a cabo la segunda revisión de la normativa sobre los nanomateriales (COM, 2012), que evalúa la adecuación y la aplicación de la legislación de la UE en materia de nanomateriales. Los criterios definidos para su aplicación son:

- la legislación aplicable debe garantizar un alto nivel de salud, seguridad y protección del medio ambiente,
- al mismo tiempo, debe permitir el acceso a productos innovadores y la promoción de la innovación y la competitividad,
- debe crear nuevas oportunidades de negocio y contribuir a cimentar la confianza de los consumidores y los inversores en la tecnología.

El enfoque de REACH de determinación del peligro y caracterización del riesgo resulta adecuado para los nanomateriales debido a:

- la definición de sustancia en el marco de REACH incorpora a los nanomateriales,
- las sustancias químicas importadas o fabricadas en la UE deben, en la mayoría de los casos, estar registradas en la ECHA,
- el solicitante del registro debe garantizar la seguridad de todas las formas de la sustancia y facilitar la información adecuada para tratar las diversas formas en los registros, incluida la evaluación de la seguridad química y sus conclusiones.

La Comisión evaluará en la próxima revisión de REACH las mejoras normativas pertinentes, en especial las posibles modificaciones de los anexos de REACH, con el fin de garantizar una mayor claridad sobre

cómo se tratan los nanomateriales y se demuestra su seguridad en los registros. Algunas de estas mejoras son las siguientes:

- Registro simplificado de los nanomateriales para producciones inferiores a 1t.
- Consideración de todos los NMs como sustancias nuevas.
- CSR/CSA para todos los nanomateriales registrados.
- Requisitos de notificación para todos los nanomateriales.

Asimismo, se está llevando a cabo una importante actividad de normalización a nivel europeo e internacional en el área de los nanomateriales; las normas a destacar hasta el momento se recogen en la Tabla 2.

Además de REACH, hay que considerar otros aspectos normativos relativos a la Salud, Seguridad y Protección del Medio Ambiente, incluyendo la IPCC (Ley 5/2013) y la ley de prevención de Riesgos Laborales (Ley 31/1995).

Tabla 2. Normas ISO relativas a la nanotecnología (traducción propia)

Norma	Contenidos
ISO/TR 11360:2010	Metodología para la clasificación y categorización de los nanomateriales.
ISO/TR 12802:2010	Marco para los modelos taxonómicos para su aplicación a vocabulario en desarrollo. Conceptos principales
ISO/TS 12805:2011	Especificaciones de los materiales. Guía de especificaciones de nano-objetos
ISO/TR 12885:2008	Prácticas en salud y seguridad para elementos ocupacionales relevantes en nanotecnologías
ISO/TR 13121:2011	Evaluación del riesgo de los nanomateriales
ISO/TS 27687:2008	Terminología y definiciones para nano-objetos. Nanopartícula, nanofibra, nanolámina

2.3.2. Legislación y normativa de materiales y artículos en contacto con alimentos

Los materiales y artículos destinados a entrar en contacto con alimentos deben de cumplir con la legislación vigente para, de este modo, demostrar la seguridad de los mismos según la base de conocimiento actual.

Requisitos generales

La verificación de la aptitud de los materiales en contacto con alimentos en la Unión Europea se realiza en base al Reglamento (CE) 1935/2004, que establece el marco comunitario legislativo aplicable de forma transversal a todos los materiales y objetos destinados a entrar en contacto con los alimentos. Este Reglamento, en su Artículo 3, exige que los materiales y objetos, deberán de estar fabricados de conformidad con las buenas prácticas de fabricación para que, en las condiciones normales o previsibles de empleo, no transfieran sus componentes a los alimentos en cantidades que puedan:

- representar un peligro para la salud humana, o
- producir una modificación inaceptable de la composición de los alimentos, o
- provocar una alteración de las características organolépticas.

Este Reglamento Marco establece las condiciones generales con que deben cumplir los materiales destinados al contacto con alimentos independientemente de cual sea su naturaleza. También define los grupos de materiales para los que pueden establecerse medidas específicas, las cuales tienen en cuenta la naturaleza, composición e interacción con los alimentos de cada tipo de material.

Actualmente, sólo existen medidas específicas para plásticos, cerámica, celulosa regenerada y materiales activos e inteligentes. En los casos en los que no existen medidas específicas comunitarias, tal y como sucede por ejemplo con el papel y cartón, adhesivos, tintas de impresión, metales, etc., debe recurrirse a la legislación nacional que existe en algunos Estados Miembros, siempre y cuando sea apropiada. Por otro lado, cuando no hay disponibles legislaciones nacionales o bien no se consideran convenientes, debe recurrirse a las recomendaciones o guías específicas propuestas por algún Estado Miembro, por el Consejo de

Europa o por Asociaciones Industriales, cuyo fin será orientar a los distintos operadores económicos hacia el cumplimiento con el Reglamento Marco. Dichos documentos, aunque no vinculantes, son conocidos y respetados por la industria y las distintas administraciones.

El Reglamento Marco exige que los materiales y objetos deberán de estar fabricados de conformidad con las buenas prácticas de fabricación. En este sentido, se hace necesario también el cumplimiento de las buenas prácticas de fabricación de materiales y objetos destinados a entrar en contacto con alimentos (Reglamento (CE) 2023/2006), que establece requisitos generales de buenas prácticas de fabricación aplicables a la industria de fabricación de envases y embalajes.

Requisitos aplicables a materiales plásticos en contacto con alimentos

Los plásticos pertenecen a uno de los grupos de materiales que disponen de medidas específicas. En este sentido, están regulados por el Reglamento (UE) 10/2011 sobre materiales y objetos plásticos destinados a entrar en contacto con alimentos. Este reglamento es aplicable a objetos y materiales compuestos únicamente por materias plásticas, varias capas de materias plásticas o de plásticos combinados con otros materiales, quedando fuera del ámbito de aplicación otras sustancias como siliconas, caucho o resinas de intercambio iónico. El Reglamento de Plásticos establece los requisitos de composición y declaración necesarios para la comercialización de los materiales y objetos plásticos.

En primer lugar, dado que los materiales y objetos plásticos no son inertes y pueden transferir sus componentes a los alimentos, la UE establece límites de migración aplicables a las sustancias que constituyen los materiales y objetos en cuestión y define las condiciones exactas de uso para garantizar la seguridad de los alimentos. Así, en el Anexo I del Reglamento se enumeran las sustancias que pueden utilizarse en la fabricación de materiales (monómeros, aditivos (excepto colorantes), auxiliares para la producción de polímeros (excepto disolventes) y macromoléculas obtenidas por fermentación microbiana). Del mismo modo, esta lista incluye las restricciones de utilización aplicables a cada sustancia (Límites de Migración Específica), si las hubiere. Por otra

parte, el Reglamento establece un Límite de Migración Global de 10 mg/dm² de envase en contacto con alimentos, el cual es un indicador de la inercia del material. Estos límites no son de aplicación a materiales multi-capa multi-material. Asimismo, en los Anexos del Reglamento se incluyen los simulantes alimentarios y las condiciones de tiempo y temperatura a emplear para la realización de los ensayos de migración. Adicionalmente, se establece la información que debe contener las Declaraciones de Conformidad, en las fases de comercialización y que permita identificar los materiales, los objetos, los productos de fases intermedias de su fabricación y las sustancias empleadas.

En otro orden, los plásticos reciclados quedan bajo el amparo del Reglamento (CE) 282/2008 sobre los materiales y objetos de plástico reciclado destinados a entrar en contacto con alimentos.

Recomendaciones aplicables a papel y cartón en contacto con alimentos

A diferencia de los materiales plásticos, el papel y cartón no disponen de medidas específicas, por lo que se debe recurrir a legislación nacional o recomendaciones de los Estados Miembros, a Disposiciones del Consejo de Europa o a Recomendaciones de Asociaciones Industriales sectoriales con el fin de cumplir con lo dispuesto en el Artículo 3 del Reglamento (CE) 1935/2004. En este sentido, las disposiciones más relevantes son:

- Resolución del CoE ResAP (2002) 1, sobre materiales y artículos de papel y cartón destinados a entrar en contacto con alimentos, y Documentos Técnicos asociados.
- Legislación de distintos Estados Miembros: Legislación francesa (Note d'information n°2004-64 du 6 mai 2004 relative aux matériaux au contact des denrées alimentaires. Capítulo 4: Papel y cartón).
- Legislación de los Países Bajos (Dutch Packaging and Consumer Articles Regulation. Capítulo b: Papel y cartón); Legislación italiana (Decreto Ministeriale, D.M. 21 Marzo 1973, Gazzeta Ufficiale della Repubblica Italiana 20.4.1973).

- Recomendación alemana BfR XXXVI. Papel y Cartón para contacto con alimentos.
- Guía Industrial para determinar la Conformidad de Materiales y Objetos de papel y cartón para Contacto con Alimentos (CEFIC, CEPI, CITPA, FPE).

Estas disposiciones incluyen listas de sustancias autorizadas y restricciones para algunos componentes (límites de migración o límites de contenido residual en papel), como por ejemplo formaldehído, pentaclorofenol, colorantes azo, blanqueantes ópticos, metales pesados, etc. Dependiendo de la procedencia de éste (fibras vírgenes o reciclado), y del uso al que vaya destinado el papel o cartón (alimentos acuosos, grasos o secos) se establecen requisitos adicionales que deberán ser verificados para demostrar la seguridad del material.

Nanomateriales

La UE ha decidido adoptar un "enfoque integrado, seguro y responsable" en el desarrollo de las nanotecnologías. Esto implica revisar y adaptar la legislación de la UE, supervisar las cuestiones de seguridad y entablar un diálogo con las autoridades nacionales, las partes interesadas y los ciudadanos (Comisión Europea Nanotecnología, 2014). Se considera que el marco legislativo actual cubre las necesidades en materia de nanotecnología, pero debido al previsible avance y ampliación de conocimiento en esta materia, las leyes de la UE respecto a los diferentes sectores que puedan verse implicados deberán de ir adaptándose. Asimismo se establecen cuatro grandes sectores cuyas regulaciones pueden verse afectadas por la nanotecnología: productos químicos, protección de los trabajadores, productos y protección medioambiental (COM, 2008). Los envases alimentarios estarían clasificados dentro de Productos. En esta publicación se especifica que los nanomateriales están sometidos a las mismas leyes que el resto de materiales y que no están excluidos de la adopción de medidas de evaluación y gestión de riesgos. Adicionalmente, cuando existan medidas de control o notificación previas a la salida al mercado de los productos por parte de las autoridades competentes, los nanomateriales también se verán afectados.

En este sentido, existe una Guía sobre evaluación de riesgos en la aplicación de la nanociencia y las nanotecnologías en la cadena alimentaria y de piensos (EFSA, 2011), que ofrece las directrices prácticas a seguir para poder presentar el informe de evaluación de riesgos para su evaluación, centrado principalmente en los aspectos relativos a las características fisicoquímicas de los materiales y aspectos toxicológicos. Del mismo modo, los nanomateriales están también contemplados en el Reglamento (UE) 10/2011 sobre materiales y objetos plásticos destinados a entrar en contacto con alimentos, así como en el Reglamento (CE) 450/2009 sobre materiales y objetos activos e inteligentes destinados a entrar en contacto con alimentos los cuales deben ser autorizados.

Legislación de Estados Unidos sobre materiales y artículos en contacto con alimentos

En los apartados anteriores se ha tratado la legislación Europea relativa a los materiales y artículos en contacto con alimentos. No obstante, se considera interesante comentar brevemente la existente en los Estados Unidos. En este caso, es la Agencia Americana de seguridad alimentaria (FDA) el organismo de referencia. Los materiales en contacto con alimentos se encuentran regulados bajo el título 21 del Código de Regulaciones Federales (CFR) (FDA, 2014). Así pues, dentro de este título existen varios subcapítulos, de los cuales es de interés el Subcapítulo B que recoge en sus apartados 170-190 las normas generales para asegurar el cumplimiento de los materiales en contacto con alimentos (Tabla 3). Estos apartados hacen referencia a los aditivos permitidos para contacto con alimentos los cuales se clasifican en 3 categorías:

- Aditivos alimentarios directos, los cuales pueden ser añadidos directamente a los alimentos.
- Aditivos alimentarios secundarios, los cuales son añadidos al alimento durante su procesado.
- Aditivos alimentarios indirectos, los cuales pueden entrar en contacto con los alimentos a través del material de envase o de los equipos de procesado, pero que no están destinados a ser añadidos al alimento de forma directa.

Estos últimos, los aditivos alimentarios indirectos, son los aditivos destinados a ser incorporados en el material de envase.

Tabla 3. Título 21 del CFR, Subcapítulo B. Regulaciones relacionadas con los materiales en contacto con alimentos en Estados Unidos

Parte	Descripción
170	Aditivos alimentarios
171	Peticiones sobre aditivos alimentarios
172	Aditivos alimentarios autorizados para la adición directa a los alimentos de consumo humano
173	Aditivos alimentarios secundarios permitidos para la adición directa a los alimentos de consumo humano
174	Aditivos alimentarios indirectos: General
175	Aditivos alimentarios indirectos: Adhesivos y componentes de recubrimientos
176	Aditivos alimentarios indirectos: Papel y componentes de cartón
177	Aditivos alimentarios indirectos: Polímeros
178	Aditivos alimentarios indirectos: Adyuvantes, coadyuvantes tecnológicos y desinfectantes
179	Irradiación en la producción, elaboración y manipulación de alimentos
180	Aditivos alimentarios permitidos en los alimentos o en contacto con los alimentos, con carácter provisional a la espera de estudios adicionales
181	Ingredientes alimentarios previamente sancionadas
182	Sustancias generalmente reconocidas como seguras (GRAS)
184	Sustancias alimentarias directas declaradas como GRAS
186	Sustancias alimentarias indirectas declaradas como GRAS
189	Sustancias prohibidas en la alimentación humana
190	Suplementos dietéticos

2.3.3. Legislación relativa a residuos y residuos de envase

El desarrollo legislativo en Europa se resume en la Figura 4.

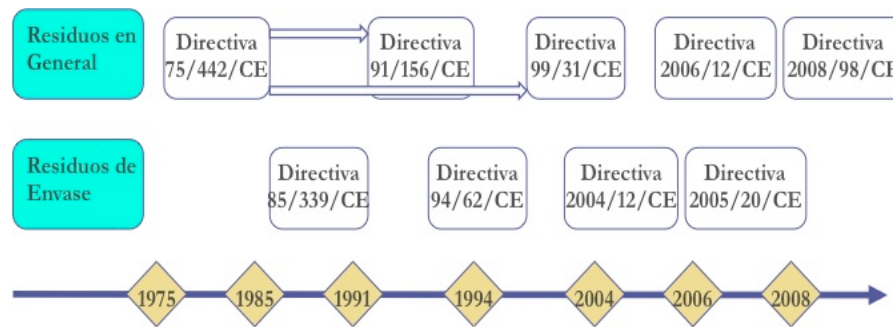


Figura 4. Desarrollo legislativo europeo en materia de residuos y específico a envases y residuos de envases (Adaptado de Hortal, 2009)

La primera de las Directivas que reguló el marco de los residuos fue la Directiva 91/156/CEE, conocida también como “Directiva Marco de Residuos” y que modificaba a la Directiva 75/442/CEE del Consejo, relativa a los residuos. En dicha Directiva, se instaba a los Estados Miembros al fomento de tecnologías limpias, la valorización de los residuos mediante la reutilización y reciclado así como el uso de los residuos como fuente de energía. Además, se contempló como prioridad la prevención de la producción de residuos de envases y se asumían como principios fundamentales la reutilización, el reciclado y otras formas de valorización de los residuos. Paralelamente, la Directiva 99/31/CE relativa al vertido de residuos, estableció obligaciones directas sobre la reducción del volumen de residuos. Posteriormente, la Directiva 2006/12/CE actualizaba los criterios para la correcta gestión de los residuos en Europa.

En 2008 fue aprobada la nueva Directiva Marco de Residuos que derogó a las Directivas 75/439/CEE relativa a la gestión de aceites usados, Directiva 91/689/CEE relativa a los residuos peligrosos y Directiva 2006/12/CE relativa a los residuos. Destacar la jerarquía de los residuos que se establece como: prevención, preparación para la reutilización, reciclado, otro tipo de valorización (por ejemplo, la valorización energética) y la eliminación. Se indica que antes de 2015 debe realizarse una recogida específica de al menos, papel, metales, plástico y vidrio. Asimismo, antes de 2020, se debe incrementar hasta el 50 % la

preparación para la reutilización y el reciclado de residuos de papel, metales, plástico y vidrio de los residuos domésticos así como otros flujos de residuos en la medida que sean similares a ellos.

Además de la legislación aplicable a residuos en general, también se ha desarrollado legislación específica para los residuos de envase. La Directiva 85/339/CE fue la primera que, de forma genérica, hizo referencia concreta a este tipo de residuos. En el año 1994 se publicó la Directiva 94/62/CE de envases y residuos de envases, modificada posteriormente por la Directiva 2004/12/CE. Estas Directivas de Nuevo Enfoque establecen únicamente los requisitos esenciales que permiten a los envases y embalajes cumplir con los objetivos de la misma. Así, las soluciones técnicas para lograr estos objetivos se detallan a través de normas armonizadas. Estas normas son:

- EN 13427:2004. Envases y embalajes. Requisitos para la utilización de normas europeas en el campo de los envases y los embalajes y sus residuos.
- EN 13428:2004. Envases y Embalajes. Requisitos específicos para la fabricación y composición. Prevención por reducción en origen.
- EN 13429:2004. Envases y Embalajes. Reutilización.
- EN 13430:2004. Envases y Embalajes. Requisitos de los envases y embalajes recuperables mediante reciclado de materiales.
- EN 13431:2004. Envases y Embalajes. Requisitos de los envases y embalajes valorizables mediante recuperación de energía, incluyendo la especificación del poder calorífico inferior mínimo.
- EN 13432:2000. Envases y Embalajes. Requisitos de los envases y embalajes valorizables mediante compostaje y biodegradación. Programa de ensayo y criterios de evaluación para la aceptación final del envase o embalaje.

Actualmente, estos mismos criterios y objetivos se recogen también en las normas ISO serie 18600.

La Figura 5 muestra el desarrollo legislativo español en envases y residuos de envases, así como toda la legislación derivada.

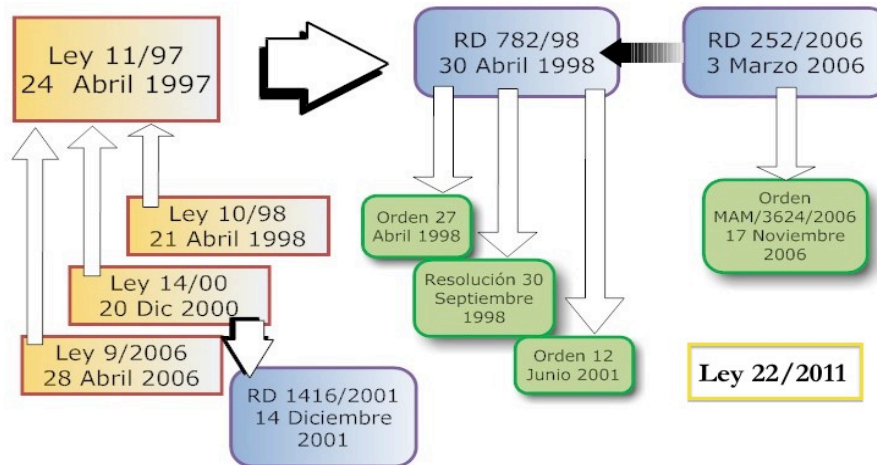


Figura 5. Desarrollo legislativo español en materia de envases y residuos de envases
(Adaptado de Hortal, 2009)

La Directiva 94/62/CE de envases y residuos de envases se transpuso a la legislación nacional a través de la Ley 11/1997 de envases y residuos de envases. Su principal objetivo era la prevención y reducción de impacto sobre el medio ambiente de los envases y la gestión de los residuos de envases a lo largo de todo su ciclo de vida. Para ello se establecieron medidas destinadas, como primera prioridad, a la prevención de la producción de residuos de envases y, en segundo lugar, a la reutilización de los envases, reciclado y demás formas de valorización de residuos de envases, para evitar o reducir su eliminación.

Para el desarrollo de la ley se aprobó posteriormente el RD 782/1998 a partir del cual emanan la Orden de 27 de abril de 1998 y la Resolución de 30 de Septiembre de 1998. En 1998 se establece en España el marco general de legislación de residuos a través de la Ley 10/1998 de 21 de abril de Residuos, la cual afecta en gran medida a la Ley 11/1997 de envases y residuos de envases. En esta nueva ley, se recoge el principio básico “quien contamina paga”. Se determina que los envases que hayan contenido sustancias incluidas en la lista de residuos peligrosos en el RD 952/1997 son considerados como residuos peligrosos. El nuevo Plan Nacional Integrado de Residuos (PNIR 2008-2015) tiene como objetivo la disminución de la generación de residuos y su toxicidad al tiempo que se incrementen las tasas de reciclaje y valorización en todas sus modalidades.

En 2000 se publicó la Ley 14/2000, de 29 de diciembre, de Medidas Fiscales, Administrativas y del Orden Social la cual modifica la disposición adicional primera de la Ley 11/1997. Se establece que determinados envases industriales o comerciales no puedan acogerse a la exención recogida en la Ley 11/1997 cuando presenten unas características de peligrosidad o toxicidad determinadas.

Como ha sido comentado previamente en el apartado de marco legislativo europeo, en 2004 se aprobó la Directiva 2004/12/CE. Esta nueva Directiva fue traspuesta a la legislación Española mediante el RD 252/2006, de 3 de marzo de 2006, modificándose los objetivos de reciclado y valorización establecidos en la Ley 11/1997, de 24 de abril, de Envases y Residuos de Envases. Posteriormente, en 2006 se aprobó la Ley 9/2006, de 28 de Abril de 2006, la cual modifica en su disposición final quinta la definición de envase que establece la ley 11/1997. La última de las modificaciones a la ley de envases fue introducida por la Ley 22/2011 de residuos y suelos contaminados. Esta ley introduce modificaciones sustanciales en el ejercicio de la responsabilidad ampliada del productor. Promueve el estudio, la creación y puesta en marcha de sistemas de depósito, devolución y retorno (SDDR) como medio para fomentar la prevención y promover la reutilización y el reciclado de residuos en particular para envases y residuos de envases de vidrio, plástico y metal, sin excluir otros materiales o productos reutilizables. Exige que, antes de su implantación, se tenga en cuenta la viabilidad técnica y económica del sistema, el conjunto de impactos ambientales, sociales y para la salud humana, además de garantizar el correcto funcionamiento del mercado interior. También indica que se debe favorecer la participación de todas las entidades y organizaciones representativas de todos los sectores afectados. Además, se valorará el grado de cumplimiento de los objetivos de reutilización y reciclado establecidos por las directivas europeas para envases en general, así como las expectativas viables de superarlos con el nuevo sistema y se tendrá en cuenta los efectos reales de la implantación de los SDDR en las pequeñas y medianas empresas (Alenza et al., 2013).

En concreto, y en base a la legislación actual, el residuo de cualquier envase que se ponga en mercado deberá poder ser gestionado de forma adecuada, bien a través del reciclado del material, su recuperación energética o su biodegradación/compostabilidad.

2.4. LOS ENVASES, LA SOSTENIBILIDAD Y LOS NANOMATERIALES

Un efecto de la legislación ambiental es que ha impulsado las actividades de la industria del envase con respecto a la reducción del peso utilizado en los envases mediante el aligeramiento de los mismos, lo que se ha llevado a cabo en prácticamente cualquier tipo de material. Esto ha sido posible por el desarrollo en paralelo de nuevas tecnologías de diseño y fabricación, y también otras áreas de trabajo orientadas al refuerzo de los materiales mediante nuevas formulaciones y procesos de transformación.

Sin embargo, a la hora de acometer cualquier modificación en un envase, se ha de considerar que precisamente los principios definidos por la Sustainable Packaging Alliance (SPA) de un envase sostenible son la efectividad, eficiencia, reutilización y limpieza (relativo a la gestión del residuo) (Lewis et al., 2007).

Además, a la hora de acometer modificaciones en el envase, se debe tener en cuenta que su ciclo de vida es inseparable del ciclo de vida de los productos que contienen. La gran interacción del envase con el producto que contiene y que deriva en que en la mayoría de las ocasiones los envases y embalajes no sean considerados como productos en sí mismos, sino que se tratan más bien como un medio para poner en mercado los productos. Esta controversia se manifiesta en que los envases y embalajes deben ser contemplados desde dos puntos de vista: en primer lugar, el envase y embalaje evita los residuos de productos, es decir, contribuye a la disminución de pérdidas de producto (Louise, 2003) pero, por otro lado, cuando el producto es consumido se le considera un residuo (Monkhouse, 2004). Considerando este último aspecto, el incremento de las operaciones comerciales en todos los sectores, eleva el número de envases y embalajes empleados en las etapas de transporte, distribución y uso. Esto tiene como consecuencia que éstos sean una de las causas que más ha incrementado la cantidad de residuos sólidos y que en general, el problema ambiental más visible de los envases y embalajes se encuentra relacionado con su disposición final como residuos (Rieradevall et al., 2000). En concreto, en lo relativo a envases para alimentos es aún más crítico el papel del envase, puesto que la seguridad y la calidad de los alimentos siempre es un objetivo fundamental en relación a las necesidades de preservación y conservación de, por un lado, la posible contaminación y, por tanto,

crecimiento de microorganismos y, por otro lado, de desperdicios cuando el alimento se expone a la atmósfera, humedad y/o iluminación por periodo prolongado (Sonkaria et al., 2012).

Por tanto, las actuaciones orientadas a la reducción (prevención) de la cantidad de material de envase utilizado son clave para mejorar la sostenibilidad global. Sin embargo, esta reducción no puede comprometer la seguridad y la calidad del producto contenido, sobre todo cuando se trata de alimentos.

En el caso de los materiales poliméricos para envase, su aligeramiento es un tema clave en la actualidad debido fundamentalmente a las implicaciones ambientales, tanto para reducir la cantidad de residuo generada, como en la minimización del uso de fuentes no renovables para su fabricación. La prevención del residuo plástico es fundamental en productos de corta vida útil y de un solo uso, como pueden ser las bolsas de plástico, sobre los que la presencia de medidas graduales para su eliminación o prohibición están siendo definidas y debatidas (Biointelligent Service, 2013). Hasta la fecha, en estos materiales se ha logrado importantes reducciones, sin embargo, mayores reducciones podrían, en algunos casos, comprometer la seguridad de los productos contenidos.

A este respecto, la nanotecnología aplicada a los plásticos ofrece a la industria importantes ahorros de coste y reducciones del residuo. La presencia de nanopartículas en la matriz polimérica como aditivos tiene un gran efecto de refuerzo, lo que disminuye las necesidades de material plástico reduciendo, por tanto, el impacto ambiental derivado de este uso, sin detrimento de las características finales del envase.

No obstante, la aplicación de los nanomateriales tiene también sombras en lo relativo a sus beneficios ambientales. Algunos aspectos relativos a la seguridad de su uso para la salud humana o en relación al medio ambiente se han identificado en los últimos años (Auffan et al., 2009; Oberdörster, 2010; Savolainen et al., 2010). Una revisión extensa de las interacciones de nanoóxidos con sistemas biológicos, hacen destacar el problema de la persistencia (Stark, 2011). Asimismo, el escaso número actual de estudios toxicológicos publicados indica que la liberación de las nanopartículas puede tener efectos adversos sobre la salud humana (Oberdörster et al., 2004; 2007).

2.5. EVALUACIÓN DE IMPACTOS AMBIENTALES DE LOS NANOMATERIALES

2.5.1. Metodologías de evaluación de impacto ambiental

Para llevar a cabo la evaluación de impactos ambientales existen numerosas herramientas. Algunas de ellas se centran en productos/servicios, mientras que otras están más orientadas hacia otros campos tales como el establecimiento de políticas, planes, proyectos, organizaciones o sustancias. Para el caso concreto de evaluación ambiental de productos algunas de las técnicas más comunes son:

- Análisis de Ciclo de Vida (ACV) en sus diferentes versiones (detallado o simplificado). Su término anglosajón es Life Cycle Assessment (LCA). Se define el ACV como la “recopilación y evaluación de entradas y salidas y de los potenciales impactos medioambientales de un sistema de producto a lo largo de su ciclo de vida”. Este método consta de cuatro etapas fundamentales: definición de objetivo y alcance, análisis de inventario, evaluación de impacto e interpretación de resultados (UNE-EN ISO 14040:2006).
- Análisis MIPS (Material Input Per Service unit). Este método considera los inputs de materiales que se necesitan por unidad de producto o servicio en todo el ciclo de vida. Se consideran en el análisis cinco categorías: materiales abióticos, materiales bióticos, agua, aire y suelo (Spangenberg et al., 1999).
- Análisis de ciclo de vida dinámico basado en los modelos input-output, (Finnveden, 2002; Ekvall, 2002). Se utiliza como objeto del estudio un país o región, así como se describen en las matrices utilizadas los flujos de comercio entre empresas, reflejando una contabilidad ambiental y económica (Miller y Blair, 1985).
- Carbon Footprint (Huella de carbono) (Wiedmann y Minx, 2007). La huella de carbono de un producto se define como “ la suma de las emisiones de gases de efecto invernadero y remociones de un sistema de producto expresadas en CO₂ equivalentes y basadas en un ACV, utilizando únicamente la categoría de impacto de cambio climático (Traducción propia de ISO/TS 14067: 2013).

- Las listas de chequeo y matrices como la matriz MET (Material, Energy, Toxic emissions) (Tischner, 2001). Se trata de una evaluación cualitativa de la influencia ambiental en distintas etapas del ciclo de vida de un producto, servicio o proceso.
- El análisis de ciclo de costes, cuando se incluyen los costes ambientales. Se trata de la integración de los potenciales costes ambientales sobre un sistema de contabilidad de costes de un sistema nacional. Incluye medidas de recursos utilizados y emisiones junto con resultados económicos.
- El análisis energético aplicado a producto (Bösch et al., 2007). Consiste en un análisis de dos inputs totales de energía, materiales, información y actividades necesarias en forma de energía-equivalentes que describe la energía acumulada asociada con los diferentes tipos de inputs (Odum, 1996).
- La huella ecológica (Finnveden y Moberg, 2005). Este indicador es definido como: "El área de territorio ecológicamente productivo (cultivos, pastos, bosques o ecosistema acuático) necesaria para producir los recursos utilizados y para asimilar los residuos producidos por una población definida con un nivel de vida específico indefinidamente, donde se encuentre esta área".

De entre las mencionadas, la más comúnmente utilizada es el ACV.

2.5.2. Evaluación de riesgos (RA)

La evaluación de los riesgos de los nanomateriales se basa en los mismos conceptos de peligro y exposición aplicados a la evaluación de los riesgos de las sustancias químicas, entendiendo el concepto "peligro" como la caracterización de la severidad de los efectos adversos sobre la salud de las personas y/o el medio ambiente, y "exposición" como la evaluación cuantitativa o cualitativa de la probabilidad de entrar en contacto con la sustancia a lo largo de su ciclo de vida.

En el caso concreto de los nanomateriales, la evaluación de sus riesgos suscita diversas incertidumbres derivadas de la dificultad de estudiar aspectos básicos como su nivel de concentración en aire y/o su solubilidad en sistemas biológicos, ambos aspectos clave para la caracterización de las dosis capaces de generar efectos adversos.

En la actualidad, las metodologías de evaluación de riesgos se enmarcan dentro los criterios de evaluación dispuestos por el reglamento relativo al registro, evaluación y autorización de sustancias químicas (REACH) (ECHA, 2010), y específicamente en la guía de evaluación y valoración de la seguridad química publicada por la Agencia Europea de Sustancias y preparados químicos (ECHA). El procedimiento de evaluación de riesgos recomendado se recoge en la Figura 6.

El primer paso en la evaluación del riesgo es la identificación y recopilación de la información existente relativa a los efectos adversos de los nanomateriales en la salud humana y el medio ambiente. En el caso de la salud humana, es necesaria la estimación o evaluación experimental del nivel derivado sin efecto adverso observable (DNEL), calculado a partir de datos bibliográficos o experimentales sobre toxicidad aguda, toxicidad por dosis repetida, mutagénesis, carcinogénesis y toxicidad para la reproducción. En el caso ambiental, es necesaria la derivación de la concentración estimada sin efecto (PNEC), calculada a partir de la datos de toxicidad letal en organismos modelo representativos del medio ambiente e incluyendo productores primarios y secundarios de la cadena trófica.

En **segundo lugar** se debe proceder a la evaluación de la exposición, considerando este término como la concentración de nanomateriales que es liberada al medio ambiente en el caso de la exposición ambiental o la concentración de nanomateriales a las que un trabajador o consumidor pueden estar expuestos por vía inhalatoria, contacto dérmico e ingestión. En el caso de los nanomateriales, la evaluación cuantitativa de la exposición profesional se basa en la técnica NEAT. Esta técnica NEAT, está recomendada por NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health). La concentración de nanomateriales en aire puede determinarse mediante equipos de lectura directa (Contadores de Partículas por Condensación - CPC) / Clasificadores Ópticos de Tamaño-OPS / Philips Nanotracer) que permiten la caracterización de los niveles de exposición en términos de número de partículas, masa y área superficial, seguido del análisis “off line” por técnicas de microscopía electrónica (SEM) y espectroscopia de dispersión por rayos X (EDS) con objeto de determinar la naturaleza química de los nanomateriales captados por los equipos de lectura.

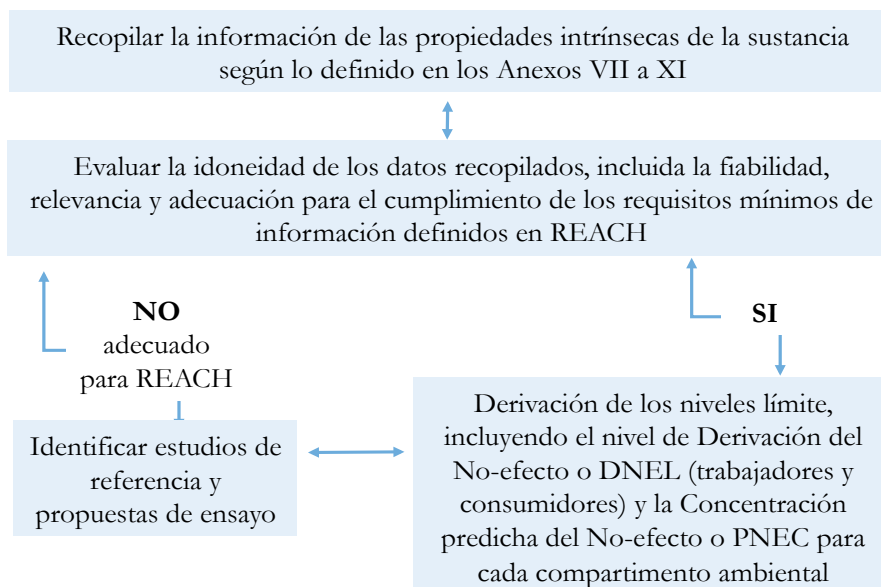


Figura 6. Procedimiento de evaluación de riesgos definido por REACH (Traducción propia de Fito et al., 2014)

En el caso de la exposición ambiental, la evaluación se realiza mediante modelos de predicción basados en la aplicación de cálculos numéricos de diversa complejidad, y que permiten la estimación de la concentración de nanomateriales que puede liberarse a cada uno de los compartimentos ambientales en función de parámetros como la cantidad usada, propiedades físicas y químicas, condiciones de uso y procesado. La información recogida se utiliza como input de información en modelos de estimación (p.e. EUSES), permitiendo la estimación de los niveles de nanomateriales liberados en las distintas etapas que conforman el ciclo de vida de los nanomateriales y nanoproducidos.

La Figura 7 muestra las principales etapas del proceso de valoración de los riesgos para la salud y el medio ambiente. Se observa que la exposición humana incluye los riesgos para los colectivos expuestos, incluyendo trabajadores, consumidores y población general, esta última expuesta de manera pasiva. En la parte ambiental, la evaluación incluye la caracterización de la exposición en los compartimentos donde se prevé una mayor concentración, y por tanto objetivo para los nanomateriales. Estos compartimentos son la columna de agua, sedimentos, suelos y aire.

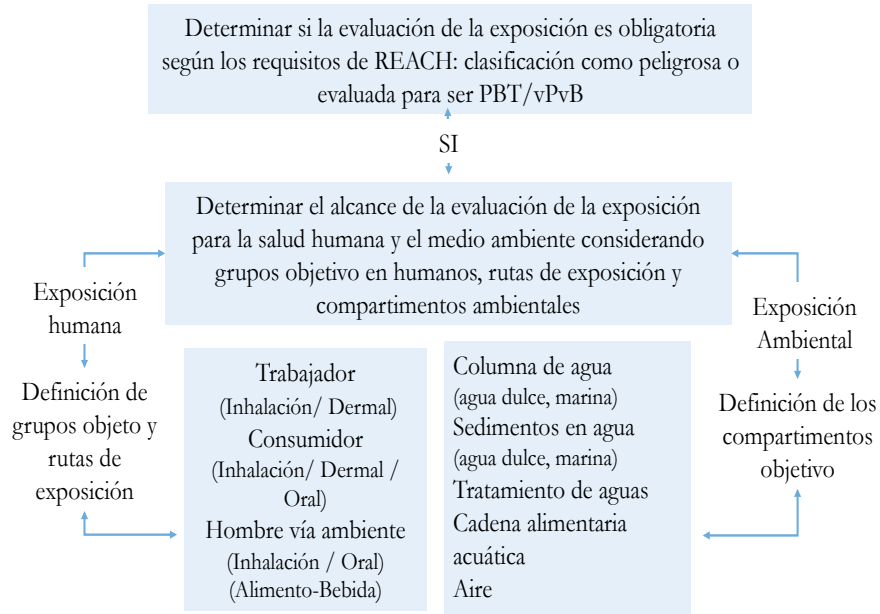


Figura 7. Evaluación de la exposición definida por REACH (Traducción propia de Fito et al., 2014)

$$RCR \text{ salud humana} = \frac{\text{Exposición}}{DNEL} \quad RCR \text{ ambiental} = \frac{PEC}{PNEC}$$

El tercer y último paso es la caracterización del índice de riesgo. Para ello, se calcula el cociente entre los datos de exposición medidos o calculados y el valor toxicológico. Este cociente se conoce como índice de riesgo (RCR).

Los riesgos se consideran controlados cuando el resultado de la operación es menor de 1 para todas las rutas de exposición posibles. En caso contrario, deben aplicarse medidas de reducción de la exposición o mitigación de los efectos adversos.

2.5.3. Análisis de Ciclo de Vida

De todas las metodologías comentadas el ACV es una de las más utilizadas por considerar todas las etapas de la vida del producto. Además, existen herramientas informáticas que facilitan el proceso de

evaluación (Hortal, 2009). Tal y como ya se indicó anteriormente, se define Análisis de Ciclo de Vida como la “recopilación y evaluación de entradas y salidas y de los potenciales impactos medioambientales de un sistema del producto a lo largo de su ciclo de vida”, de acuerdo con la Norma UNE-EN ISO 14040:2006. Gestión ambiental. Análisis del ciclo de vida. Principios y marco de referencia. Este método consta de cuatro etapas fundamentales: definición de objetivo y alcance, análisis de inventario, evaluación de impacto e interpretación de resultados.

Debido a la creciente importancia y a la gran cantidad de aplicaciones en las que se emplea este método se han elaborado y publicado una serie de normas cuyo objetivo es armonizar la aplicación de la metodología. Dichas normas son:

- UNE-EN ISO 14040:2006. Gestión ambiental. Análisis del ciclo de vida. Principios y marco de referencia.
- UNE-EN ISO 14044:2006. Gestión ambiental. Análisis del ciclo de vida. Requisitos y directrices.

2.5.4. Impacto ambiental en envases y embalajes que incorporan nanomateriales

Tal y como se ha comentado, los nanocomposites pueden ofrecer ventajas concretas sobre otros plásticos convencionales (Ray et al., 2002), siendo la ambiental una de ellas. Sin embargo, se ha de evaluar realmente los efectos ambientales de estos nanomateriales. Hasta el momento, parece existir consenso en los métodos a aplicar cuando se trata de evaluar el riesgo sobre la salud y el ambiente considerando el ciclo de vida completo (Davis, 2007; DEFRA, 2007; Seager y Linkov, 2008). Además, se ha de basar en los métodos existentes de evaluación de riesgos químicos (SCHENIR, 2007) y en REACH (ECHA, 2010). Así, se ha propuesto como óptima a tal fin, una combinación de los métodos de ACV y RA (Linkov y Seager, 2011). Grieger realiza un extenso estudio acerca de distintas posiciones al respecto (Grieger et al., 2012), llegando a las siguientes conclusiones:

- Se han de considerar estudios previos realizados sobre la aplicación de la combinación de ambos métodos.
- Se recomienda que la decisión de combinar ambos sea dependiente del objetivo que se persiga.

- Se ha de clarificar en cada caso lo que se recoge dentro de la expresión “ciclo de vida”.

Sin embargo, en la aplicación del ACV a los nanomateriales son necesarias algunas mejoras como una mejor definición de la unidad funcional en la fase de definición de objetivo y alcance del ACV, disponer de inventarios completos y adecuados de los nanomateriales, y el desarrollo de factores de caracterización específicos para los impactos en la fase de evaluación de impacto (Hischier y Walser, 2012). Además, la incorporación de los aspectos de seguridad (Silvestre et al., 2011) debería hacerse a través de la combinación de un RA en etapas específicas del ciclo de vida (Dobón et al., 2013). Por otro lado, hasta la fecha, se han publicado bastantes trabajos teóricos dirigidos al ACV de nanomateriales (Kim y Fthenakis, 2013; Koehler et al., 2008; Linkov y Seager, 2011), así como también en la implementación de los impactos toxicológicos (Askham, 2012; Bare, 2006; Flemström et al., 2004; Dobón et al., 2013; Gavankar et al., 2012; Grieger et al., 2012; Hischier y Walser, 2012; Klöpffer et al., 2006; Kuczenski et al., 2010; Miseljic y Olsen, 2014; Shatkin, 2008; Som et al., 2010; Wardak et al., 2008), además de trabajos para desarrollo de métodos para la obtención de factores de caracterización como el de USEtoxTM (Rosenbaun et al., 2008).

Tal y como se indica por los autores mencionados, las categorías de impacto relativas a la toxicidad es un tema aún bajo discusión y no resuelto en la aplicación del ACV (Reap et al., 2008) en general y con respecto a los nanomateriales en particular (Hischier y Walser, 2012) (Ok et al., 2009; Walser et al., 2011; Gavankar et al., 2012). Varios métodos de evaluación de inventario del ciclo de vida han sido publicados en los últimos quince años para toxicidad humana y ecotoxicidad (ILCD, 2011), como USEtoxTM (Rosenbaum et al. 2008), ReCiPe (Huijbregts y van Zelm, 2009), IMPACT 2002+ (Jolliet et al, 2003; Pennington et al. 2005), TRACI (Bare et al. 2003; McKone et al. 2001), EDIP 2003 (Potting et al. 2005), CML 2002 (Huijbregts et al. 2000), MEEUP (Kemna et al. 2005), EPS 2000 (Steen, 1999), LIME (Itsubo y Inaba, 2003), LUCAS (Toffoletto et al., 2007), Swiss Ecotoxicity 07 (Frischknecht et al., 2006), Watson (Bachmann, 2006). Todos ellos se basan en diferentes métodos de exposición aunque con una amplia heterogeneidad. De hecho, versiones genéricas de los modelos CalTOX (Berkeley Lab, 2013) y EUSES (EC-JRC, 2013) se han utilizado para

llevar a cabo análisis comparativos del daño y la exposición para soportar el ACV y en evaluaciones de riesgos comparativos (McKone y Small, 2007).

USEtoxTM (USEtox, 2010a; Rosenbaum et al. 2008) ha sobresalido como alternativa basada en parámetros de específicos de sustancias así como en datos toxicológicos comunes. Este método ha sido recomendado como el mejor modelo para la caracterización de los impactos toxicidad humana y ecotoxicidad (Hauschild et al., 2013). USEtoxTM utiliza modelos multimedia que se aplican ampliamente en evaluaciones de impacto ambiental en el ciclo de vida para modelizar los daños químicos y la exposición humana y refleja el consenso más reciente de expertos en el área (Hauschild et al., 2013) estando ampliamente reconocido para definir factores de caracterización de ecotoxicidad (Miseljic y Olsen, 2014). Asimismo, se puede calcular, comprobar y entender los factores de caracterización de nuevos productos químicos (Henderson et al., 2011) como resultados de la naturaleza abierta del método, el cual permite introducir datos tanto experimentales como bibliográficos. Además puede, en teoría, ser aplicado para la definición de factores de caracterización de materiales como los nanomateriales, aunque con alguna limitación en los metales (Tsang et al., 2014) y probablemente también para algunos nanomateriales (Miseljic y Olsen, 2014). Este método se ha aplicado, por ejemplo, para generar los factores de caracterización y cuantificar la toxicidad de nanotubos de carbón basándose en una serie de hipótesis (Eckelman et al. 2012). Hasta donde se conoce, solo hay publicado un caso de estudio de este cálculo aplicando USEtoxTM.

USEtoxTM es además un método apoyado por la UNEP-SETAC (Rosenbaum et al., 2008), que se basa en tres variables: (1) el factor de daño del producto ó fate factor (FF), (2) el factor de exposición o exposure factor (XF), y (3) y el factor de efecto o effect factor (EF). El factor de daño y el factor de exposición es relativo a una determinada sustancia química en un compartimento determinado (atmósfera, agua, suelo) pueden ser calculados resolviendo una serie de balances de masa y ecuaciones que describen a los procesos. Este método calcula los factores de caracterización de los impactos carcinogénicos, no carcinogénicos e impactos totales (carcinogénicos+no carcinogénicos) para las emisiones químicas a varios compartimentos.

Con todo, a pesar del conocimiento y el valor que los trabajos comentados aportan, ninguno de ellos se ha enfocado a la evaluación cuantitativa de la toxicidad considerando el ciclo de vida de los materiales basándose en valores específicos de caracterización. Hay por tanto, una carencia clara de implantación práctica de la teoría desarrollada hasta el momento en lo relativo a ACV de nanomateriales así como en el cálculo y estimación de factores de caracterización con este objetivo.

2.6. REFERENCIAS

Alenza J.F., Ruiz de Apodaca A., Barahona A., Serrano R., Carreras N., Peña J.M., Ramos J.L., Martín B., Sanz I., González M.B. 2013. La nueva ley de residuos y suelos contaminados. Ed. CIEMAT. ISBN 978-84-7834-693-6.

Andersson C. 2008. New ways to enhance the functionality of paperboard by surface treatment – a review. *Packaging Technology and Science*, 21, 339-373.

Askham C. 2012. REACH and LCA-methodological approaches and challenges. *International Journal of Life Cycle Assessment*, 17, 43-57.

Auffan M., Rose J., Bottero J-Y., Lowry G.V., Jolivet J-P., Wiesner M.R. 2009. The ecotoxicology of nanoparticles and nanomaterials: current status, knowledge gaps, challenges, and future needs. *Nat Nanotechnology*, 4, 634-41.

Avella M., Cosco S., Di Lorenzo M.L., Di Pace E., Errico M.E., Gentile G. 2006. iPP Based Nanocomposites Filled with Calcium Carbonate Nanoparticles: Structure/Properties Relationships. *Macromolecular Symposium*, 234, 156-162.

Avella M., Bruno G., Errico M.E., Gentile G., Piciocchi N., Sorrentino A., Volpe M.G. 2007. Innovative packaging for minimally processed fruits. *Packaging Technology and Science*, 20, 325-335.

Bachmann T.M. 2006. Hazardous Substances and Human Health: Exposure, Impact and External Cost Assessment at the European Scale. *Trace Metals and other Contaminants in the Environment*, 8. Elsevier, Amsterdam.

Bare, J. C., G. A. Norris, D. W. Pennington, and T. McKone. 2003. TRACI: The tool for the reduction and assessment of chemical and other environmental impacts. *Journal of Industrial Ecology*, 6, 49-78.

Bare J. 2006. Risk assessment and life-cycle impact assessment (LCIA) for human health cancerous and noncancerous emissions: integrated and complementary with consistency within the USEPA. *Human Ecology Risk Assessment*, 12, 493-509.

Berkeley Lab. 2013. Lawrence Berkeley National Laboratory. US Department of Energy. Exposure and Risk Assessment Group. CalTOX. Recuperado el 15 de febrero de <http://energy.lbl.gov/ied/ERA/>.

BIO Intelligence Service. 2013. Final Report report prepared for the European Commission. DG ENV.

Bösch M.E., Hellweg S., Huijbregts M.A.J., Frischknecht R. 2007. Applying Cumulative Exergy Demand (CExD) indicators to the ecoinvent Database. *International Journal of Life Cycle Assessment*, 12(3), 181-190.

Chaudry Q., Scotter M., Blackburn J., Bryony R., Boxall A., Castle L., Aitken R., Watkins R. 2008. Applications and implications of nanotechnologies for the food sector. *Food Additives & Contaminants: Part A*; 25, 241-258.

Chaudry Q., Castle L. 2011. Food applications of nanotechnologies: An overview of opportunities and challenges for developing countries. *Trends in Food Science & Technology*, 22, 595-603.

Coles R. 2003. Introduction. In: Coles R., McDowell D, Kirwasn MJ editors. *Food Packaging Technology*. London. UK. Blackwell publishing CRC press P 1-31.

Comisión Europea Nanotecnología. 2014. Recuperado el 16 de Diciembre de 2014 de http://ec.europa.eu/health/nanotechnology/policy/index_es.htm.

COM. 2012. Comunicación de la Comisión al Parlamento Europeo, al consejo y al comité económico y social europeo. Segunda revisión de la normativa sobre los nanomateriales. 572 final.

COM. 2008. Comunicación de la Comisión al Parlamento Europeo, al consejo y al comité económico y social europeo de 17 de junio de 2008. Aspectos reglamentarios de los nanomateriales. 366 final.

Davis J.M. 2007. How to assess the risks of nanotechnology: learning from past experience. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 7, 402-409.

de Azeredo M.C.H. 2009. Nanocomposites for food packaging applications. *Food Research International*, 42, 1240-1253.

DEFRA. 2007. Dpt. for Environment, Food and Rural Affairs. Characterising the potential risks posed by engineered nanoparticles: second UK Government research report. UK.

Directiva 85/339/CEE del Consejo, de 27 de junio de 1985, relativa a los envases para alimentos líquidos (DOCE L176, de 6 de julio de 1985).

Directiva 75/439/CEE del Consejo, de 16 de junio de 1975, relativa a la gestión de aceites usados (DOCE, de 25 de julio 1975).

Directiva 75/442/CEE del Consejo, de 15 de julio de 1975, relativa a los residuos (DOCE L194, de 27 de julio de 1975).

Directiva 91/156/CEE del consejo, de 18 de marzo de 1991, por la que se modifica la Directiva 75/442/CEE relativa a los residuos (DOCE L78 de 26 de marzo de 1991).

Directiva 91/689/CEE del Consejo, de 12 de diciembre de 1991, relativa a los residuos peligrosos. (DOCE, de 31 de diciembre de 1991).

Directiva 94/62/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 20 de diciembre de 1994 relativa a los envases y residuos de envases (DOCE L 365, de 31 de diciembre 1994).

Directiva 1999/31/CE del Consejo, de 26 de abril de 1999, relativa al vertido de residuos (DOCE L182 de 16 de julio de 1999).

Directiva 2004/12/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 11 de febrero de 2004, por la que se modifica la Directiva 94/62/CE relativa a los envases y residuos de envases (DOCE L 47, de 18 de febrero de 2004).

Directiva 2006/12/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 5 de abril de 2006, relativa a los residuos. DOUE 27 de abril 2006).

Directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 19 de noviembre de 2008 sobre los residuos y por la que se derogan determinadas Directivas (DOUE L 312, de 22 de noviembre de 2008).

Dobón A., Sánchez C., Le Meur A-S., Fito C., Hortal M., Araque E. 2013. NanoSafePack: Development of a best practices guide for the safe handling and use of nanoparticles in packaging industries. Deliverable 4.1. Analysis of the consideration of physic-chemical and toxicological endpoints in LCA studies.

Duncan T. 2011. Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: barrier materials, antimicrobials and sensors. *Journal of Colloid and Interface Science*, 363, 1-24.

ECHA. European Chemicals Agency. 2010. Guidance on information requirements and chemical safety assessment.

EC-JRC. 2013. European Commission. Joint Research Centre. Institute for Health and Consumer Protection IHCP. Recuperado el 13 de febrero de : http://ihcp.jrc.ec.europa.eu/our_activities/public-health/risk_assessment_of_Biocides/euses.

EFSA. 2011. Scientific opinion. Guidance on the risk assessment of the application of nanoscience and nanotechnologies in the food and feed chain. *EFSA Journal*, 9(5).

EFSA Nanotechnology. 2014. Recuperado el 16 de Diciembre de 2014 de <http://www.efsa.europa.eu/en/topics/topic/nanotechnology.htm>.

Eckelman M.J., Mauter M.S., Isaacs J.A., Elimenlech M. 2012. New Perspectives on Nanomaterial Aquatic Ecotoxicity: Production Impacts Exceed Direct Exposure Impacts for Carbon Nanotubes. *Environ. Sci. Technol.*, 46, 2902-2910.

EN 13427:2004 - Envases y embalajes. Requisitos específicos para la fabricación y composición. Prevención por reducción en origen. CEN.

EN 13428:2004 - Envases y embalajes. Requisitos para la utilización de las normas europeas en el campo de los envases y los embalajes y sus residuos. CEN.

EN 13429:2004 - Envases y embalajes. Reutilización. CEN.

EN 13430:2004 - Envases y embalajes. Requisitos para envases y embalajes recuperables mediante reciclado de materiales. CEN.

EN 13431:2004 - Envases y embalajes. Requisitos de los envases y embalajes valorizables mediante recuperación de energía, incluyendo la especificación del poder calorífico inferior mínimo. CEN.

EN 13432:2000- Envases y embalajes. Requisitos de los envases y embalajes valorizables mediante compostaje y biodegradación. Programa de ensayo y criterios de evaluación para la aceptación final del envase o embalaje. CEN.

Ekvall T. 2002. Cleaner production tools: LCA and beyond. Editorial. *Journal of Cleaner Production*, 10, 403-406.

FDA. 2014. U.S. Food and Drug Administration. Recuperado el 15 abril de 2014 de <http://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfcfr/CFRSearch.cfm?CFRPart=50>.

Finnveden G., Moberg A. 2005. Environmental system analysis tools - an overview. *Journal of Cleaner Production*, 13, 1165-1173.

Fito C. Boulougouris G., Fuentes N. 2014. LIFE REACHnano (LIFE11 ENV/ES/549. Deliverable B2. Report on grouping and modeling approaches.

Flemström K., Carlson R., Erixon M. 2004. Relationships between life-cycle assessment and risk assessment—potentials and obstacles. Report 5379, industrial environmental informatics (IMI). Chalmers University of Technology.

Frischknecht R., Steiner R., Braunschweig A., Egli N., Hildesheimer G. 2006 Swiss Ecological Scarcity Method: the new version 2006. Proceedings of the 7th International Conference on EcoBalance, Tsukuba, Japan, Noviembre.

Gavankar S, Suh S, Keller A.F. 2012. Life cycle assessment at nanoscale: review and recommendations. *Int J Life Cycle Assess*, 17, 295-303.

Grieger K., Laurent A., Miseljic M., Christensen F., Baun A., Olsen S. 2012. Analysis of current research addressing complementary use of life cycle assessment and risk assessment for engineered nanomaterials: have

lessons been learned from previous experience with chemicals. *Journal of Nanoparticles Research*, 14, 958.

Hauschild M.Z., Goedkoop M., Guinée J., Heijungs R., Huijbregts M., Jolliet O., Margni M., De Schryver A., Humbert S., Laurent A., Sala S., Pant R. 2013. Identifying best existing practice for characterization modeling in life cycle impact assessment, 18 (3), 683-697.

Henderson A.D., Hauschild M.Z., van de Meent D., Huijbregts MAJ., Larsen H.F., Margni M., McKone T., Payet J., Rosenbaum RK., Jolliet O. 2011. USEtox fate and ecotoxicity factors for comparative assessment of toxic emissions in life cycle analysis: sensitivity to key chemical properties. *International Journal of Life Cycle Assessment*, 16, 701-709.

Hischier R., Walser T. 2012. Life cycle assessment of engineered nanomaterials: State of the art and strategies to overcome existing gaps. *Science of the total environment*, 425, 271-282.

Hortal M. 2009. Tesis doctoral Propuesta metodológica para la disminución del impacto ambiental derivado de enases y su residuos mediante la combinación de instrumentos legales, normativos y ambientales. Universidad Politécnica de Valencia.

Huijbregts M.A.J., Van Zelm R. 2009. Ecotoxicity and human toxicity. Chapter 7 in: Goedkoop, M., Heijungs, R., Huijbregts, M.A.J., Struijs, J., De Schryver, A., Van Zelm, R. *ReCiPe 2008 A life cycle impact assessment method which comprises harmonised category indicators at the midpoint and the endpoint level. Report I: Characterisation factors, first edition.*

ILCD. 2011. European Commission-Joint Research Centre - Institute for Environment and Sustainability: International. Reference Life Cycle Data System (ILCD) Handbook- Recommendations for Life Cycle Impact Assessment in the European context. First edition November 2011. EUR 24571 EN. Luxemburg. Publications Office of the European Union.

Integrated environmental and economic accounting (SEEA). 2003. New York: United Nations, European Commission, IMF, OECD and World Bank.

- ISO/TS 14067: 2013. Greenhouse gases. Carbon footprint of products. Requirements and guidelines for quantification and communication. ISO. 2013.
- ISO/TS 27687:2008 Nanotechnologies -- Terminology and definitions for nano-objects -- Nanoparticle, nanofibre and nanoplate.
- ISO/TS 80004-1:2010 Nanotechnologies -- Vocabulary -- Part 1: Core terms.
- ISO/TR 11360:2010 Nanotechnologies - Methodology for the classification and categorization of nanomaterials.
- ISO/TR 12802:2010 Nanotechnologies - Model taxonomic framework for use in developing vocabularies - Core concepts.
- ISO/TS 12805:2011 Nanotechnologies - Materials specifications - Guidance on specifying nano-objects.
- ISO/TR 12885:2008 Nanotechnologies - Health and safety practices in occupational settings relevant to nanotechnologies.
- ISO/TR 13121:2011 Nanotechnologies - Nanomaterial risk evaluation.
- ISO/TS 27687:2008 Nanotechnologies - Terminology and definitions for nano-objects - Nanoparticle, nanofibre and nanoplate.
- Itsubo N. Inaba A. 2003. A New LCIA Method: LIME has been completed. *International Journal of Life Cycle Assessment*, 8(5), 305.
- Jolliet, O., Margni, M., Charles, R., Humbert, S., Payet, J., Rebitzer, G., Rosenbaum R. 2003. IMPACT 2002+:A New Life Cycle Impact Assessment Methodology. *International Journal of Life Cycle Assessment*, 8 (6), 324-330.
- Kemna, R., Van Elburg, M., Li W., Van Holsteijn, R. 2005. MEEUP – Methodology Report. EC, Brussels. (Final version, 28-11-2005).
- Kim HC., Fthenakis V. 2013. Life Cycle Energy and Climate Change Implications of Nanotechnologies A Critical Review. *Journal of Industrial Ecology*, 17, 528-541.
- Klöpffer W., Curran M.A., Frankl P., Heijungs R., Köhler A., Olsen S.I. 2006. Nanotechnology and Life Cycle Assessment. A Systems Approach to Nanotechnology and the Environment. Synthesis of Results obtained at a Workshop. *Nanotechnology and Life Cycle Assessment Workshop*.

Washington, DC: Woodrow Wilson International Center for Scholars p. 34.

Koehler A., Som C., Helland A., Gottschalk F. 2008. Studying the potential release of carbon nanotubes throughout the application life cycle. *Journal of Cleaner Production*, 16, 927-937.

Kuczynski B., Geyer R., Boughton B. 2010. Tracking toxicants: towards a life-cycle aware risk assessment. *Environmental Science Technology*, 45, 45-50.

Lewis H., Fitzpatrick L., Verghese K., Sonneveld K., Jordon R. 2007. Sustainable packaging Redefined: Draft November 2007. Consultada web:<http://www.sustainablepack.org/research/subpage.aspx> Septiembre 2008.

Le Corre D., Bras J., Dufresne A. 2010. Starch Nanoparticles: A Review. *Biomacromolecules*, 11, 1139-1153.

Ley 11/1997, de 24 de abril, de envases y residuos de envases (BOE, 99 de 25 de abril de 1997).

Ley 14/2000, de 29 de diciembre, de Medidas fiscales, administrativas y del orden social. de la experiencia de aplicación de las normas tributarias (BOE, 313 de 30 de diciembre de 2000).

Ley 5/2013, de 11 de junio, por la que se modifican la Ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación y la Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados (BOE, 140 de 12 de junio de 2013).

Ley 31/1995, de 8 de noviembre, de prevención de Riesgos Laborales (BOE, 269 de 10 de noviembre de 1995).

Ley 10/1998, de 21 de abril, de Residuos (BOE 96, de 22 de abril de 1998).

Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados (BOE, 181 de 29 de julio de 2011).

Linkov I., Seager T. 2011. Coupling multi-criteria decisión analysis, life-cycle assessment and risk assessment for emerging threats. *Environmental Science Technology*, 45, 5068-5074.

- Li XH, Tjong S.C., Meng Y.Z., Zhu Q. 2003. Fabrication and properties of poly(propylene carbonate)/calcium carbonate composites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 41, 1806-1813.
- López-Rubio A., Almenar E., Hernandez-Muñoz P., Lagarón J.M., Catalá R., Gavara R. 2004. Overview of active polymer-based packaging technologies for food applications. *Food Review International*, 20 (4), 357-387.
- Louise K. 2003. *Environmental Life Cycle Costs in the Australian Food Packaging Supply Chain*. A thesis submitted to the Faculty of Business and Law, Victoria University. Marzo.
- Marsh K., Bugusu B. 2007. Food packaging – Roles, Materials and environmental issues. *Journal of food science*, 72 (3), 39-55.
- McKone T., Small M.J. 2007. Integrated Environmental Assessment. Part III: Exposure Assessment. *Journal of Industrial Ecology*, 11(1), 4-7.
- Miller R.E., Blair P. 1985. *Input-output analysis. Foundations and extensions*. Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice-Hall, Inc.
- Miseljic M., Olsen S.I. 2014. Life-cycle assessment of engineered nanomaterials: a literature review of assessment status. *Journal of Nanoparticle Research* 16, 2427 DOI 10.1007/s11051-014-2427-x.
- Monkhause C., Bowyer C., Farmer A. 2004. *Packaging for sustainability: Packaging in the context of the product, supply chain and consumer needs*. An IEEP Report for INCPEN.
- Oberdörster G. 2010. Safety assessment for nanotechnology and nanomedicine: concepts of nanotoxicology. *Journal of International Media*, 267, 89-105.
- Oberdörster G., Sharp Z., Atudorei V., Elder A., Gelein R., Kreyling W., Cox C. 2004. Translocation of inhaled ultrafine particles to the brain. *Inhalation Toxicology*, 16, 437-45.
- Oberdörster G., Stone V., Donaldson K. 2007. Toxicology of nanoparticles: a historical perspective. *Nanotoxicology*, 1, 2-25.
- Odum H.T. 1996. *Environmental accounting. Emergy and environmental decision-making*. New York; John Wiley & Sons, Inc.

Ok Z. D., Benneyan J.C., Isaacs J.A. 2009. Nanotechnology Environmental, Health, and Safety Issues: Brief Litterature Review Since 2000. 2009 IEEE International Symposium on Sustainable Systems and Technology. Publisher IEEE, 50-54.

Pennington D.W., Margni, M., Ammann C., Jolliet O. 2005. Multimedia fate and human intake modeling: Spatial versus nonspatial insights for chemical emissions in Western Europe. *Environmental Science and Technology*, 39 (4), 1119-1128.

Platt D. 2013. The future of Global Packaging. *Market Forecasts to 2014*.

PNIR 2008-2015. Plan Nacional Integrado de Residuos. Resolución de 20 de enero de 2009, de la Secretaría de Estado de Cambio Climático, por la que se publica el Acuerdo del Consejo de Ministros por el que se aprueba el Plan Nacional Integrado de Residuos para el período 2008-2015 (BOE, 49 de 26 de febrero de 2009).

Real Decreto 782/1998, de 30 de abril, por el que se aprueba el Reglamento para el desarrollo y ejecución de la Ley 11/1997, de 24 de abril, de Envases y Residuos de Envases (BOE, 104 de 1 de mayo de 1998).

Real Decreto 952/1997, de 20 de junio, por el que se modifica el Reglamento para la ejecución de la Ley 20/1986, de 14 de mayo, Básica de Residuos Tóxicos y Peligrosos, aprobado mediante Real Decreto 833/1988, de 20 de julio (BOE, 160 de 5 de julio de 1997).

Reap J., Roman F., Duncan S., Bras B. 2008. A survey of unresolved problems in life cycle assessment Part 2: impact assessment and interpretation. *International Journal of Life Cycle Assessment*, 13, 374-388.

Recomendación 2011/696/UE. Recomendación de la Comisión de 18 de octubre de 2011 relativa a la definición de nanomaterial (DOUE L275 de 20 de octubre de 2011).

Reglamento (CE) 1272/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo de 16 de diciembre de 2008 sobre clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas, y por el que se modifican y derogan las Directivas 67/548/CEE y 1999/45/CE y se modifica el Reglamento (CE) 1907/2006 (DOUE L353 de 31 de diciembre de 2008).

Reglamento (CE) 1907/2006 del Parlamento Europeo y del Consejo de 18 de diciembre de 2006 relativo al registro, la evaluación, la autorización y la restricción de las sustancias y preparados químicos (REACH), por el que se crea la Agencia Europea de Sustancias y Preparados Químicos (DOUE L396 de 30 de diciembre de 2006).

Reglamento (CE) 1935/2004 del Parlamento Europeo y del Consejo de 27 de octubre de 2004, sobre los materiales y objetos destinados a entrar en contacto con alimentos y por el que se derogan las Directivas 80/590/CEE y 89/109/CEE (DOUE L338 de 13 de noviembre de 2004).

Reglamento (CE) 2023/2006 de la Comisión, de 22 de diciembre de 2006, sobre buenas prácticas de fabricación de materiales y objetos destinados a entrar en contacto con alimentos (DOUE L384 de 29 de diciembre de 2006).

Reglamento (UE) 10/2011 de la comisión de 14 de enero de 2011 sobre materiales y objetos plásticos destinados a entrar en contacto con alimentos (DOUE L12 de 15 de enero de 2011).

Reglamento (CE) n° 282/2008 de la Comisión, de 27 de marzo de 2008, sobre los materiales y objetos de plástico reciclado destinados a entrar en contacto con alimentos y por el que se modifica el Reglamento (CE) n° 2023/2006 (DOUE L86 de 28 de marzo de 2008).

Reglamento (CE) 450/2009 de la Comisión de 29 de mayo de 2009 sobre materiales y objetos activos e inteligentes destinados a entrar en contacto con alimentos (DOUE L135 de 30 de mayo de 2009).

Resolución del Resolución CM/ResAP(2012)1 sobre los criterios de seguridad de productos cosméticos para niños. Adoptada por el Comité de Ministros el 14 de marzo de 2012.

Rieradevall J., Doménech X., Bala A., Gazulla C. 2000. Ecodiseño de envases. El sector de la comida rápida. Ed. ELISAVA Edicions. ISBN 84-931308-1-8. Barcelona.

Rosenbaum R.K., Bachmann T.M., Gold L.S., Huijbregts M.A.J., Jolliet O., Juraske R., Köhler A., Larsen H.F., MacLeod M., Margni M., McKone T.E., Payet J., Schuhmacher M., van de Meent D., Hauschild M.Z. 2008. USEtox—the UNEP-SETAC toxicity model: recommended characterization factors for human toxicity and freshwater ecotoxicity in

life cycle impact assessment. *International Journal of Life Cycle Assessment*, 13(7), 532-546.

Sánchez-García M.D., Lopez-Rubio A., Lagaron J.M. 2010. Natural micro and nanobiocomposites with enhanced barrier properties and novel functionalities for food biopackaging applications. *Trends in Food Science & Technology*, 21(11), 528–536.

Savolainen K., Alenius H., Norppa H., Pylkkänen L., Tuomi T., Kasper G. 2010. Risk assessment of engineered nanomaterials and nanotechnologies - a review. *Toxicology*, 269, 92-104.

SCHENIR. Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks. 2010. Scientific basis for the definition of the term nanomaterial.

Seager T.P., Linkov I. 2008. Coupling multicriteria decision analysis and life-cycle assessment for nanomaterials. *Journal of Industrial Ecology*, 12, 282-285.

Shatkin J.A. 2008. Informing environmental decision making by combining life-cycle assessment and risk analysis. *Journal of Industrial Ecology*, 12, 278-281.

Silvestre C., Duraccio D., Cimmino S. 2011. Food packaging based on polymer nanomaterials. *Progress in Polymer Science*, 36, 1766-1782.

Sonkaria S., Ahn S., Khare V. 2012. Nanotechnology and its impact on food and nutrition: a review. *Recent Patents on Food, Nutrition and Agriculture*, 4, 8-18.

Spangenberg J.H., Hinterberger F., Moll S., Schütz H. 1999. Material flow analysis, TMR and the mips-concept: a contribution to the development of indicators for measuring changes in consumption and production patterns. Wuppertal: Wuppertal Institute for Environment, Climate and Energy. Department for Material Flows and Structural Change.

Stark WJ. 2011. Nanoparticles in Biological Systems. *Angewandte Chemie*, 50. International Edition, 2011, 1242-58.

Steen, B. 1999. A systematic approach to environmental priority strategies in product development (EPS). Version 2000 – Models and data of the default method. CPM report 1999: 4 and 5. Centre for

Environmental Assessment of Products and Material Systems, Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden.

Som C., Berges M., Chaudhry Q., Dusinska M., Fernandes TF., Olsen S.I., Nowack B. 2010. The importance of life cycle concepts for the development of safe nanoproducts. *Toxicology*, 269(2–3), 160-169.

Sozer N., Kokini J.L. 2009. Nanotechnology and its applications in the food sector. *Trends in Biotechnology*, 27(2), 82-89.

Tischner U. 2001. Tools for ecodesign and sustainable product design. Capítulo del libro “Sustainable Solutions. Developing Products and Services for the Futur”. Greenleaf Publishing Limited, Sheffield.

Toffoletto L., Bulle C., Godin J., Reid C., Deschênes L. 2007. LUCAS— a new LCIA method used for a Canadian-specific context. *International Journal of Life Cycle Assessment*, 12(2), 93-102.

Tsang M., Meyer D., Hawkins T., Ingwersen W., Sayre P. 2014. Life cycle assessment for emerging materials: case study of a garden bed constructed from lumber produced with three different copper treatments. *International Journal of Life Cycle Assessment* 19, 1345-1355.

UNE-EN ISO 14040:2006 - Gestión ambiental. Análisis de ciclo de vida. Principios y marco de referencia. AENOR.

UNE-EN ISO 14044:2006 - Gestión ambiental. Análisis de ciclo de vida. Requisitos y directrices. AENOR.

USEtox, 2010a. USEtox™ User manual. Febrero.

USEtox, 2010b. USEtox™ - Chemical database: inorganics - February, 2010. Recuperado en Mayo 2014: http://www.usetox.org/sites/default/files/support-tutorials/database_inorganics.pdf.

Wardak A., Gorman M.E., Swami N., Deshpande S. 2008. Identification of risks in the life cycle of nanotechnology-based products. *Journal of Industrial Ecology*, 12(3), 435-448.

Wiedmann y Minx. 2007. A definition of Carbon Footprint. Research Report. ISA UK Research & Consulting.

3. OBJETIVOS

3. OBJETIVOS

El objetivo principal que se plantea con la presente tesis doctoral, a través de las investigaciones realizadas, es aportar nuevos conocimientos y datos concretos sobre las ventajas de la aplicación de nanomateriales en envases para alimentos así como la evaluación ambiental y reciclado de un envase para productos alimentarios que incorpora nanomateriales.

Para alcanzar el objetivo principal propuesto se deberán alcanzar otros objetivos particulares en la investigación y que son:

1. Revisar y conocer en detalle los nanomateriales y nanopartículas utilizados actualmente en envases para alimentos, así como los que tienen un mayor potencial de aplicación futura.
2. Aplicar un método multicriterio para realizar una selección rápida de las nanopartículas y nanomateriales más relevantes en aplicaciones de envases para alimentos.
3. Estudiar la influencia de la presencia de residuos de envases con nanomateriales en los flujos de residuos de envase convencionales.
4. Conocer en detalle cómo afecta a las propiedades finales del material reciclado procedente de envases, así como al propio proceso de reciclado, la presencia de nanomateriales.
5. Proporcionar datos de inventario ambiental de nanopartículas de CaCO_3 , siendo éste uno de los más utilizados como carga en materiales poliméricos.
6. Evaluar la aplicación de la metodología de Análisis de Ciclo de Vida para la valoración de los impactos ambientales de envases que contienen nanomateriales.
7. Aplicar la metodología de evaluación de la ecotoxicidad (USEtoxTM) de los nanomateriales con un caso concreto de estudio para conocer su influencia en los impactos ambientales del envase donde se utilizan.

4. ΗΙΠÓΤΕΣΙΣ

4. HIPÓTESIS

En este capítulo se identifican y describen las hipótesis de trabajo planteadas en las investigaciones realizadas.

4.1. FORMULACIÓN Y DEFINICIÓN DE HIPÓTESIS

Para el desarrollo de la propuesta se ha trabajado con dos tipos de hipótesis. Por un lado, las denominadas hipótesis principales (HP). Éstas son las que se consideran como cuestiones clave para la aplicación y desarrollo de la propuesta metodológica pretendida. Y por otro lado, las consideradas como hipótesis de trabajo (HT). Estas hipótesis de trabajo permiten incluir cuestiones específicas para los objetivos a alcanzar derivándose de las hipótesis principales y facilitando su comprensión. A su vez, el estudio realizado sobre estas hipótesis de trabajo puede identificar futuros avances de los mismos, permitiendo nuevas investigaciones que profundicen y mejoren lo alcanzado en esta tesis.

A continuación se detallan las hipótesis principales y de trabajo consideradas.

HP1. Los nanomateriales aportan nuevas prestaciones y funciones positivas para los envases.

La base fundamental para la aplicación de los nanomateriales en envase es que éstos suponen realmente un avance y mejora con respecto a las actuales prestaciones de los materiales convencionales. Asimismo, se considera que su aplicación en envases que van a contener alimentos es posible, considerando que son conformes con lo definido en la legislación y normativa al respecto. Esto no es tan obvio como a priori pudiera parecer, puesto que se ha dado el caso que su incorporación no ha supuesto mejora alguna en determinadas concentraciones.

HP2. Es posible aplicar metodologías multicriterio en el caso de los nanomateriales aplicables al envase para alimentos que ayuden a la selección de la mejor alternativa.

Las metodologías multicriterio permiten incluir, ponderar y seleccionar entre distintas alternativas posibles, no únicamente de productos sino también de procesos y son un soporte conocido y extendido en la toma

de decisiones. En este caso se necesitaba conocer hasta qué punto esta metodología podría ser aplicable a envases que al contener nanomateriales presentan múltiples propiedades con aplicaciones diversas. Además, se pretendía realizar un ranking de los nanomateriales para orientar a los distintos agentes sobre la conveniencia del uso de un nanomaterial con respecto a otro.

HP3. Es posible el reciclado de un material de envase que incorpora nanomateriales.

Las experiencias con otro tipo de aditivos en envases plásticos con concentraciones similares permiten el reciclado del residuo de material de forma habitual. La presencia como aditivo de un nanomaterial en un envase se realiza en concentraciones muy pequeñas, en la mayoría de los casos, además de estar íntimamente unido al propio material. Esta hipótesis se plantea con el fin de comprobar que en el caso de aplicar nanomateriales como aditivos en envases no va a impedir su reciclado.

HT3.1. Los actuales procesos de reciclado se pueden utilizar con envases que contienen aditivos y, en concreto, nanomateriales.

La inclusión del nanomaterial en el material de envase al formar parte íntima éste con respecto a la matriz del material hace que sea imposible una separación manual previa de estos materiales. Por tanto, el flujo de reciclado seguirá el flujo del material mayoritario, que es el del material de envase del que se trate. Con todo, los procesos de reciclado a priori serán los que se utilizan para los procesos de reciclado de materiales de envase convencionales. En este trabajo, se pretende comprobar que no existe ningún impedimento para que esto sea así y no se tengan que desarrollar tecnologías de reciclado distintas de las actuales.

HT3.2. La presencia de los nanomateriales en los envases no modifica sustancialmente las propiedades finales de los materiales reciclados obtenidos.

Al igual que en el caso de los materiales de envase convencionales, la inclusión de aditivos distintos o distintos materiales base de partida, hace que las características y las prestaciones de los materiales obtenidos con su reciclado presenten diferentes valores y por tanto las aplicaciones que se le den sean distintas. Este hecho es de suponer que sucederá con los materiales de envase que

incorporan nanomateriales, definiéndose como hipótesis específica para evaluar este aspecto en mayor profundidad. Además, el trabajo sobre esta hipótesis permitirá comprobar otros puntos importantes como la calidad de los materiales finales, pudiéndose conocer los parámetros de procesado necesarios para la mejora de las propiedades finales del material obtenido.

HP4. Es posible la evaluación ambiental de un material de envase que incorpora nanomateriales.

Para la aplicación de los nanomateriales a los envases, tiene especial relevancia la evaluación ambiental de los mismos, puesto que es un factor que los distintos agentes implicados en la denominada cadena de valor del envase consideran en su toma de decisiones. Si bien existen, como se ha comentado en el marco de referencia, metodologías que permiten evaluar los impactos ambientales de envase y que el ACV es la más utilizada, en el caso de la aplicación de nanomateriales se han de considerar además aspectos ambientales claves como la toxicidad y seguridad. Estos elementos del análisis ambiental son los que, a la hora de abordar un ACV en envases que incorporan nanomateriales, pueden presentar mayores dificultades y que, además, son escasos los trabajos publicados en este ámbito, limitándose a aplicaciones meramente teóricas.

HT4.1. La evaluación del impacto ambiental de la toxicidad de un nanomaterial puede llevarse a cabo mediante ACV empleando datos procedentes de ensayos toxicológicos.

Como se ha comentado en el capítulo de marco de referencia, están disponibles diversas teorías metodológicas de integración en el ACV de la evaluación de riesgos así como la incorporación de la toxicidad y evaluación de la seguridad de los nanomateriales. Sin embargo, se trata de demostrar la aplicabilidad de dichas teorías así como identificar las posibles barreras para su aplicación. Se pretende comprobar que los resultados de los ensayos de ecotoxicidad pueden integrarse en el método de ACV para lo cual se presupone que se pueden adaptar. En este sentido el método USEtoxTM a priori permite obtener los valores de los factores de caracterización que serán los utilizados en la aplicación de la evaluación ambiental, siendo esto último de interés en esta tesis para su validación.

HT4.2. Se pueden realizar comparaciones ambientales entre dos materiales de envase en función de sus propiedades asegurando que ambos tienen la misma unidad funcional.

En las comparaciones ambientales se debe asegurar la comparabilidad de los sistemas analizados. Para ello, deben utilizarse factores cuantitativos en lugar de apreciaciones subjetivas y que representen adecuadamente las propiedades objeto de la comparación (p.e. mecánicas, permeabilidad, etc.). En el caso concreto de esta tesis, una pequeña cantidad de nanomaterial puede suponer una mejora relevante de propiedades con respecto al convencional, lo que a la hora de definir la unidad funcional del análisis deba verse reflejado adecuadamente que ambos cumplen la misma función. Este cálculo se puede realizar con los denominados índice de Ashby y en esta tesis se validará esta aplicación en el caso de envases que contienen nanomateriales.

4.2. HIPÓTESIS EN LA INVESTIGACIÓN REALIZADA

A continuación detallan para cada uno de los trabajos realizados su relación con cada una de las hipótesis indicadas.

- **Nanomateriales: un mapa para su selección en aplicaciones de envases para alimentos. Artículo 1.**

HIPÓTESIS RELATIVAS:

HP1. Los nanomateriales aportan nuevas prestaciones y funciones positivas para los envases.

HP2. Es posible aplicar metodologías multicriterio en el caso de los nanomateriales aplicables al envase para alimentos que ayuden a la selección de la mejor alternativa.

- **Evaluación de la reciclabilidad de envase de plástico con nanorefuerzos. Artículo 2.**

HIPÓTESIS RELATIVAS:

HP3. Es posible el reciclado de un material de envase que incorpora nanomateriales.

HT3.1. Los actuales procesos de reciclado se pueden utilizar con envases que contienen aditivos, y en concreto, nanomateriales.

HT3.2. La presencia de los nanomateriales en los envases no modifica sustancialmente las propiedades finales de los materiales reciclados obtenidos.

- **Análisis de Ciclo de Vida de nanomateriales aplicados a envase: caso de estudio del nanocarbonato cálcico como refuerzo en films de Polietileno de Baja Densidad. Artículo 3.**

HIPÓTESIS RELATIVAS:

HP4. Es posible la evaluación ambiental de un material de envase que incorpora nanomateriales.

HT4.1. La evaluación del impacto ambiental de la toxicidad de un nanomaterial puede llevarse a cabo mediante ACV empleando datos procedentes de ensayos toxicológicos.

HT4.2. Se pueden realizar comparaciones ambientales entre dos materiales de envase en función de sus propiedades asegurando que ambos tienen la misma unidad funcional.

En la Figura 8 se muestra la relación de estas hipótesis con los objetivos planteados y los tres trabajos de investigación realizados.

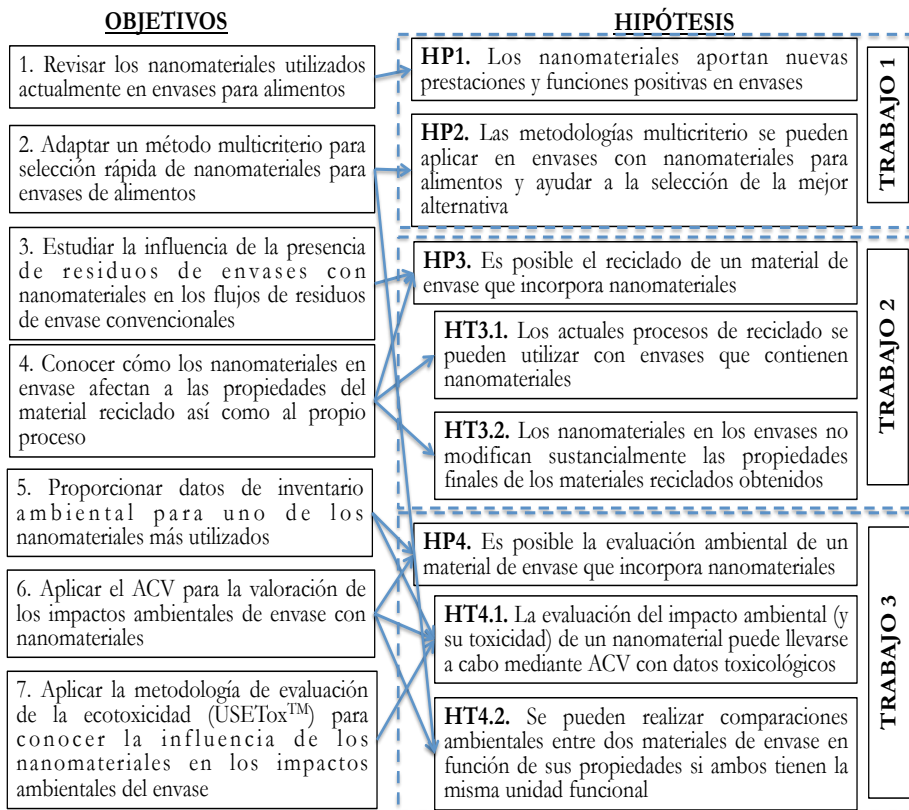


Figura 8. Hipótesis y su relación con los objetivos planteados y trabajos realizados

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los objetivos e hipótesis de la presente tesis doctoral, justificados y detallados en los apartados anteriores, han sido desarrollados en diferentes trabajos de investigación que han dado lugar a las publicaciones incluidas en el compendio que se adjunta (Anexo). En dichas publicaciones se detallan los experimentos, con sus materiales y metodologías empleadas para cada una de las investigaciones parciales que integra esta tesis doctoral.

En este capítulo se incluyen los contenidos en detalle de cada uno de los trabajos realizados en tres apartados.

5.1. NANOMATERIALES: UN MAPA PARA SU SELECCIÓN EN APLICACIONES DE ENVASE PARA ALIMENTOS. ARTÍCULO 1

5.1. NANOMATERIALES: UN MAPA PARA SU SELECCIÓN EN APLICACIONES DE ENVASE PARA ALIMENTOS. ARTÍCULO 1

5.1.1. Introducción

Aunque el desarrollo de la nanotecnología se ha incrementado en gran medida en las últimas décadas, el interés en las aplicaciones para envase y, en concreto en envases para alimentos y bebidas, ha crecido más recientemente. La seguridad de los alimentos, la calidad y mejora de las propiedades en comparación con los materiales convencionales hacen de los nanomateriales un campo muy atractivo de desarrollo para estas aplicaciones. Además, en muchos de los casos, los nanomateriales que se utilizan para envases de alimentos interactúan con el propio alimento contenido, en cuyo caso se habla de envases activos y/o inteligentes. Los secuestradores de oxígeno, nanomateriales con propiedades antimicrobianas, nanobiosensores, entre otros, son sólo algunos de los ejemplos de las investigaciones que se están llevando a cabo en nanomateriales para su aplicación en envases para alimentos. La amplia variedad existente de estos materiales hace de su selección todo un reto. Así, la construcción y/o diseño de un mapa basado en el estado del arte de estos materiales se hace necesaria cuando se trata de buscar aplicaciones de valor con respecto los envases actuales. Además, se requiere también una clasificación de los mismos más orientada a los beneficios de su aplicación independientemente de su naturaleza, el material de envase o el modo en que éstas se integran en el propio material. En este trabajo se lleva a cabo una clasificación de los últimos avances en este campo, junto con el uso del análisis de decisión multicriterio para encontrar o detectar los nanomateriales más relevantes (o potencialmente más relevantes en un futuro cercano) en el ámbito de los envases para alimentos.

5.1.2. Materiales y métodos

5.1.2.1. Recopilación de la información relativa a nanomateriales y su uso en envases para alimentos

Este trabajo se ha centrado en la realización de una búsqueda bibliográfica, informes técnicos y otros documentos disponibles sobre nanomateriales y nanopartículas para aplicaciones de envases para alimentos. Para ello, se realizaron diversas tareas dirigidas fundamentalmente a conocer y organizar la información existente en lo

relativo a los nanomateriales que actualmente se aplican en envase y fundamentalmente en envases para alimentos. Así, esta primera etapa de la investigación facilitó el tener un marco de conocimiento claro de los distintos tipos, características y propiedades que los nanomateriales pueden ofrecer en los envases.

Aunque la investigación y avances en la nanotecnología se han incrementado muy rápidamente en las últimas décadas, el interés en la aplicación de la nanotecnología en el envase para alimentos y bebidas por parte de la comunidad científica es más reciente. Por todo ello, es interesante disponer de información sobre la evolución a nivel mundial de la investigación en nanotecnología para entender la relevancia de este campo de investigación. El número de publicaciones desde principios del siglo XXI hasta el momento se ha incrementado de forma significativa. Sin embargo, en lo relativo a su aplicación en envases para alimentos y bebidas son muy pocos los trabajos que se han realizado hasta el año 2012 (Tabla 4).

Del análisis de las publicaciones en envases para alimentos se encuentra que varios de ellos han realizado recopilaciones y revisiones sobre la aplicación de la nanotecnología en este área (Bradley et al., 2011; Duncan, 2011), aunque también se considera al producto contenido en el análisis (Chaudry y Castle, 2011; Alfadul y Elneshwy, 2011; Sekhon, 2010; Magnuson et al., 2011). Cabe destacar también que algunas de las revisiones realizadas están orientadas a un nanomaterial o nanopartícula

Tabla 4. Resumen del análisis bibliográfico de publicaciones relativas a nanomateriales y su aplicación a envase para alimentos.

Año	Nº anual de publicaciones sobre nanotecnología	Nº de publicaciones sobre nanotecnología en envases para alimentos	Área geográfica de la publicación			
			Europa	Asia	Norte América	Resto
1991	2,000	-	Europa	Asia	Norte América	Resto
1998	10,000	2				
2005	50,000	13				
2010	100,000	76				
2012	125,000	108				
Total	> 900,000	440	40%	24%	19%	17%

específica como por ejemplo el quitosano (Aider, 2010; Dutta et al., 2008), polímeros que incorporan nanomateriales (Silvestre, et al., 2011; Han et al., 2011) o bio-nanocomposites (Sorrentino et al., 2009).

El trabajo de recopilación y análisis se centró en tres aspectos principales: (a) usos y propiedades, (b) mercados actuales y (c) regulaciones relativas a seguridad alimentaria. Se consideraron tanto una revisión de aspectos generales sobre los nanomateriales para envases de alimentos, como referencias específicas de nanomateriales.

En primer lugar, se llevó a cabo una búsqueda general para revisar las aplicaciones, propiedades, usos y mercados de los nanomateriales y su aplicación en envases para alimentos. Una vez se identificaron las principales familias de nanomateriales, se centró el estudio en los tipos y subtipos de dichos nanomateriales. Finalmente, se realizó la búsqueda relativa a la seguridad alimentaria aplicable a nanomateriales para alimentación y bebidas. Las combinaciones de palabras clave utilizadas son las mostradas en la Tabla 5. El resultado fue una recopilación de artículos e informes seleccionados con aplicaciones, propiedades, mercados y regulación de seguridad alimentaria relativa sobre los nanomateriales. En relación a las aplicaciones y propiedades los criterios de selección fueron: tipo de nanomateriales, funciones/propiedades, uso, tipo de envase, estado actual, restricciones y acciones de mejora. Desde la perspectiva de mercado los criterios fueron: tipo, marca, productor, aplicación, cuota de mercado, escalado, proyección de mercado y aprobación para contacto con alimentos.

Tabla 5. Palabras clave para la búsqueda bibliográfica realizada

Tipo de búsqueda	Palabras clave	
General	«Food packaging»; «Beverage packaging»	« Nanomaterials »; « Nanoparticles »; « Metal nanoparticles »; « Carbon nanoparticles / nanotubes »; « Nanoclays »; « Nanopolysaccharides »; « Nanocomposites »; « Nanobiocomposites »; « Alginate-chitosan »; « Calcium carbonate »; « Layered Double Hydroxides »; « Quantum dots »; « Nanolaminates »
Seguridad Alimentaria	«Nano*»	«Toxicity / safety» y «Food/beverage packaging»

5.1.2.2. Análisis Multicriterio para la toma de decisiones en la selección de nanomateriales

El análisis multicriterio fue utilizado para seleccionar los nanomateriales más relevantes o con mayor potencial en envases para alimentos. El desarrollo del análisis multicriterio se realizó en base a la secuencia de etapas presentada a continuación:

1. Alternativa (i). El objetivo es determinar el set de nanopartículas y nanomateriales compatibles con el diseño del envase.
2. Criterios (c_j). El criterio principal utilizado fue el desempeño funcional del envase como condición fundamental.
3. Ponderación (peso) de los criterios (w_j). La ponderación permite cuantificar la importancia del criterio para el decisor. La cuantificación debe ser conforme con varias técnicas como Proceso Analítico Jerárquico (AHP), Proceso Analítico en Red (ANP), Proceso Analítico Jerárquico Dinámico (FAHP).
4. Matriz de valor (v_{ij}). Esta matriz proporciona el valor alcanzado por cada alternativa para cada criterio. Se debe realizar en base a opinión de expertos expresada en escala ordinaria o con indicadores.
5. Normalización de los valores de la matriz (n_{ij}). Los valores obtenidos en la etapa anterior se deben expresar en una escala común. Generalmente se utilizan funciones lineales o funciones de valor para valores normalizados en el rango (0, 1).
6. Agregación. La última etapa es añadir los valores normalizados para obtener una ordenación de las alternativas (Roy alpha problem) o un ranking de las alternativas (Roy beta problem).

Una de las aportaciones de esta tesis es que se pueden emplear indicadores coste-beneficio e indicadores combinados de ACV-Análisis de Riesgos en nanomateriales para poder obtener el valor (v_{ij}) en el caso de los criterios "desempeño económico" y "impacto ambiental", respectivamente. Sin embargo, es necesario definir un índice (o un indicador compuesto) para la evaluación de alternativas conforme a las propiedades mecánicas. Así, en el estudio realizado se desarrolló un índice específico para evaluar alternativas correspondientes al criterio "propiedades técnicas". La construcción del Índice Normalizado de

Propiedades Técnicas ($NITP_i$) se realizó conforme la fórmula siguiente (1):

$$NITP_i = \omega_{NI} \cdot NI_i + \omega_{NA} \cdot NA_i + \omega_{NIn} \cdot NIn_i \quad (1)$$

donde:

$NITP_i$: Índice Normalizado de Propiedades Técnicas para el nanocomposite “?”

NI_i : Indicador Normalizado de Propiedades Mejoradas para la alternativa i (véase ecuación 2)

NA_i : Indicador Normalizado de Propiedades Activas para la alternativa i (véase ecuación 3)

NIn_i : Indicador Normalizado de Propiedades Inteligentes para la alternativa i (véase ecuación 4)

ω_{NI} : Factor de ponderación de “indicador de propiedad mejorada” NI

ω_{NA} : Factor de ponderación de “indicador de propiedad activa” NA

ω_{NIn} : Factor de ponderación de “indicador de propiedad inteligente” NIn

$$\omega_{NI} + \omega_{NA} + \omega_{NIn} = 1$$

Los indicadores del índice corresponden con la información técnica incluida en el estudio realizado, los cuales son calculados utilizando las ecuaciones 2, 3 y 4:

$$NI_i = \sum_k \partial_{ik} \omega_k \quad (2)$$

donde:

NI_i : Indicador Normalizado de Propiedades Mejoradas para la alternativa i

∂_{ik} : 1 si la alternativa i tiene la propiedad mejorada k ; sino el valor es 0

ω_k : Factor de ponderación de la propiedad mejorada k ; $\sum_k \omega_k = 1$

$$NA_i = \sum_l \partial_{il} \omega_l \quad (3)$$

donde:

NA_i : Indicador Normalizado de Propiedades Activas para la alternativa i

∂_{il} : 1 si la alternativa i tiene la propiedad activa l ; sino el valor es 0

ω_l : Factor de ponderación de la propiedad mejorada l ; $\sum_l \omega_l = 1$

$$NIn_i = \sum_m \partial_{im} \omega_m \quad (4)$$

donde:

NIn_i : Indicador Normalizado de Propiedades Inteligentes para la alternativa i

∂_{im} : 1 si la alternativa i tiene la propiedad activa m ; sino el valor es 0

ω_m : Factor de ponderación de la propiedad mejorada m ; $\sum_m \omega_m = 1$

Es difícil hacer una estimación acerca de hasta dónde los nanomateriales mejoran las propiedades con respecto los materiales convencionales. Aunque esto puede hacerse en base a propiedades cuantitativas, el uso de métricas diferentes, así como la posibilidad de que estos resultados puedan cambiar como consecuencia de la interpretación, supone un gran reto. Además, se mantuvo el mismo nivel de mejora, para que los resultados estuvieran basados en un rango de 1-0. 0 significa que no hay una mejora documentada y 1 significa que sí que la hay.

5.1.3. Resultados

5.1.3.1. Revisión de nanomateriales disponibles

La revisión realizada se incluye en la Tabla 6, donde se muestra para cada tipo de nanomaterial, la nanopartícula de que se trata, su denominación comercial si la hubiera, empresa a la que pertenece y aplicación pretendida.

Tabla 6. Revisión de aplicaciones disponibles en mercado

Tipo	Nanopartícula	Marca	Productor	Aplicación	Referencias	
Nanocomposites metálicos	SiO ₂	N/D	SIG Chromoplasts P SiO ₂	Recubrimiento por deposición con plasma de menos de 100 nm dentro de botellas de PET	Silvestre et al, 2011; Mahalik y Nambiar, 2010	
		N/D	Bayer Polymers	Film para envases enriquecido con nanopartículas de silicato. Reducen la entrada de oxígeno y otros gases y la pérdida de humedad. Puede prevenir degradación del alimento		
	Plata	Fresher Longer™	Sharper Image	Envases antibacterianos para fruta, verdura, pan, queso, sopas, salsas y carnes	Envases antibacterianos para alimentos	
		Fresh Box Silver	BlueMoon Goods	Envases antimicrobianos para alimentos		
		Baoxianhe	Quan Zhou Hu Zeng Nano Technology	Envases antibactericidas para frutas, productos secos, verduras, zumos y otros		
		Nano-plata(NS)	A-DO Global	Recubrimiento coloidal superficial para envase de alimentos con propiedades antibacterianas y antibióticas		
		N/D	Sharper Image	Bolsas de plástico tratadas con plástico para alimentos		
		N/D	Oxonica	Identificación de productos alimenticios utilizando la huella dactilar biológica combinada con características grabadas en forma de códigos de barras a escala nano		
	Oro	N/D	Oxonica		Necthirajan y Jayas, 2011; Silvestre et al, 2011; Mahalik y Nambiar, 2010	
	Platino	N/D	Oxonica			
	ZnO	N/D	SongSing Nano Technology	Film plástico para envolver que se esteriliza bajo la luz de interiores	Han Wei et al, 2011; Silvestre et al, 2011; Mahalik y Nambiar, 2010	
	TiO ₂	N/D	University of Strathclyde	Tintas sensibles al oxígeno basadas en nanopartículas de TiO ₂ que se activan con la luz ultravioleta para seguridad		

Tipo	Nanopartícula	Marca	Productor	Aplicación	Referencias
Nanocomposites metálicos y de arcilla	Zeolitas con plata	Zeomic Sinanen	Zeomic Co. Ltd.	Film para envases	Silvestre et.al, 2011; Mahalik y Nambiar, 2010
		Agion®	Agion Technologies	Liberación controlada de iones elementales que atacan a los microbios e impiden su crecimiento	
Nanocomposites de arcilla	Nanoarcilla	Imperm®	Nanocor Inc.	Utilizado en botellas de PET multicapa y en láminas para envases de alimentos y bebidas con el fin de minimizar la pérdida de CO ₂ de la bebida y la entrada de O ₂ en la botella	Chaudry et al., 2008; Silvestre et.al, 2011; Mahalik y Nambiar, 2010
		Aegis® OX	Honeywell	Resina barrera absorbidora de oxígeno formulada para su uso en aplicaciones de co-inyección de botellas de PET (por ejemplo cerveza, zumos de fruta y refrescos)	
		Durethan® KU2-2601	Bayer AG	Barrelas de poliamida (PA) y silicatos laminados para aplicaciones donde el PA convencional es demasiado permeable y los recubrimientos de EVOH son demasiado caros (por ejemplo: envases de papel para zumos)	
		N/A	Southern Clay Products, Inc.	Grados comerciales de nanoarcillas para nanocomposites	de Azeredo, 2009

Tipo	Nanopartícula	Marca	Productor	Aplicación	Referencias
Nanopolisacáridos	Almidón	Mater-Bi®	Novamont	Grados comerciales de pellets para aplicaciones diversas (cubiertos compostables, vasos desechables, bolsas de basura, etc.)	Le Corre et al., 2010
		Ecosphere®	Ecosynthetix	Pegamento de biolátex	Le Corre et al., 2010
		Verdepack	New Ice Inc	Ácido poliláctico biodegradable y policaprolactona obtenida de nanocomposites poliméricos de la planta del maíz	Neethirajan y Jayas, 2011
		N/D	Archer Daniels Midland CO		Neethirajan y Jayas, 2011
		N/D	Sharp Interpack		Neethirajan y Jayas, 2011
		N/D	RPC Group		Neethirajan y Jayas, 2011
Nanopartículas de carbono	Carbono	Opal film	University of Southampton, UK & Deutsches Kunststoff-Institut	Film que incorpora 50 nm de nanopartículas de negro de carbono, que cambian de color en función del grado de degradación del alimento	Han Wei et al., 2011
Composites de nanotubos de carbono	Nanotubos de carbono	MWNT (Multi Wall Nano Tube)	Georgia Technology	Biosensor basado en nanotubos de carbono multicapa para la detección de microorganismos, proteínas tóxicas o la degradación de alimentos y bebidas	Silvestre et al., 2011; de Azeredo, 2009

N/D: No disponible

5.1.3.2. Recopilación y análisis de nanomateriales en función de las propiedades aportadas al envase

Basándonos en el análisis de los estudios, publicaciones y artículos científicos realizado, los nanomateriales para envase de alimentos se pueden clasificar en tres grandes grupos en función de las propiedades aportadas al envase: NMs que mejoran propiedades funcionales, NMs con propiedades activas y NMs con propiedades inteligentes.

En el caso de las propiedades funcionales, se incluyen un amplio rango tanto de propiedades físicas como químicas. Estas se relacionan con: (1) propiedades mecánicas (resistencia al impacto, módulo de Young y módulo de flexión), (2) propiedades barrera a gases (principalmente al O₂ y pérdidas de CO₂), (3) barrera al vapor de agua, (4) estabilidad térmica, (5) propiedades UV, (6) biodegradabilidad, y (7) transparencia.

Las propiedades activas contempladas fueron (8) antimicrobianas, (9) secuestradores de oxígeno y (10) autolimpieza. En el caso de las propiedades inteligentes identificadas fueron relativas a (11) indicadores colorimétricos, (12) seguridad para la manipulación, (13) encapsulación y (14) sensores de patógenos/tóxicos o de degradación del producto contenido.

Asimismo, se llevó a cabo una clasificación de las nanopartículas de forma más específica indicando las propiedades principales en envase que se han mencionado siendo esta clasificación la que aparece en la Tabla 7.

Tabla 7. Resultados de la clasificación de los nanomateriales

Tipo	Subtipo	Nanomaterial (NM)	NM ID	Uso (si definido)	Tipo de envase (si definido)	Estado actual (si definido)	Propiedades														Ref.			
							Funcionales							Activas								Inteligentes		
							1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14				
Inorgánicas	Nanopartículas semimetálicas	Nanopartículas de sílice	1	Relleno	N/D	N/D	X	X												Silvestre et al., 2011				
			2	Barrera	Films	En mercado	X	X													Silvestre et al., 2011; Selhon, 2010; Mahalik y Nambiar, 2010			
			3	Recubrimiento	N/D	Escala laboratorio							X								Chaudry y Castle, 2011			
		Nanocomposites semimetálicos	Nanosilicas (basado (TEOS)	4	Relleno	Films	Escala laboratorio	X												Arceche et al., 2012				
				5	Antimicro-biano	Films and coatings	En mercado								X						Silvestre et al., 2011; Duncan, 2011; Alfiadli y Elsheswy, 2010; Dallas et al., 2011; Mahalik y Nambiar, 2010			
		Nanopartículas metálicas	Zeolitas de plata	6	Antimicro-biano	Films	N/D								X						Emamifar et al., 2011			
				7	Antimicro-biano	Films	Escala laboratorio								X							Rhim y Perry, 2007		
				8	Antimicro-biano	Films	En mercado								X							Silvestre et al., 2011		
				9	Antimicro-biano		En mercado								X							Silvestre et al., 2011		
				10	Antimicro-biano /Protección UV	Films	Escala laboratorio						X										Silvestre et al., 2011; Duncan, 2011	
				11	Timas sensibles al O ₂	N/D	N/D												X		Alfiadli y Elsheswy, 2010			
				12	Sustrador O ₂	Films	N/D											X			Xiao et al., 2014			
				13	Absorbedor etileno	Bolsas	Escala laboratorio											X			Li et al., 2009			

N/D: no disponible

Tipo	Subtipo	Nanomaterial (NM)	NM ID	Uso (si definido)	Tipo de envase (si definido)	Estado actual (si definido)	Propiedades														Ref.	
							Funcionales							Activas								
							1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14		
Composites	Nanocomposites	Nanocomposite de PCL- nanocristales celulosa	73	N/D	N/D	Escala laboratorio	X													Sánchez-García et al., 2010		
		Nanobio-composites PBS-arcilla	74	N/D	N/D	Escala laboratorio	X													Sorrentino et al., 2007; Sinha Ray et al., 2002		
	Nanobio-composites	Nanobiocomposites PLA-arcilla	75	N/D	N/D	Escala laboratorio	X	X													Sorrentino et al., 2007	
		Nanocomposites PLA- mica organomodificada	76	N/D	N/D	Escala laboratorio	X		X												Sánchez-García et al., 2010	
		Nanobiocomposites PHB-arcilla	77	N/D	N/D	Escala laboratorio	X	X		X											Sorrentino et al., 2007	
		PHB- arcilla caolinita organomodificada	78	N/D	N/D	Escala laboratorio	X														Sánchez-García et al., 2010	
		PHBV- mica nanocomposites organomodificada	79	N/D	N/D	Escala laboratorio	X			X											Sánchez-García et al., 2010	
		Nanobiocomposites TPS-arcilla	80	N/D	N/D	Escala laboratorio	X															Sorrentino et al., 2007
		Nanofibrillas de PHB-bacterias celulósicas	81	N/D	N/D	Escala laboratorio	X		X													Zhijiang y Guang, 2011
		Nanocomposite PLA- nanocristales de celulosa	82	N/D	N/D	Escala laboratorio	X															Sánchez-García et al., 2010
		Nanocomposite PHBV- nanocristales celulosa	83	N/D	N/D	Escala laboratorio	X															Sánchez-García et al., 2010
		Almidón-montmorillonita	84	N/D	N/D	Escala laboratorio	X															Avella et al., 2005

5.1.3.3. Clasificación de nanomateriales

El índice de cálculo se realizó según los aspectos técnicos identificados en la Tabla 7. En el estudio realizado se aplicó, una distribución de pesos por igual para cada una de las clases de propiedades analizadas (mejoradas, activas e inteligentes), puesto que se trataba de ofrecer una visión global acerca de la mejora que la aditivación de las nanopartículas producía. Así, los factores de ponderación utilizados entre las propiedades de cada clase (mejoradas, activas e inteligentes) fueron los siguientes:

$$\omega_k = 1/7 \forall k$$

$$\omega_l = 1/3 \forall l$$

$$\omega_m = 1/4 \forall m$$

Posteriormente, los resultados de cada clase de propiedades fueron ponderados para permitir la comparación de las puntuaciones de cada grupo. Esta ponderación se basó en opiniones de expertos internos del trabajo. El motivo de esta segunda ponderación fue evitar que aquellas nanopartículas con un gran número de propiedades pero en un estado muy incipiente de desarrollo, aparecieran en los puestos más altos del ranking. De esta manera, aquellas propiedades más fáciles de alcanzar fueron priorizadas frente a las más complicadas.

La ponderación se realizó aplicando como soporte un programa software libre disponible, AHP-OS home Version 2014-02-09© (Goepel, 2014). Los resultados de las iteraciones realizadas y los factores de ponderación obtenidos son los mostrados en la Figura 9.

Así por ejemplo las propiedades mejoradas, tales como las mecánicas o las barrera, se priorizan frente a propiedades más complejas de obtener tales como la encapsulación de sustancias o ser un detector de patógenos y/o tóxicos. Los factores que se aplicaron de acuerdo a la valoración por parte de los expertos fueron: 0.5 para la mejora de las propiedades, 0.3 para propiedades activas y 0.2 para propiedades inteligentes.

$$\omega_{NI} = 0.5$$

$$\omega_{NA} = 0.3$$

$$\omega_{NIIn} = 0.2$$

Which criterion with respect to *AHP priorities* is more important, and how much more on a scale 1 to 9?

A - Importance - or B?		Equal	How much more?							
1	<input checked="" type="radio"/> Mejora or <input type="radio"/> Activas	<input type="radio"/> 1	<input checked="" type="radio"/> 2	<input type="radio"/> 3	<input type="radio"/> 4	<input type="radio"/> 5	<input type="radio"/> 6	<input type="radio"/> 7	<input type="radio"/> 8	<input type="radio"/> 9
2	<input checked="" type="radio"/> Mejora or <input type="radio"/> Inteligentes	<input type="radio"/> 1	<input checked="" type="radio"/> 2	<input type="radio"/> 3	<input type="radio"/> 4	<input type="radio"/> 5	<input type="radio"/> 6	<input type="radio"/> 7	<input type="radio"/> 8	<input type="radio"/> 9
3	<input checked="" type="radio"/> Activas or <input type="radio"/> Inteligentes	<input type="radio"/> 1	<input checked="" type="radio"/> 2	<input type="radio"/> 3	<input type="radio"/> 4	<input type="radio"/> 5	<input type="radio"/> 6	<input type="radio"/> 7	<input type="radio"/> 8	<input type="radio"/> 9

CR = 5.6% OK

Calculate Result AHP Balanced scale Download_(.csv) dec. comma

Priorities

These are the resulting weights for the criteria based on your pairwise comparisons

Category	Priority	Rank
1 Mejora	49.3%	1
2 Activas	31.1%	2
3 Inteligentes	19.6%	3

Number of comparisons = 3
Consistency Ratio CR = 5.6%

Decision Matrix

The resulting weights are based on the principal eigenvector of the decision matrix

	1	2	3
1	1	2.00	2.00
2	0.50	1	2.00
3	0.50	0.50	1

Principal eigen value = 3.054
Eigenvector solution: 4 iterations, delta = 2.1E-8

Figura 9. Ponderación de las propiedades

Esto decir que los expertos internos admitieron consensuadamente que las propiedades de mejora son moderadamente más importantes que las activas y que las inteligentes (en el estado actual del arte) y que las propiedades activas son moderadamente más importantes que las inteligentes (ídem).

Aunque se barajó la posibilidad de repartir el peso a partes iguales, se consideró que esa distribución de la ponderación no sería realista, al contrario que la obtenida como resultado de la aplicación de las prioridades antes citadas.

El resumen de los resultados los índices de las propiedades funcionales inventariadas para las nanopartículas y los materiales se recopila en la Tabla 8.

Tabla 8. Nanopartículas inventariadas e índices de las propiedades.

Nanomaterial	Fórmula	Uso	Tipo de envase	NM ID	NITP
Nanopartículas de carbonato cálcico	CaCO ₃	Refuerzo/carga	Films	29	0.34
Nanopartículas de Quitosano	(1,4)-enlace 2-amino-deoxi-b-d-glucano	Refuerzo/carga	Films	58	0.31
Nanofibras de carbono	Alótropo del C	Uso general	N/D	33	0.29
Nanotubos de carbono	Alótropo del C	Uso general	N/D	36	0.29
Nanocristales de celulosa	N/D	Refuerzo/carga	N/D	51	0.29
Nanofibrillas de celulosa y PHB	N/D	N/D	N/D	81	0.29
Nanotubos de carbono de pared simple y multicapa	Alótropo del C	Antimicrobiano	N/D	37	0.24
Nanocomposites de mica organomodificada PCL	N/D	N/D	N/D	72	0.24
Caolinita	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	Refuerzo/carga	N/D	39	0.21
Nanobio-composites de PLA-arcilla	N/D	N/D	N/D	75	0.21
Nanobio-composites de PHB-arcilla	N/D	N/D	N/D	77	0.21
Óxido de zinc	ZnO	Films	N/D	17	0.20
LDH con PCL	[M(II) _{1-x} M(III) _x (OH) ₂](A _{x/n}) _n mH ₂ O	Refuerzo/carga	N/D	47	0.20
Nanopartículas de dióxido de titanio	TiO ₂	Antimicrobiano/ Pantalla UV	Films	10	0.17
Óxido de zinc	ZnO	Antimicrobiano/ Pantalla UV	N/D	16	0.17
Óxido de magnesio	MgO	Antimicrobiano/ Pantalla UV	N/D	28	0.17

Nanomaterial	Fórmula	Uso	Tipo de envase	NM ID	NITP
Montmorillonita	Cloisite ® 30B	Refuerzo/carga	N/D	43	0.17
Nanopartículas de fitoglicogen octenil succinato con ϵ -polilisina	N/D	Secuestrador de oxígeno	N/D	67	0.17
Composites polimerizados de nanoarcilla	Aegis OX ®	Secuestrador de oxígeno	Botellas de PET	69	0.17
Nanocomposites de PCL y nanowhiskers de celulosa	N/D	N/D	N/D	73	0.17
Nanopartículas de sílice	SiO ₂	Refuerzo/carga	N/D	1	0.14
Nanopartículas de sílice	SiO ₂	Barrera	Films	2	0.14
Montmorillonita	$(\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Refuerzo/carga	N/D	40	0.14
Montmorillonita	Nano Bio Ter 2000	Refuerzo/carga	N/D	41	0.14
Nanocristales de celulosa	N/D	Refuerzo/carga	N/D	50	0.14
Celulosa microfibrilada (MFC)	N/D	Laminados	Papel	52	0.14
Nanopartículas de almidón (amorfo)	Amilosa + amilopectina	Nanobio-composites	N/D	53	0.14
Nanocristales de almidón	N/D	Refuerzo/carga	N/D	56	0.14
Nanobio-composites de montmorillonita y PCL	N/D	N/D	N/D	71	0.14
Nanocomposites de PLA-mica organomodificada	N/D	N/D	N/D	76	0.14
Nanocomposites de PHBV-mica organomodificada	N/D	N/D	N/D	79	0.14

Nanomaterial	Fórmula	Uso	Tipo de envase	NM ID	NITP
Nanosilice	SiO ₂	Recubrimiento	N/D	3	0.10
Nanopartículas de plata	Ag	Antimicrobiano	Films y recubrimientos	5	0.10
Nanopartículas de plata	Ag	Antimicrobiano	Film	6	0.10
Nanopartículas de plata	Ag	Antimicrobiano	Film	7	0.10
Zeolitas de plata	Zeomic Sinanen®	Antimicrobiano	Film	8	0.10
Zeolitas de plata	Agion®	Antimicrobiano	N/D	9	0.10
TiO ₂ nanocrystalino	nc-TiO ₂	Secuestrador de oxígeno	Film	12	0.10
Nano Ag-TiO ₂	nano-Ag 35%, nano-TiO ₂ 40%, kaolin 25%	Absorbedor de etileno	Bolsas	13	0.10
Seleniuro de cadmio	CdSe	Antimicrobiano	N/D	18	0.10
Seleniuro de cadmio	CdTe	Antimicrobiano	N/D	19	0.10
Arseniuro de galio	GaAs	Antimicrobiano	N/D	20	0.10
Oro	Au	Antimicrobiano	N/D	21	0.10
Alúmina	Al ₂ O ₃	Antimicrobiano	N/D	24	0.10
Óxidos de hierro	Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄	Antimicrobiano	N/D	25	0.10
Nanopartículas de cobre con PLA	Cu	Antimicrobiano	N/D	48	0.10
Nanopartículas de ZnO con PE	ZnO	Antimicrobiano	N/D	49	0.10
Nanocomposites basados en films de quitosano con plata	N/D	N/D	Films	59	0.10
Nanopartículas de nisina de fermentación bacteriana	N/D	Antimicrobiano	N/D	60	0.10

Nanomaterial	Fórmula	Uso	Tipo de envase	NM ID	NITP
Monómeros que contienen fracciones de quinolina	1-ethyl-6-fluoro-7-{4-[2-hydroxy-3-(2-methylacryloyloxy)propyl]piperazin-1-yl}-4-oxo-1,4-dihydroquinolin-3-ácido carboxílico (MQ)	Antimicrobiano	N/D	61	0.10
Nanosílices (basadas en TetraEtilOrtoSilicato (TEOS))	N/D	Refuerzo/carga	Films	4	0.07
Cobre	Cu	Antimicrobiano	N/D	14	0.07
Óxido de cobre	CuO	Antimicrobiano	N/D	15	0.07
Nitruro de nanotitanio	n-TiN	Refuerzo/carga	N/D	26	0.07
Negro de carbono escala nano	C (amorfo)	Recubrimiento	Botellas de PET	32	0.07
Montmorillonita	Cloisite ® 30B	Refuerzo/carga	Films	42	0.07
Montmorillonita	Cloisite ® 20A	Refuerzo/carga	N/D	44	0.07
Montmorillonita	Cloisite ® Na+	Refuerzo/carga	N/D	45	0.07
Vermiculita	Nanolok ™	Refuerzo Barrera	Envases de papel	46	0.07
Nanopartículas de almidón (amorfo)	Ecosphere ® nanopartículas almidón	Pegamento recubrimiento de papel	N/D	54	0.07
Nanopartículas de almidón (amorfo)	Mater-Bi ® nanopartículas almidón	Pellets	N/D	55	0.07
Nanopartículas de quitina	N/D	Refuerzo	N/D	57	0.07
Nanolaminados de polisacáridos	Basados en celulosa	Laminado	N/D	62	0.07

Nanomaterial	Fórmula	Uso	Tipo de envase	NM ID	NITP
Nanolaminados de polisacáridos	Basados en amilosa	Laminado	N/D	63	0.07
Nanolaminados de polisacáridos	Quitosano	Laminado	N/D	64	0.07
Nanolaminados de proteínas	N/D	Laminado	N/D	65	0.07
Nanolaminados de lípidos	N/D	Laminado		66	0.07
Nanocomposite de Nylon MXD6 y nanoarcillas patentadas dispersadas	Imperm ®	Barrera	Botellas de PET	68	0.07
Barrera de poliamida (PA)/silicato laminado	Durethan ® KU2-2601	Barrera	Envases papel zumo	70	0.07
Nanobiocomposites de PBS-arcilla	N/D	N/D		74	0.07
Nanobiocomposites de PLA-arcilla	N/D	N/D	N/D	78	0.07
Nanobiocomposites de TPS-arcilla	N/D	N/D		80	0.07
Nanocomposite de nanowhiskers de PLA-celulosa	N/D	N/D	N/D	82	0.07
Nanocomposite de nanowhiskers de PHBV-celulosa	N/D	N/D	N/D	83	0.07
Montmorillonita-almidón	N/D	N/D	N/D	84	0.07
Nanopartículas de dióxido de titanio	TiO ₂	Tinta sensible al oxígeno	N/D	11	0.05
Oro	Au	Biosensor	N/D	22	0.05
Platino	Pt	Biosensor	N/D	23	0.05
Negro de carbono escala nano	C (amorfo)	Biosensor	Film	31	0.05
Nanotubos de α -lactobumina	Alótropo del C	Pegamento	N/D	34	0.05
Nanotubos de carbono modificados	Alótropo del C	Biosensor	N/D	35	0.05
Nanocristales de semiconductores inorgánicos	N/D	Biosensor	N/D	38	0.05

5.1.4. Discusión de resultados

5.1.4.1. Selección y ranking de los nanomateriales

El índice de normalización de propiedades técnicas normalizadas (NTPi) que se ha calculado en este trabajo, estima el potencial que un nanomaterial presenta para su uso en materiales de envase, basándonos en la ecuaciones indicadas. Por otro lado, se destaca el hecho que todas las propiedades tienen exactamente el mismo peso puesto que es difícil determinar cuál de las propiedades es mejor que las otras, dependiendo esto de la aplicación concretas. Este peso también depende directamente de las preferencias que sobre cada tipo existan por parte de cada empresa y sector. Además, se decidió utilizar el mismo peso para las catorce propiedades identificadas. Sin embargo, los resultados de cada uno de los tipos de propiedades aportadas (7 funcionales, 3 activas y 4 inteligentes) se ponderaron para permitir la comparación entre los valores de cada clase, basándonos en opiniones de expertos. Los detalles de estos factores de ponderación se facilitan en el apartado 5.1.3.3.

Asimismo, es muy complejo estimar hasta qué punto los nanomateriales mejorarán las propiedades del envase que los contiene en relación a los materiales convencionales. Aunque esto puede realizarse basándose en propiedades cuantitativas, el uso de diferentes métricas así como la posibilidad de que los resultados puedan cambiar en función de los diferentes usos hacen de esta cuestión un gran reto. En este trabajo se decidió mantener el mismo nivel de mejora, por lo que los resultados se basaron en un enfoque de 0-1. 0 significa que no se aportaba ninguna mejora mientras que 1 significa que sí se aportó alguna mejora. Con todo, cuanto mayor es el número de propiedades que ofrece el nanomaterial, mayor es su puntuación. Así, nanopartículas como CaCO_3 y quitosano capaces de combinar distintas propiedades (funcionales y activas) han obtenido las mayores puntuaciones junto con las nanoarcillas (caolinitas), nanofibras/nanotubos de carbón así como nanobiocomposites basados en PLA y PHB. Estos resultados están alineados con las tendencias actuales en el uso de los nanomateriales, priorizando la versatilidad en lugar del nivel de mejora alcanzado. Se ha de destacar que los resultados del nanomaterial por sí mismo es más importante que el grupo donde se ha incluido. Esto explica el hecho que algunos tipos de nanoarcillas (p.e. montmorillonita) y los nanocomposites no estén en las primeras posiciones del ranking.

Se destaca que, de entre las primeras, cuatro de ellas se utilizan como refuerzo/carga para nanocomposites (carbonato cálcico, quitosano, nanocristales de celulosa y caolinita).

Otro resultado interesante es que ninguna nanopartícula ha mostrado una combinación de las tres propiedades principales analizadas (funcionales, activas y antimicrobianas) al mismo tiempo, si bien existen nanopartículas que sí tienen propiedades combinadas por ejemplo quitosano, ZnO, MgO, nanotubos de carbono, así como algunas nanoarcillas (p.e. PCL-nanocomposites de mica organomodificada, Aegis OX[®] y PCL-nanocomposites de nanocristales de celulosa).

Aunque algunos nanomateriales basados en carbón como los nanotubos están en las primeras posiciones, se han de tener en cuenta los aspectos de seguridad alimentaria, comentados en apartados anteriores, antes de constituirse como una alternativa en su aplicación en envases para alimentos.

En el caso de las nanopartículas metálicas, éstas no ocupan posiciones relevantes en el ranking realizado. Las más destacables son ZnO y TiO₂, y sorprendentemente la nanoplata está muy baja en las posiciones. Esto se puede deber al hecho que la plata solo tiene una actuación antimicrobiana y para el caso del ZnO and TiO₂ sólo se han reportado propiedades bloqueantes de UV.

5.1.4.2. Mejora de las propiedades funcionales de los envases

Propiedades mecánicas

Algunos ejemplos de nanopartículas que mejoran las propiedades mecánicas son: nanopartículas de silicio, nitruro de nanotitanio, carbonato cálcico, nanoarcillas o almidón y nanocristales de celulosa, y nanopartículas de almidón amorfas. Algunos tipos de nanopartículas basadas en carbono proporcionan buena resistencia mecánica para aplicaciones en envase como las nanofibras de carbono y los nanotubos de carbono, aunque su uso en aplicaciones para alimentos todavía no está contrastado. En realidad, se ha reconocido en algún estudio que la intensa coloración oscura y otros aspectos como migraciones no intencionadas así como la potencial toxicidad hacen que el uso de estas nanopartículas sea más adecuado para aplicaciones muy concretas.

Las partículas de quitina y quitosano en matrices poliméricas producen nanocomposites con mejores propiedades mecánicas. Se destaca también la contribución a estas propiedades de los nanocomposites con nanoarcillas derivadas de fuentes no renovables como PA, PCL y PBS y de fuentes renovables como PLA, PHB, TPS.

Propiedades barrera y permeabilidad al agua

Muchos estudios sobre este aspecto están orientados a mejorar estas propiedades fundamentalmente en bioplásticos, debido a las pobres propiedades barrera que los polímeros de origen natural suelen presentar, así como también en lo relativo a propiedades mecánicas en comparación con los plásticos convencionales. Las más interesantes en este caso son las nanoarcillas, que incluyen un amplio rango de distintos tipos comercialmente disponibles como la caolinita, montmorillonita y vermiculita. Además, el uso de grados de montmorillonita comercial como la serie de Cloisite® es de mucho interés para bionanocomposites avanzados como el PLA, aunque también para materiales poliméricos convencionales como el PET de Nanobioter™. Asimismo, los nanocristales de celulosa, MFC y nanocristales de almidón también demuestran mejorar las propiedades barrera. Algunas de ellas ya están patentadas para laminados con láminas de MFC en envases para alimentos.

Pantalla UV

En envases para alimentos se utilizan nanopartículas metálicas como pantalla UV. La más común es el TiO₂, aunque también se dan buenos resultados para nanopartículas de Cu, MgO y ZnO. Además, algunas nanopartículas metálicas organomodificadas embebidas en matrices de PCL, PHBV y PLA muestran cierto efecto pantalla de la luz UV/visible que puede ser de interés en aplicaciones para alimentos.

Biodegradabilidad

Muchos autores indican que los nanomateriales muestran un potencial elevado de biodegradabilidad pero ninguno de ellos aporta datos cuantitativos.

Transparencia

Los nanocomposites ofrecen beneficios como la transparencia. Como ejemplo, el nanocomposite de PHB-bacteriano. En este caso, este efecto

es debido a la presencia de esferas de tamaño nano y fibrillas de PHB y celulosa bacteriana.

5.1.4.3. Mejora de las propiedades activas de los envases

Las NMs proporcionan funciones activas que son capaces de provocar cambios en el ambiente del envase. Normalmente estas propiedades están vinculadas a la prevención del crecimiento microbiano así como la absorción de gases como el oxígeno.

Actividad antimicrobiana

Esta actividad se observa en muchas nanopartículas como las metálicas, semi-metálicas y metales alcalinotérreos (Ag, Zn, MgO, TiO₂, CdSe, CdTe, Au, Al₂O₃ y óxidos de hierro) así como también a nanopéptidos o quitina/quitosano.

En el caso de la Ag, el efecto en la escala nano sobre la salud humana y el medio ambiente no está claro. Por un lado se ha observado cierta migración a alimentos, mientras que por otro lado, tiene un amplio espectro antimicrobiano para preservar la vida útil del alimento envasado. En concreto, es selectiva a *Listeria monocytogenes*, *Salmonella typhimurium*, *Escherichia coli* O157:H7, *Lactobacillus plantarum* y *Staphylococcus aureus*. En comparación con la Ag, se espera que en el futuro el ZnO y el MgO puedan aportar una solución segura como antimicrobianos en envase para alimentos puesto que han demostrado tener gran habilidad en la inhibición del crecimiento de microorganismos. Hay casos específicos realizados por distintos autores para films de nanocomposites de PE que contienen ZnO aplicados a envases para zumo de naranja con reducciones de *Lactobacillus plantarum* así como el MgO es utilizado como agente desinfectante fotocatalítico. Asimismo, en el caso del TiO₂ se ha observado migración al alimento y su uso como material desinfectante fotocatalítico para recubrimientos superficiales en envase está siendo aún estudiada.

Además de los mencionados, los composites basados en silicatos de doble lámina - Layered Double Silicates (LDH) son prometedores en envases para alimentos porque las propiedades antimicrobianas pueden controlar crecimiento indeseable de microorganismos en la superficie de los alimentos.

Secuestradores de oxígeno

Se ha comprobado que las nanopartículas cristalinas de TiO_2 se pueden utilizar para hacer films secuestradores de oxígeno y que las partículas de nanoplatina con TiO_2 pueden actuar como absorbedores de etileno en bolsas. Algunas nanoarcillas como la Aegis OX[®], que es una resina barrera secuestradora de oxígeno formulada para su uso en co-inyección para botellas de PET como por ejemplo para cerveza, zumos de fruta o bebidas refrescantes, ha mostrado también propiedades antimicrobianas.

5.1.4.4. Mejora de las propiedades inteligentes de los envases

Los NMs que proporcionan este tipo de propiedades informan a los usuarios sobre ciertas características del producto alimentario contenido. Algunos ejemplos son negro de carbón y los nanotubos de carbono, que pueden ser utilizados como biosensores en respuesta a la pérdida de producto alimentario, donde los metales en tamaño nano como el TiO_2 pueden ser utilizados en tintas sensibles al oxígeno para evitar falsificaciones. Asimismo, el uso de oro y platino se ha estudiado para la identificación de productos alimentarios utilizando una huella biológica combinada con un registro de las características de calidad en forma de código de barras. También se ha analizado el uso a escala laboratorio de nanocristales de SnO_2 como indicador colorimétrico del nivel de oxígeno y las nanopartículas de CaCO_3 se han utilizado como indicador de frescura en pescado.

Las nanopartículas de negro de carbón se utilizan con frecuencia en aplicaciones de mercado, tales como la Opalfilm, donde se utilizan las nanopartículas como biosensores que cambian de color en respuesta a deterioro del alimento. Los biosensores que detectan microorganismos, sustancias tóxicas y deterioro de alimentos y bebidas basados en nanotubos de carbono han sido estudiados por varios autores. El uso de los nanotubos de α -lactalbúmina ha sido también estudiado para enmascarar componentes del alimento tales como vitaminas o enzimas. También se utilizan para encapsular y proteger sustancias nutritivas o enmascarar sabores o aromas indeseables. Se destaca que el uso de nanotubos de carbono para aplicaciones en alimentos se ha ralentizado puesto que algunos estudios sugieren cierta citotoxicidad en células humanas, como mínimo en contacto con la piel. Como resultado de esta probabilidad de migración indeseada y la toxicidad potencial, su uso se ha de restringir a aplicaciones muy concretas.

5.1.4.5. Combinación de propiedades de los envases

Muchos NMs pueden tener varias funciones al mismo tiempo. Por ejemplo: TiO_2 y MgO pueden ser utilizados como agentes antimicrobianos (propiedad activa) y como bloqueantes o pantalla (propiedad funcional mejorada) contra los efectos debidos a la radiación UV. Las nanopartículas de CaCO_3 pueden mejorar las propiedades barrera y mecánicas, al mismo tiempo que ofrecen efecto secuestrador de oxígeno y propiedades antimicrobianas.

Los nanotubos de carbono simples o multicapa pueden también ofrecer propiedades mejoradas funcionales y activas. Así, por un lado mejoran algunas propiedades mecánicas (resistencia a la tensión o módulo de Young, resistencia al rasgado) y mejoran las propiedades barrera (como al vapor de agua hasta un 200% en el caso del PLA). En lo relativo a las propiedades activas se ha estudiado a escala laboratorio que muestran una actividad selectiva antibacteriana contra el *Escherichia coli* y puede ser utilizado para la liberación controlada de antimicrobianos. Sin embargo, se ha de tener en cuenta sus efectos en la seguridad para aplicaciones en alimentos.

Las nanopartículas de quitosano pueden tener también propiedades funcionales mejoradas y activas como agente antimicrobiano contra el *Staphylococcus aureus* y *Listeria monocytogenes* (Magnuson et al., 2011), así como también a hongos (Aider, 2010) junto con propiedades mecánicas y barrera mejoradas.

5.1.4.6. Aplicaciones actuales de mercado de los nanomateriales en envase y embalaje

Muchas de las aplicaciones de los nanomateriales están aún en su etapa más temprana. Las aplicaciones más comunes son las antimicrobianas (que ofrecen las nanopartículas de Ag o de ZnO), los recubrimientos (como las nanopartículas de SiO_2 , las arcillas y zeolitas de plata, las cuales están siendo utilizadas ampliamente en aplicaciones comerciales especialmente para recubrimientos de botellas de PET así como soluciones intermedias entre PA y PVOH en lo relativo a costes y comportamiento barrera). Asimismo, y a pesar de las reticencias con respecto a la seguridad alimentaria, las nanopartículas de carbono y nanotubos han sido las primeras aplicaciones en envases para alimentos.

Aunque sólo hay unas pocas aplicaciones en el mercado se debe considerar que la tendencia es que se llegue a unas ventas globales de nanopartículas de 7.30 billones de dólares en 2014. Aunque estos valores varían en función de la fuente consultada, claramente las nanopartículas y los nanomateriales con propiedades activas alcanzarán un 60% del total del mercado mientras que las nanopartículas inteligentes representarán sólo un 4% (Wesley et al., 2014).

Considerando las aplicaciones comerciales, los principales usos en envase para alimentos son para productos de bollería así como también para agua envasada y bebidas carbonatadas.

Asimismo, la localización geográfica juega un papel muy importante en el desarrollo comercial y su uso. Por ejemplo, mientras en Estados Unidos los envases activos están siendo aplicados para mejorar la vida útil, en Europa estas aplicaciones están ralentizadas debido a las restricciones legislativas y al escaso conocimiento sobre la aceptación de los consumidores, la eficacia de estos sistemas y el impacto económico y ambiental.

5.1.5. Conclusiones

El sector de alimentación y bebidas está en continua búsqueda y aplicación de nuevos materiales de envase (a un precio razonable) capaces de mejorar los actuales no sólo a nivel funcional, sino también que incorporen nuevas propiedades activas y/o inteligentes. Aunque en muchos casos los nanomateriales para su aplicación en envases de alimentos está en una etapa muy temprana de desarrollo, se trata de un nicho de mercado prometedor para futuras aplicaciones. Sin embargo, debido a la gran cantidad de investigaciones y desarrollos en marcha, la elección de la nanopartícula a aplicar es compleja por la abundante documentación que existe, si bien no siempre esta información es de rigor. En este trabajo se ha pretendido realizar una recopilación de todos los estudios en este ámbito hasta el momento así como las principales mejoras que cada uno de los nanomateriales identificados pueden aportar a los envases. Esto ayudará a realizar de forma sencilla una comparativa de lo existente, tanto para las empresas como también a los investigadores. Las principales conclusiones que se derivan de este trabajo son:

- Se ha aportado una panorámica que proporciona una visión de los nanomateriales disponibles así como las principales propiedades que éstos pueden aportar a los envases, principalmente en lo que concierne a las propiedades técnicas, activas e inteligentes, en las aplicaciones finales.
- Una nanopartícula puede contribuir de forma distinta a varias propiedades diferentes, aunque el método que se ha aplicado pondera de forma más positiva la versatilidad de la aplicación, en lugar del incremento de la propiedad aportada.
- Las principales propiedades que los nanomateriales pueden aportar a los envases son: propiedades barrera, actividad antimicrobiana, propiedades mecánicas y reducción de permeabilidad al vapor de agua. Por otro lado, también en algunos casos se dan otras propiedades menos comunes como: pantalla UV, secuestradores de oxígeno, biodegradabilidad, entre otras.
- En muchos casos no hay una identificación clara de la aplicación final como envase o incluso en el producto en el que se aplica. Únicamente las aplicaciones como films y barrera en botellas son las que se identifican de forma clara en la bibliografía consultada.
- Se ha realizado un ranking de los nanomateriales disponibles en función de las propiedades aportadas.

5.1.6. Referencias

Aider M. 2010. Chitosan application for active bio-based films production and potential in the food industry: Review. *LWT - Food Science and Technology*, 43, 837-842.

Alfadul S. M., Elneshwy, A. A. 2010. Use of nanotechnology in food processing, packaging and safety – review. *African Journal of Food, Agriculture, Nutrition and Development Online*, 10(6), 2719-2739.

Andersson C. 2008. New ways to enhance the functionality of paperboard by surface treatment – a review. *Packaging Technology and Science*, 21, 339-373.

Arreche R., Blanco M., Vázquez P. 2012. Use of new silica fillers as additives for polymers used in packaging of fruit. *Quimica Nova*, 35(10), 1907-1911.

- Avella M., Cosco S., Di Lorenzo M. L., Di Pace E., Errico M. E., Gentile, G. 2006. PP Based Nanocomposites Filled with Calcium Carbonate Nanoparticles: Structure/Properties Relationships. *Macromolecular Symposia*, 234, 156-162.
- Avella M., Bruno G., Errico M. E., Gentile G., Piciocchi N., Sorrentino A., Volpe M. G. 2007. Innovative packaging for minimally processed fruits. *Packaging Technology and Science*, 20, 325-335.
- Bradley E. L., Castle L., Chaudhry Q. 2011. Applications of nanomaterials in food packaging with a consideration of opportunities for developing countries. *Trends in Food Science & Technology* 22, 604-610.
- Bugatti V., Gorrasi G., Montanari F., Nocchetti M., Tammaro L., Vittoria V. 2011. Modified layered double hydroxides in polycaprolactone as a tunable delivery system: in vitro release of antimicrobial benzoate derivatives. *Applied Clay Science*, 52, 34-40.
- Bugatti V., Costantino U., Gorrasi G., Nocchetti M., Tammaro L., Vittoria V. 2010. Nano-hybrids incorporation into poly(ϵ -caprolactone) for multifunctional applications: Mechanical and barrier properties. *European Polymer Journal*, 46, 418-427.
- Cabedo L., Feijoo L., Villanueva P., Lagarón, J. M., Giménez E. 2006. Optimization of Biodegradable Nanocomposites Based on aPLA/PCL Blends for Food Packaging Applications. *Macromolecular Symposia*, 233, 191-197.
- Chaudhry Q., Castle L. 2011. Food applications of nanotechnologies: An overview of opportunities and challenges for developing countries. *Trends in Food Science & Technology*, 22, 595-603.
- Chaudry Q., Scotter M., Blackburn J., Bryony R., Boxall A., Castle, L., Aitken R., Watkins R. 2008. Applications and implications of nanotechnologies for the food sector. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 25(3), 241-258.
- Costantino U., Nocchetti M., Sisani M., Vivani R. 2009a. Recent progress in the synthesis and application of organically modified hydrotalcites. *Zeitschrift für Kristallographie*, 224, 273-281.

Costantino U., Bugatti V., Gorrasi G., Montanari, F., Nocchetti M., Tammaro L., Vittoria V. 2009b. New Polymeric Composites Based on Poly(ϵ -caprolactone) and Layered Double Hydroxides Containing Antimicrobial Species. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 1(3), 668-677.

Dallas P., Sharma V. K., Zboril R. 2011. Silver polymeric nanocomposites as advanced antimicrobial agents: Classification, synthetic paths, applications, and perspective. *Advances in Colloid and Interface Science*, 166, 119-135.

de Azeredo H. 2009. Nanocomposites for food packaging applications. *Food Research International*, 42, 1240-1253.

Duncan T. V. 2011. Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: barrier materials, antimicrobials and sensors. *Journal of Colloid and Interface Science*, 363, 1-24.

Dutta P. K., Tripathi S., Mehrotra G. K., Dutta J. 2009. Perspectives for chitosan based antimicrobial films in food applications. *Food Chemistry*, 114, 1173-1182.

EcoSphere Biolatex Binders, 2013. Recuperado el 15 de abril de: <http://www.ecosynthetix.com/biolatex-technology/ecospherer/default.aspx>.

Emamifar A., Kadivar M., Shahedi M., Soleimani-Zad S. 2011. Effect of nanocomposite packaging containing Ag and ZnO on inactivation of *Lactobacillus plantarum* in orange juice. *Food Control*, 22(3-4), 408-413.

Han W., Yu Y. J., Li N. T., Wang L. B. 2011. Application and safety assessment for nano-composite materials in food packaging. *Chinese Science Bulletin*, 56(12), 1216-1225.

Kenawy E-L., Worley S. D., Broughton R. 2007. The Chemistry and Applications of Antimicrobial Polymers: A State-of-the-Art Review. *Biomacromolecules*, 8(5), 1359-1384.

Koga S. 2000. Gas-barrier and moisture resistant paper laminate. Japanese Kokai Tokkyo Koho 99-110576, 7.

Le Corre D., Bras J., Dufresne A. 2010. Starch Nanoparticles: A Review. *Biomacromolecules*, 11, 1139-1153.

- Li X. H., Tjong S. C., Meng Y. Z., Zhu Q. 2003. Fabrication and properties of poly(propylene carbonate)/calcium carbonate composites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 41, 1806-1813.
- Li H., Li F., Wang L., Sheng J., Xin Z., Zhao L., Xiao H., Zheng Y., Hu Q. 2009. Effect of nano-packing on preservation quality of Chinese jujube (*Ziziphus jujuba* Mill. var. *inermis* (Bunge) Rehd). *Food Chemistry*, 114, 547-552.
- Longano D., Ditaranto N., Cioffi N., Di Niso F., Sibillano T., Ancona A., Conte A., Del Nobile M. A., Sabbatini L., Torsi L. 2012. Analytical characterization of laser-generated copper nanoparticles for antibacterial composite food packaging. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 403, 1179-1186.
- Magnuson B. A., Jonaitis T. S., Card J. W. 2011. A Brief Review of the Occurrence, Use, and Safety of Food-Related Nanomaterials. *Journal of Food Science*, 76, R126-R133.
- Mahalik N. P., Nambiar A. N. 2010. Trends in food packaging and manufacturing systems and technology. *Trends in Food Science & Technology*, 21, 117-128.
- Mills, A., Hazafy, D. 2009. Nanocrystalline SnO₂-based, UVB-activated, colourimetric oxygen indicator. *Sensors and Actuators B* 136, 344-349.
- Neethirajan S., Jayas D. S. 2011. Nanotechnology for the Food and Bioprocessing Industries. *Food and Bioprocess Technology*, 4, 39-47
- Ozkoc G., Kemaloglu S. 2009. Morphology, biodegradability, mechanical, and thermal properties of nanocomposite films based on PLA and plasticized PLA. *Journal of Applied Polymer Science*, 114, 2481-2487.
- Rhim J. W., Hong S. I., Ha C. S. 2009. Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films. *LWT - Food Science and Technology*, 42(2), 612-617.
- Rhim J. W., Perry K. W. 2007. Natural Biopolymer-Based Nanocomposite Films for Packaging Applications. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 47(4), 411-433.
- Sánchez-García M. D., López-Rubio A., Lagaron J. M. 2010. Natural micro and nanobiocomposites with enhanced barrier properties and

novel functionalities for food biopackaging applications. *Trends in Food Science & Technology*, 21(11), 528-536

Sekhon B. S. 2010. Food nanotechnology – an overview. *Nanotechnology, Science and Applications*, 3, 1-15.

Silvestre C., Duraccio D., Cimmino S. 2011. Food packaging based on polymer nanomaterials. *Progress in Polymer Science*, 36, 1766-1782.

Sinha Ray, S., Okamoto K., Maiti P., Okamoto M. 2002. New Poly(butylene succinate)/Layered Silicate Nanocomposites.1: Preparation and Mechanical Properties. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2(2) 1-6.

Sorrentino A., Gorrasi G., Vittoria V. 2007. Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications. *Trends in Food Science & Technology*, 18, 84-95.

Sozer N., Kokini J. L. 2009. Nanotechnology and its applications in the food sector. *Trends in Biotechnology*, 27(2), 82-89.

Srinivas P. R., Philbert M., Vu T.Q., Huang Q., Kokini J. L., Saos E., Chen H., Peterson C. M., Friedl K. E., McDade-Ngutter C., Hubbard V., Starke-Reed P., Miller N., Betz J. M., Dwyer J., Milner J., Ross S. A. 2009. Nanotechnology Research: Applications in Nutritional Sciences. *The Journal of Nutrition Symposium—Nanotechnology Research: Applications in Nutritional Sciences*, 140 (1), 119-124.

Tarver T. Food Nanotechnology. *Food Technology Magazine*, November 2006. Recuperado el 10 de octubre de: http://www.ift.org/Knowledge-Center/Read-IFT-Publications/Science-Reports/Scientific-Status-Summaries/Editorial/~//media/Knowledge%20Center/Science%20Reports/Scientific%20Status%20Summaries/Editorial/editorial_1106_functionalmaterialinfood.pdf.

Valdés M. G., Valdés A. C., García J.A., Díaz-García M. E. 2009. Analytical nanotechnology for food analysis. *Microchimica Acta*, 166, 1-19.

Wesley J., Raja P., Allwynsundar R., Tiroutchelvamae D. 2014. Review on-Nanotechnology Applications in Food Packaging and Safety. *International Journal of Engineering Research*, 11 (3), 645-651.

Xiao-e L., Green A. N. M., Haque S. A., Mills, A., Durrant J. R. 2004. Light-driven oxygen scavenging by titania/polymer nanocomposite films. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 162, 253-259.

Zhijiang C., Guang Y. 2011. Optical nanocomposites prepared by incorporating bacterial cellulose nanofibrils into poly(3-hydroxybutyrate) *Materials Letters*, 65, 182-184.

5.2. EVALUACIÓN DE LA RECICLABILIDAD DE ENVASES DE PLÁSTICO CON NANOREFUERZOS. ARTÍCULO 2

5.2. EVALUACIÓN DE LA RECICLABILIDAD DE ENVASES DE PLÁSTICO CON NANOREFUERZOS. ARTÍCULO 2

5.2.1. Introducción

Entre 2008 y 2015 se espera un aumento en la generación de residuos plásticos de 5,7 millones de toneladas (23%) debido, principalmente, a un aumento del 24% en el sector del envase y embalaje, lo que es parte de una tendencia ininterrumpida de aumento de los residuos plásticos generados en Europa (European Commission, 2013). El uso de materiales más ligeros podría, al menos en cierta medida, resolver el problema de los residuos generados. Lamentablemente, hasta ahora la reducción de la cantidad de plástico en los envases y embalajes está limitada debido a las débiles propiedades mecánicas, así como a la escasa propiedad barrera mostrada por la mayor parte de los plásticos más utilizados. La adición de nanorrefuerzos es prometedora para la mejora de las propiedades de los polímeros convencionales. Una mejora en el rendimiento general de los polímeros los haría más competitivos, además de añadir ventajas ambientales como son la reducción de los residuos generados y la disminución de las emisiones de CO₂ entre otros (Monteiro et al., 2011). En el caso de las nanoarcillas, se han aportado datos sobre mejoras en la estabilidad térmica, de la resistencia al fuego y de las propiedades mecánicas de varios polímeros como se mostró en el trabajo anterior. Algunas de estas mejoras se han desarrollado en el polietileno, polipropileno, Nylon 6 y poliácido láctico (Silvestre et al., 2011; Duncan, 2011; Lagarón y López-Rubio, 2011; Sinha Ray y Okamoto, 2003; Baniassadi et al., 2011; Hanemann y Vinga Szabó, 2010; Akbari et al., 2007; Wang et al., 2006). También se han reportado interesantes propiedades antimicrobianas cuando se utilizan nanopartículas de plata en los alimentos y envases de bebidas (PE, PP) (Silvestre et al., 2011; Tankhiwale y Bajpai, 2012; Duncan, 2011), así como la incorporación de nano-dióxido de titanio (TiO₂) en polietiléntereftalato de etileno o poliácido láctico proporcionando no sólo propiedades antimicrobianas, sino también una protección ultravioleta (UV) y una mayor resistencia (Silvestre et al., 2011; Duncan, 2011; Hanemann y Vinga Szabó, 2010). Además, las pruebas experimentales han confirmado que la aplicación de nanocargas puede ser una técnica eficaz para la mejora de las propiedades morfológicas, mecánicas, reológicas y térmicas de los polímeros reciclados, materiales

compuestos y mezclas (Zare, 2013). Por otra parte, las nanopartículas se utilizan en el área de envasado inteligente como componentes para la fabricación de tintas inteligentes (tintas conductoras), etiquetas activas, fuentes de alimentación desechables o cualquier otro dispositivo de identificación y lucha contra la falsificación de producto. Por último, pero no menos importante, y desde una perspectiva más general, el uso de nanocompuestos en envases y embalajes puede contribuir a la reducción de las necesidades energéticas para su producción, transporte y almacenamiento y a la reducción del volumen de residuos que se depositen en vertederos (Silvestre et al., 2011).

Como resultado de las ventajas que supone el uso de nanomateriales, se espera que los envases se conviertan en su principal aplicación. El sólido crecimiento de la demanda de envases de plástico rígidos y flexibles basado en materiales poliméricos, especialmente en sectores como bebidas, cosméticos, artículos de aseo y de uso doméstico y cuidado personal (Smithers Pira, 2012) refuerza la conclusión de que la cantidad de nanocompuestos puestos en el mercado se espera que aumente sustancialmente en los próximos años y, en consecuencia, la cantidad de residuos de nanocompuestos también aumentará.

Además, como ya se indicó en el capítulo de marco de referencia, las Directivas vinculadas a los residuos, y específicamente las relativas a envases y residuos de envase (DC94/62/CE y DC 2004/12/CE), tienen como principal objetivo reducir el impacto ambiental asociado a los residuos de envase generados en la Unión Europea. Con este objetivo, se estableció una jerarquía en las estrategias de gestión de residuos. Dentro de este marco, estas directivas establecen también el aumento de los porcentajes de reciclado de los residuos domésticos. En concreto, se establece que el 70% de los residuos de papel, metal, plástico y vidrio generados en el sector doméstico, tiene que estar preparado para la reutilización, el reciclado y la valorización en 2015.

En el caso de los nanocompuestos aplicados a envase y embalaje, la prevención está más relacionada con las prácticas de fabricación de las empresas, independientemente de los materiales que utilizan y su reutilización sólo es posible en determinadas circunstancias (por ejemplo, en operaciones de ciclo cerrado). Por lo tanto, la prioridad, desde el punto de vista de la gestión de residuos, es garantizar su reciclabilidad cuando se convierten en residuos y, de entre las distintas

opciones, el reciclado mecánico es la mejor opción de tratamiento para los residuos plásticos post-consumo (Luijsterburg y Goossens, 2013). Sin embargo, los materiales y especialmente los plásticos reforzados con nanopartículas podrían causar problemas en los procesos actuales de reciclado, considerando que el volumen de producción de estos materiales innovadores será cada vez mayor. Es necesario, por tanto, evaluar si la presencia de una cierta cantidad de nanomateriales en los flujos finales de materiales reciclados podría en cierta medida afectar al proceso de reciclaje o a las propiedades de los materiales reciclados finales.

Diversos estudios han demostrado que el reciclado mecánico de los composites de materiales plásticos, y el de los envases, es posible (Cornier-Ríos et al., 2007; Kers et al., 2006; Teodorescu et al., 2008). Sin embargo, hay que tener en cuenta que existen algunos estudios sobre el reciclado de composites plásticos (Augier et al., 2007; Petchwattana et al., 2012; Russo et al., 2007) que demuestran que después de una cierta cantidad de ciclos de procesamiento de los materiales plásticos, se ve afectada la distribución del peso molecular en la matriz polimérica (se hace más corto y más estrecho). Esto afecta a la viscosidad y las propiedades mecánicas del material.

Sin embargo, la información sobre la reciclabilidad de nanocompuestos todavía es escasa debido a que hasta ahora sólo se han llevado a cabo estudios en algunos materiales específicos. Por ejemplo, se han estudiado las propiedades del PLA reforzado con cáscaras de arroz, después de varios ciclos de procesamiento y se concluyó que no puede ser reciclado y utilizado para la producción de nuevos materiales ecológicos con unas propiedades térmicas y mecánicas aceptables (Srebrenkonska y Bogova Gaeva, 2011). Por otro lado, se han evaluado los efectos de los ciclos de reprocesamiento de polipropileno reforzado con cloisite 15A y se concluyó que la reciclabilidad de este material es compleja, ya que afecta fuertemente al rendimiento de los nanocompuestos en términos de estructura y por lo tanto en las propiedades mecánicas (Touati et al., 2011). Por tanto, parece que no pueden extraerse conclusiones concretas acerca de la reciclabilidad de los nanocomposites y, en concreto, de los materiales de envase y embalaje reforzados con nanorefuerzos. Se necesitan más estudios para obtener una visión más integral y adaptar las tecnologías de reciclaje existentes al aumento gradual de la producción

de materiales de envase y embalaje con nanorefuerzos. Por otro lado, se tiene que evaluar la calidad final de los plásticos reciclados que incorporan nanomateriales a fin de conocer las posibles aplicaciones.

El objetivo de este estudio es evaluar las principales propiedades de los materiales reciclados finales, así como las posibles limitaciones de reciclabilidad existentes en los sistemas de reciclado convencionales causadas por los materiales de envase y embalaje que incorporan nanopartículas. Los resultados podrían servir de base para la adaptación de las tecnologías a su creciente producción y uso.

Para este trabajo, se han seleccionado películas de PE, PP y PET nano-reforzados, ya que son los materiales de envase y embalaje de plástico más representativos (American Chemistry Council, 2014) en el sector de la alimentación (el mayor mercado para los envases y embalajes). Por otro lado, y tal y como se describió en profundidad en el trabajo anterior, los polímeros que incorporan nanopartículas de arcilla están entre los primeros nanomateriales poliméricos aparecidos en el mercado para las propiedades mecánicas y barrera. Teniendo todo esto en cuenta, han sido elegidas cuatro nanopartículas: silicatos laminares modificados con hexadeciltrimetil amonio bromuro (en adelante nanoarcilla), CaCO_3 , Ag y ZnO.

En este trabajo, se ha comparado el proceso de extrusión de diferentes películas de plástico nano-reforzados que contienen distintas concentraciones de nanomateriales con reciclado convencional de las películas de film de envase y embalaje sin nanomateriales recicladas habitualmente. Las condiciones de procesado, así como propiedades de los materiales finales, han sido monitorizadas y analizadas para identificar posibles cambios en parámetros como cambio de color, turbidez, olores, humos de degradación, pegajosidad, apariencia visual, calidad del material y propiedades mecánicas.

5.2.2. Materiales y métodos

5.2.2.1. Diseño del procedimiento para evaluar el reciclado

La evaluación de las potenciales restricciones al reciclado y en relación a la calidad del material final obtenido por el reciclado de materiales de envase que contienen nanomateriales, se llevó a cabo reciclando mediante procesos de extrusión con films plásticos convencionales en

comparación con el mismo proceso pero utilizando materiales con nanorefuerzo. En este trabajo solo se consideró un ciclo de reciclado.

La evaluación se centró en PP, PE y PET en film monocapa, utilizados en el sector de la alimentación, y se reforzaron con cuatro nanopartículas aditivadas al 4% en peso: ZnO, Ag, nanoarcilla y CaCO₃. Este porcentaje de aditivación fue seleccionado por ser el más comúnmente utilizado en envase (Paul y Robeson, 2008; Deshmane et al., 2007). Las seis combinaciones específicas de film polimérico y nanomaterial que se procesaron fueron: PE + CaCO₃, PE + nanoarcilla, PP + Ag, PET + ZnO, PET + Ag y PET + nanoarcilla.

En el caso del PET, se utilizó como referencia para definir el procedimiento de evaluación la guía publicada por PETCORE (Petcore Guide, 2013). En esta guía se define al detalle un procedimiento que permite determinar la influencia de los aditivos (nanopartículas en este caso) que se incorporan a un plástico, y específicamente PET, en la etapa de reciclado. El método desarrollado para las pruebas de reciclado y que supone una aportación de este trabajo, se ilustra en la Figura 10.

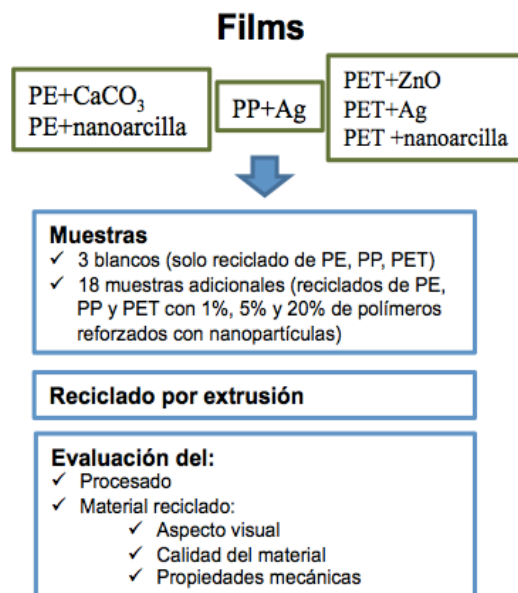


Figura 10. Método utilizado para la evaluación de la reciclabilidad

5.2.2.2. Preparación de los films que contienen nanomateriales

Los seis films monocapa fueron procesados mediante extrusión. El equipo de extrusión utilizado fue el DSE 20/40D de Brabender, Plastograph GmbH driver (Figura 11.1). Esta extrusora es de doble husillo con un rango de trabajo de temperaturas de 25 a 350 °C y una velocidad de procesamiento de 0.5 a 20 kg/h de material. Para la incorporación de los NMs en estado sólido, se utilizó un puerto paralelo de la extrusora, preparada con un dispensador de sólidos calibrado gravimétricamente para cada nanopartícula. Dicha extrusora está equipada con un cabezal plano para la producción de lámina pudiéndose obtener una lámina de 10 micras. Para obtener láminas de estos espesores y anchura de 7-8 cm se optimizaron varios parámetros para cada film; el perfil de temperatura de la extrusora, la velocidad del husillo, velocidad de alimentación del polímero, espesor de la cabeza a la salida de la extrusora y la temperatura del flujo de entrada de las nanopartículas desde el puerto de alimentación lateral.

De forma previa al proceso de extrusión, las mezclas fueron trituradas hasta un tamaño de partícula de 5 mm (Molino Retsch SM 2000) (Figura 12.1). Además, el PET se secó (estufa Wittmann Drymax E30) (Figura 12.2) para asegurar la procesabilidad y evitar la degradación del polímero en la extrusora (170°C durante 4 horas).

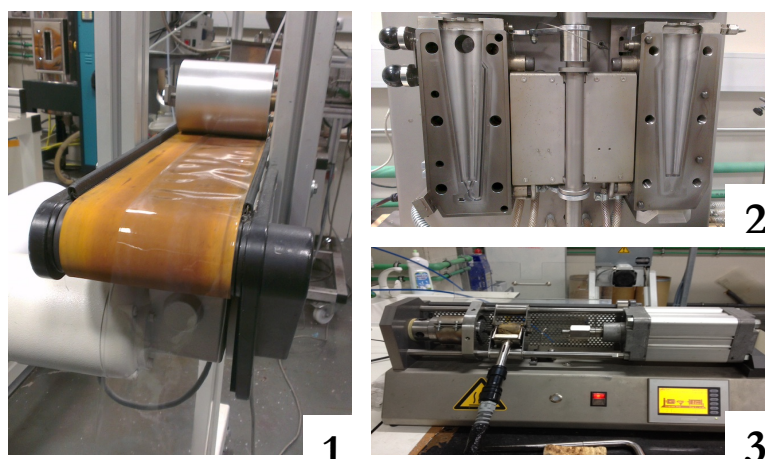


Figura 11. 1) Extrusora de doble husillo co-rotante Brabender, 2) extrusora doble husillo de sobremesa y 3) microinyectora utilizadas para el procesado de las muestras

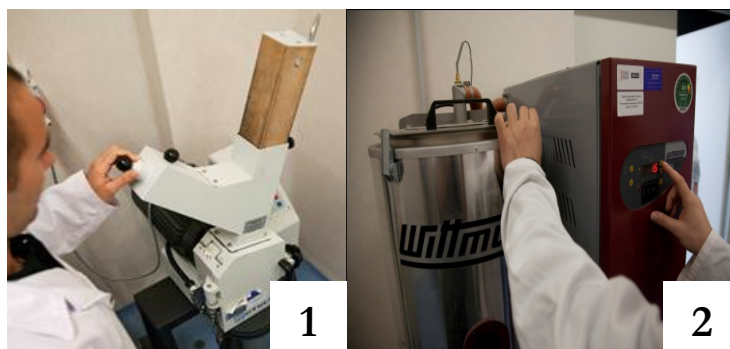


Figura 12. 1) Molino Retsch SM 2000, 2) estufa Wittmann Drymax E30

5.2.2.3 Reciclado de los films que contienen nanomateriales

El procesado de los materiales convencionales PE, PP y PET en forma de films para envase se llevó a cabo con porcentajes crecientes de nanorefuerzos para cada uno de los nanomateriales identificados. Para simular las condiciones reales de reciclado, se partió de materiales reciclados comerciales de cada uno de ellos.

En condiciones de reciclado reales, los materiales de envase, y en concreto el PET, que contienen aditivos (en este caso nanopartículas), no superan concentraciones del 7% (Guía PETCORE). Sin embargo, en condiciones experimentales se pueden llegar a utilizar hasta en un 20%. Esto permite evaluar las posibles fluctuaciones derivadas de cambios en la concentración y los efectos acumulativos. Además, la guía también propone llevar a cabo pruebas con concentraciones inferiores (desde 0% a 20%) para identificar los efectos en el reciclado provocados por un incremento de los porcentajes de aditivos. En la preparación de las mezclas de los films convencionales reciclados, se seleccionaron cuatro concentraciones diferentes de nanomateriales para aditivar (0% o blanco, 1%, 5% y 20%). Por tanto, el total de muestras procesadas fueron 21. Los porcentajes de films plásticos reciclados y films nanoreforzados para las muestras procesadas se especifican en la Tabla 9, que supone una nueva aportación de esta tesis al conocimiento actual.

Las muestras de PE y PP se procesaron en una extrusora de doble husillo de sobremesa (mezclador discontinuo de la marca DSM Xplore con un volumen de 15 cc de cámara)(Figura 10.2).

Tabla 9. Composición de las mezclas de polímeros para cada una de las muestras recicladas

	Muestras	Pellets reciclados convencionales	Films nanoreforzados	Nanomaterial en la mezcla
Muestras de PE reciclado	S1-Blanco	100% PE	-	-
	S2	99% PE	1% PE + nanoarcilla	0.04 % nanoarcilla
	S3	95% PE	5% PE + nanoarcilla	0.2 % nanoarcilla
	S4	80% PE	20% PE + nanoarcilla	0.8 % nanoarcilla
	S5	99% PE	1% PE + CaCO ₃	0.04 % CaCO ₃
	S6	95% PE	5% PE + CaCO ₃	0.2 % CaCO ₃
	S7	80% PE	20% PE + CaCO ₃	0.8 % CaCO ₃
Muestras de PP reciclado	S8-Blanco	100% PP	-	-
	S9	99% PP	1% PP + Ag	0.04 % Ag
	S10	95% PP	5% PP + Ag	0.2 % Ag
	S11	80% PP	20% PP + Ag	0.8 % Ag
Muestras de PET reciclado	S12-Blanco	100% PET	-	-
	S13	99% PET	1% PET + ZnO	0.04 % ZnO
	S14	95% PET	5% PET + ZnO	0.2 % ZnO
	S15	80% PET	20% PET + ZnO	0.8 % ZnO
	S16	99% PET	1% PET + Ag	0.04 % Ag
	S17	95% PET	5% PET + Ag	0.2 % Ag
	S18	80% PET	20% PET + Ag	0.8 % Ag
	S19	99% PET	1% PET + nanoarcilla	0.04 % nanoarcilla
	S20	95% PET	5% PET + nanoarcilla	0.2 % nanoarcilla
S21	80% PET	20% PET + nanoarcilla	0.8 % nanoarcilla	

Posteriormente fueron inyectadas probetas empleando una máquina de microinyección de 4 cc de capacidad (Figura 10.3). Dichas probetas se emplearon para la evaluación de las propiedades mecánicas.

En total se obtuvieron 6 muestras de forma de hueso de PE y 6 de PP para llevar a cabo los ensayos. Además se prepararon para cada una de las muestras tres lotes de inyección (1,2,3) de dos formas de hueso (a,b). En la Figura 13 se muestran algunas de ellas en forma de hueso y film.

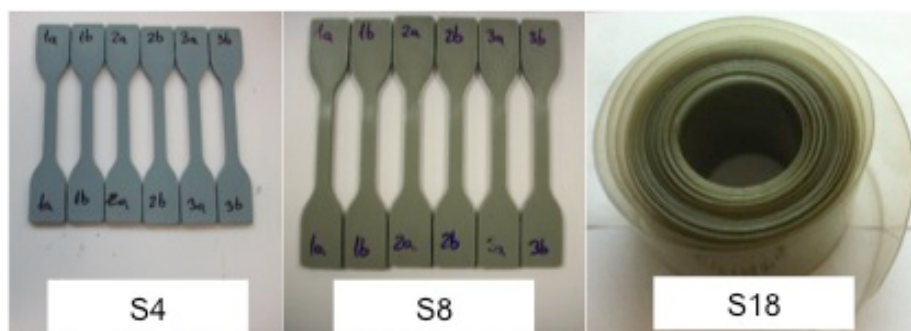


Figura 13. Muestras recicladas que incorporan nanomateriales

5.2.2.4. Características del material reciclado obtenido

Para cada una de las muestras se registraron las condiciones de procesamiento. Los parámetros evaluados relativos a la calidad del material obtenido fueron: diferencias de color, turbidez, olores, humo de degradación, pegajosidad, imperfecciones (degradaciones, infundidos), aspecto visual, calidad del material y propiedades mecánicas.

El material reciclado obtenido de los 21 procesados por extrusión, se evaluó en base al aspecto visual, calidad del material y propiedades mecánicas.

Aspecto visual

Los indicadores de aspecto visual se analizaron en las muestras de film reciclado y en las tipo hueso. Específicamente los parámetros que se midieron fueron: diferencias de color (Espectrofotómetro CM-2600 Konica-Minolta en modo reflectancia) y los puntos negros así como irregularidades de la superficie mediante inspección visual. Las diferencias de color (DE^*) se calcularon comparando las muestras blanco (S1, S8 y S12) con muestras del mismo polímero utilizando la fórmula siguiente (ISO 11664-4:2008/CIE S 014-4/E:2007):

$$DE^* = (DL^*2 + Da^*2 + Db^*2)^{0,5} \quad (5)$$

donde:

L: luminosidad

a*, b*: coordenadas cromáticas

Evaluación de la calidad del material obtenido

Las muestras tipo hueso del reciclado de PE y PP y los films de PET reciclado se sometieron a los ensayos especificados en la guía de PETCORE, así como a otras adicionales que se llevan a cabo de forma habitual por parte de las empresas fabricantes y que se indican en las fichas técnicas de los plásticos reciclados. En concreto, los parámetros que se evaluaron fueron: densidad de la mezcla e índice de densidad de flujo de mezcla, brillo e índice de amarilleamiento y la viscosidad intrínseca, así como el índice de flujo de mezcla.

En relación a la densidad de la mezcla e índice de densidad de flujo de mezcla, se utilizó el método definido en la ASTM D1238:2013. Medidor de mezcla MI-3 Göttfert; condiciones ensayo 2.16 kg/190 °C para PE y 2.16 kg/230 °C para PP

Con respecto al brillo (ISO 2470-1:2009) e índice de amarilleamiento (ASTM E313-73 (R:1979)), se analizaron utilizando un espectrofotómetro en modo reflectancia (CM-2600 Konica-Minolta; condiciones de ensayo iluminante C, observador 2 °)

Para el caso de la viscosidad intrínseca (IV) de los films de PET, se calculó con el índice de flujo de mezcla mediante la calibración interna de la curva del equipo utilizado empleando las siguientes ecuaciones:

$$IV = 0.0203 + 7.2173 \cdot IV_{rheo} \quad (6)$$

$$IV_{rheo} = e^{(2.30259/5 (\log (1/MFI) \cdot [(2953/K)] + 1.9508))}$$

donde:

IV: viscosidad intrínseca correlacionada

IV_{rheo}: IV valor calculado del valor de MFI (Índice de fluidez de la mezcla)

K: Temperatura del ensayo °K

MFI: Valor del índice de flujo de mezcla

Evaluación de las propiedades mecánicas

Para llevar a cabo una comparación de las mezclas procesadas se evaluaron las propiedades mecánicas del PE y del PP de las muestras tipo hueso y las muestras tipo film de PET obtenidas. Los parámetros que se evaluaron fueron: módulo de tensión o módulo de Young, elongación a la rotura, resistencia a la tensión y resistencia al rasgado (ISO 527-2:2012; Equipo universal M350-20CT –Figura 14).

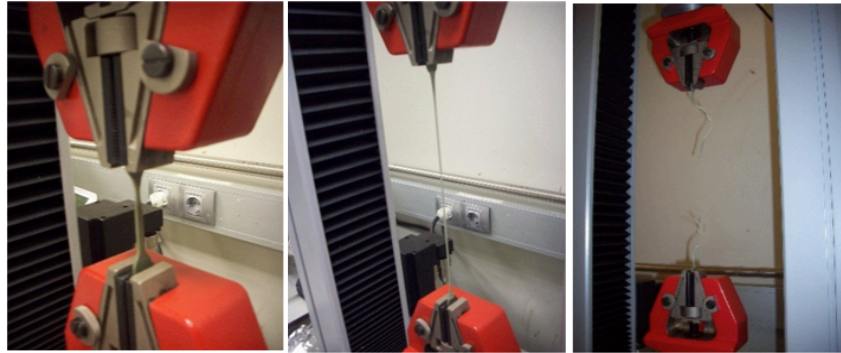


Figura 14. Equipo universal de ensayo utilizado para las propiedades mecánicas e ilustración del ensayo de elongación a la rotura

5.2.3. Resultados

5.2.3.1. Resultados del procesado

Se realizaron varios procesados de los polímeros que contenían concentraciones diferentes de material reciclado para evaluar la influencia en el proceso de reciclado y la calidad del material final de la aditivación de las nanopartículas. Las distintas combinaciones utilizadas se mostraron en detalle en la Tabla 9 y los resultados se incluyen en la Tabla 10.

Tabla 10. Variaciones observadas en las condiciones de procesado

		Decoloración	Turbidez	Olores	Humo de degradación	Pegajosidad	Imperfecciones
PE reciclado	S1- Blanco	X	X	X	X	X	X
	S2	X	X	X	X	X	X
	S3	X	X	X	X	X	X
	S4	X	X	X	X	X	X
	S5	X	X	X	X	X	X
	S6	X	X	X	X	X	X
	S7	X	X	X	X	X	X
PP reciclado	S8- Blanco	X	X	X	X	X	X
	S9	X	X	X	X	X	X
	S10	X	X	X	X	X	X
	S11	X	X	X	X	X	X
PET reciclado	S12- Blanco	X	X	X	X	X	X
	S13	X	X	X	X	X	X
	S14	X	X	X	X	X	X
	S15	X	X	X	X	X	X
	S16	X	X	X	X	X	✓
	S17	X	X	X	X	X	✓
	S18	X	X	X	X	X	✓
	S19	X	X	✓	✓	X	X
	S20	X	X	✓	✓	X	X
	S21	X	X	✓	✓	X	X

X: no se aprecian grandes desviaciones de las características con respecto al blanco

✓: se aprecia cierta desviación de las características con respecto al blanco

5.2.3.2. Resultados de los parámetros analizados con respecto al aspecto visual

En relación a los films realizados a partir de los polímeros reciclados con concentraciones crecientes de cada uno de los nanomateriales, se muestra a continuación una imagen para los casos analizados: PET reciclado (blanco) con nanopartículas de plata en concentraciones de 1-5-20% (Figura 15), PET reciclado con nanoplata, nanopartículas de carbonato cálcico (nanoCaCO_3) y nanoarcilla al 5% (Figura 16), PP reciclado con nanoplata al 1% y al % (Figura 17) y PE Reciclado con nanoCaCO_3 al 1%, 5% y 20% (Figura 18).

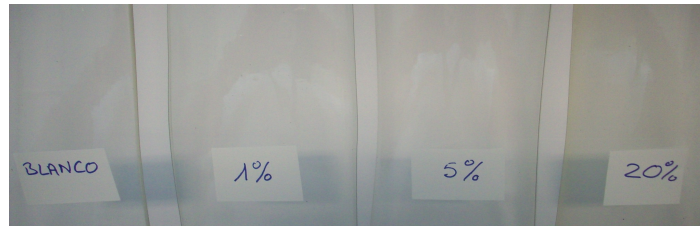


Figura 15. Aspecto visual de las muestras con combinaciones de PET reciclado con nanoplasta al 1%, 5%, 20%

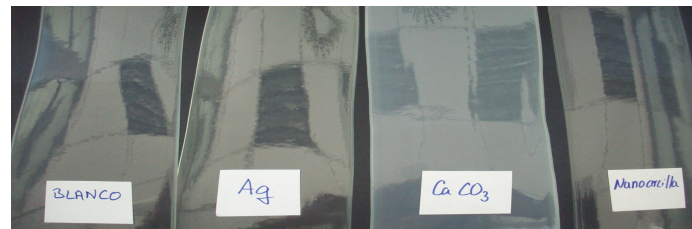


Figura 16. Aspecto visual de las muestras con combinaciones de PET reciclado con nanoplasta, nanoCaCO₃ y nanoarcilla al 5%

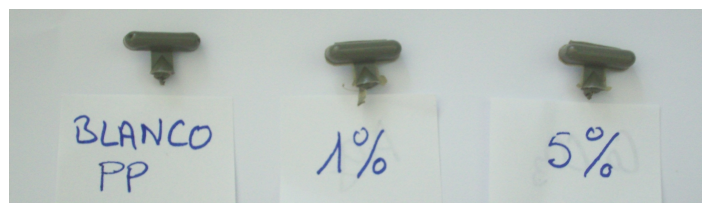


Figura 17. Aspecto visual de las muestras de PP reciclado con nanoplasta al 1% y 5%



Figura 18. Aspecto visual de las muestras de PE reciclado con nanoCaCO₃ al 1%, 5% y 20%

Las diferencias de color se muestran en la Figura 19. Para su interpretación se ha de conocer que desviaciones superiores a 0,3 unidades son perceptibles por el ojo humano y, por tanto, se observarán diferencias.

En general, todas las muestras recicladas obtenidas superan este valor y por tanto son perceptibles, si bien, esta percepción sobre la variación de color con respecto las muestras de referencia es escasa en el caso de las mezclas con PE y con PP en su mayoría. En el caso de las muestras con PET, y en concreto las S15-S21, superan las tres unidades ampliamente lo cual sí que permite concluir que en estos casos la nanoarcilla presente así como la plata en combinación con el PET tienen una mayor influencia en la desviación de color que en los otros dos polímeros analizados.

Con respecto a la presencia de puntos negros y de irregularidades superficiales, cuyos resultados se muestran la Tabla 11, no se observan en ninguna de las muestras analizadas.

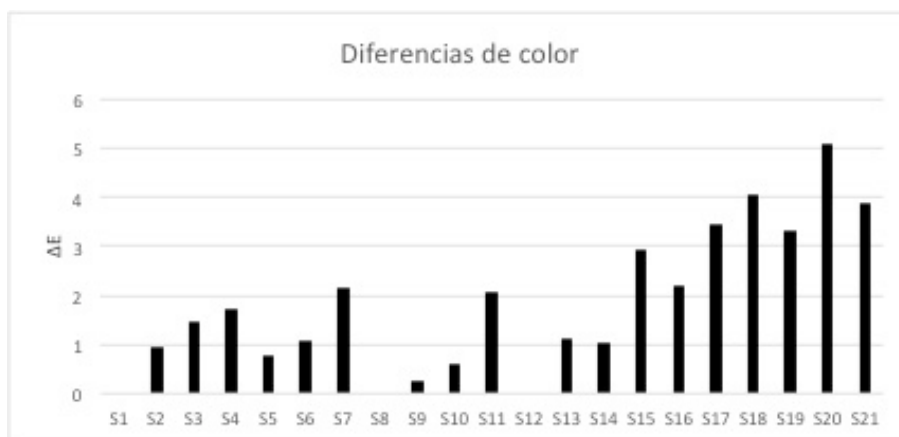


Figura 19. Diferencias de color de las muestras analizadas

Tabla 11. Aspecto visual de los materiales reciclados: presencia de puntos negros e irregularidad de la superficie

		Puntos negros	Irregularidades superficiales
Muestras de PE reciclado	S1-Blanco	NO	NO
	S2	NO	NO
	S3	NO	NO
	S4	NO	NO
	S5	NO	NO
	S6	NO	NO
	S7	NO	NO
Muestras de PP reciclado	S8-Blanco	NO	NO
	S9	NO	NO
	S10	NO	NO
	S11	NO	NO
Muestras de PET reciclado	S12-Blanco	NO	NO
	S13	NO	NO
	S14	NO	NO
	S15	NO	NO
	S16	NO	NO
	S17	NO	NO
	S18	NO	NO
	S19	NO	NO
	S20	NO	NO
	S21	NO	NO

5.2.3.3. Resultados de los parámetros analizados con respecto a la calidad del material

Los resultados de la calidad del material reciclado se muestran en la Figura 20.

En el procesado, la densidad de la mezcla permite conocer la densidad del material final e influye en las propiedades de la aplicación pretendida del producto reciclado. Se observa que las muestras con nanopartículas no presentan cambios en la densidad derivados de su presencia, ni tampoco se observan diferencias procedentes de la naturaleza de estas nanopartículas, puesto que los valores son idénticos para el caso de las nanopartículas de plata, nanoarcillas y óxido de cinc. La densidad de la mezcla resultante de los nanocomposites es la misma que la densidad de la mezcla del polímero de referencia de que se trate.

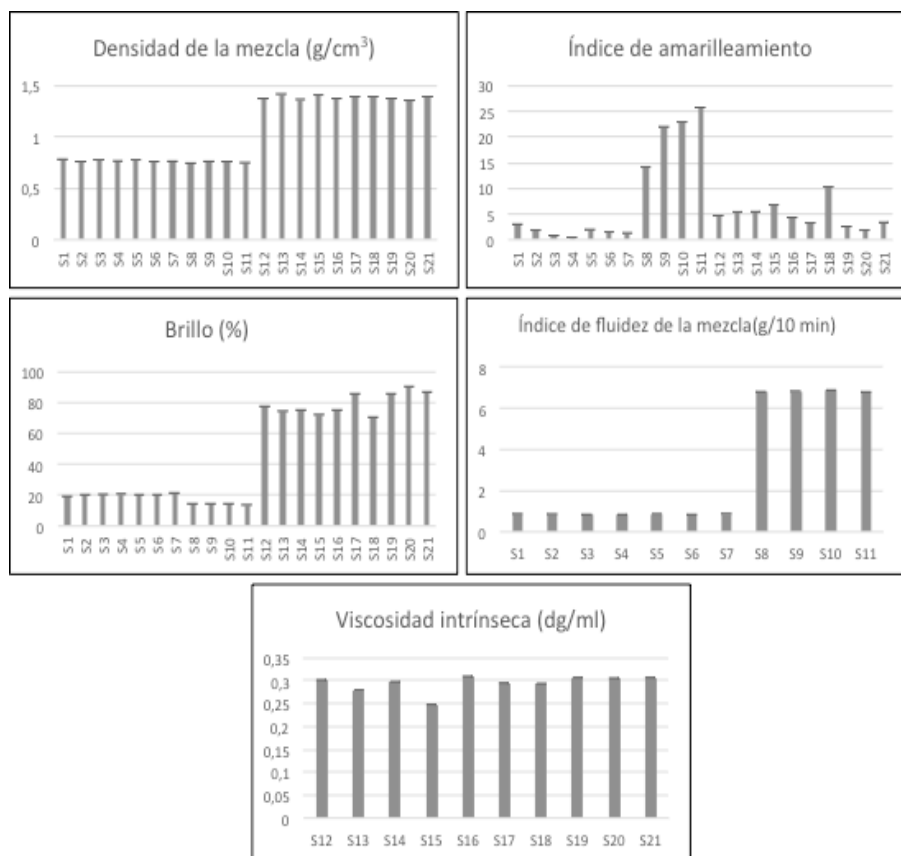


Figura 20. Resultados de los parámetros de calidad de las muestras

En cuanto al índice de amarilleamiento se producen distintos efectos contrarios debidos a la presencia de nanopartículas. En el caso del PE (S1-S7) la presencia de la nanoarcilla en mayores porcentajes hace reducir este índice. Sin embargo, en el caso del PP, el efecto que produce la aditivación de nanopartículas de plata es contrario, incrementándose considerablemente el índice de amarilleamiento a medida que aumenta esta concentración. En el PET no hay un efecto muy claro pero sí se destaca este efecto en el caso de la plata en concentraciones elevadas.

Los resultados para el brillo, la presencia de nanopartículas en el PE y el PP no provoca variaciones significativas con respecto a los materiales poliméricos de referencia. No obstante, en el caso de las muestras con

PET sí se observan ligeras diferencias con respecto a la referencia, y sobre todo en el caso de la plata, donde se reduce el brillo.

El índice de fluidez de la mezcla y la viscosidad intrínseca son parámetros de relevancia en el procesado posterior de estos materiales para la obtención de nuevas aplicaciones. Destacar que, para ambas características, la aditivación de nanopartículas de plata, nanoarcillas y óxido de cinc no se ven afectadas excepto en la máxima concentración de nanopartículas de óxido de zinc en el PET, aunque esta variación no es relevante ni probablemente influya negativamente en su procesabilidad.

5.2.3.4. Resultados de los parámetros analizados con respecto a las propiedades mecánicas

Los resultados de las propiedades mecánicas se recogen e ilustran en la Figura 21.

El módulo de tensión (módulo de Young) permite conocer la rigidez del material final. En el PE la aditivación de nanopartículas produce una ligera reducción que es mayor en el caso de la nanoarcilla que con respecto la que produce el nanoCaCO₃. En el PP el efecto de la aditivación de nanopartículas es contrario, incrementándose ligeramente el módulo de tensión. Sin embargo, estas diferencias no suponen grandes variaciones en las características finales de los materiales reciclados. Por último, en el PET no hay variación en este parámetro.

En relación a la elongación a la rotura y la tensión de fluencia, no se observan diferencias en las muestras nanoaditivadas con respecto a las muestras de referencia. Por otro lado, en la resistencia al rasgado no hay variación en las muestras nanoaditivadas con respecto las de referencia en el PE y PP. En el PET se muestra una variación relevante, reduciendo esta resistencia al rasgado en el caso de la nanopartícula del óxido de cinc en concentraciones muy pequeñas con respecto al efecto contrario de concentraciones superiores de la misma nanopartícula, lo que se produce también en concentraciones pequeñas de nanoarcilla. Para el resto de nanopartículas y concentraciones, apenas hay variaciones en la resistencia al rasgado con respecto a la muestra de referencia.

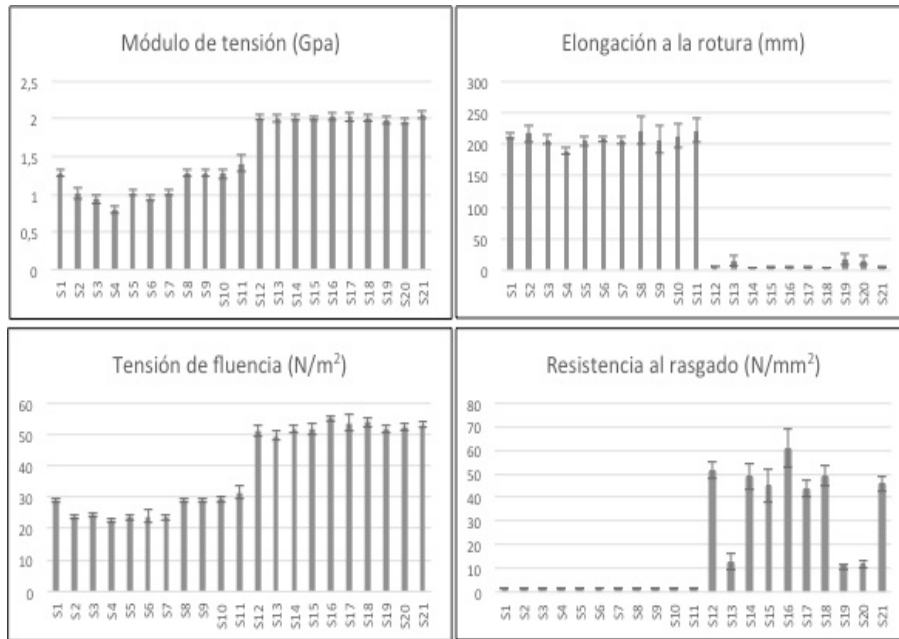


Figura 21. Resultados de las propiedades mecánicas de las muestras

Como conclusión, en la Tabla 12 se recogen de forma conjunta los efectos que, sobre el material final reciclado puede tener la presencia de nanopartículas en los materiales de partida.

Tabla 12. Resumen de la evaluación de los materiales reciclados

		Cambios en el aspecto visual	Efectos	Cambios en la calidad del material	Efectos	Cambios en las propiedades mecánicas	Efectos
PE reciclado	S1-Blanco	-	Restricción en aplicaciones que requieran transparencia	-	Restricción en la procesabilidad del polímero	-	Restricción en el uso de materiales en aplicaciones similares a las de los polímeros vírgenes
	S2	Medio		Bajo		Bajo	
	S3	Medio		Bajo		Bajo	
	S4	Medio		Bajo		Bajo	
	S5	Medio		Bajo		Bajo	
	S6	Medio		Bajo		Bajo	
	S7	Medio		Bajo		Bajo	
PP reciclado	S8-Blanco	-		-		-	
	S9	Bajo		Medio		No	
	S10	Bajo		Medio		No	
	S11	Medio		Medio		No	
PET reciclado	S12-Blanco	-		-		-	
	S13	Medio		Bajo		Medio	
	S14	Medio		Bajo		Bajo	
	S15	Alto		Medio		Bajo	
	S16	Medio		Bajo		Bajo	
	S17	Alto		Medio		Bajo	
	S18	Alto		Medio		Bajo	
	S19	Alto		Medio		Medio	
	S20	Alto		Medio		Medio	
	S21	Alto		Medio		Bajo	

5.2.4. Discusión de resultados

5.2.4.1. Reciclado de PE reforzado con nanomateriales

PE + nanoarcilla (S2-S4). No se observaron puntos de oxidación ni irregularidades superficiales en ninguna de las muestras, si bien se identificaron diferencias de color desde 0,93 a 1,72 unidades entre el blanco y el resto de las muestras. Indicar que las diferencias mayores a 0,3 unidades pueden ser percibidas por el ojo humano (Chromatic Notes, 2012). Por tanto, estas variaciones deben ser tenidas en cuenta en el uso de los materiales estudiados en aplicaciones específicas. En relación a la calidad del material, no se observaron diferencias significativas en densidad en fundido, índice de fluidez y brillo. Por tanto, la procesabilidad del material está garantizada incluso en la muestra con un 20% de PE nanoreforzado (S4). Sin embargo, se observaron reducciones en el índice de amarilleamiento. A priori, el color de la arcilla favorece el incremento de índice del amarilleamiento. Por tanto, esta reducción debe ser debida a la combinación de colores

entre la arcilla y el PE reciclado, el cual no es transparente. Finalmente y en cuanto a las propiedades mecánicas, no se observaron cambios significativos en elongación a rotura y resistencia al desgarro. Por otro lado, el resultado de los ensayos mostró reducciones en el módulo de tensión y en la resistencia a la tracción, aunque los valores observados no supondrían restricciones para el uso de estos materiales en las aplicaciones convencionales del PE reciclado.

PE + CaCO₃ (S5-S7). No se observaron puntos de oxidación ni irregularidades superficiales en ninguna de las muestras. Sin embargo, se identificaron diferencias de color superiores a 0,3 unidades. En cuanto a la calidad del material, no se observaron cambios significativos en densidad en fundido, índice de fluidez y brillo, garantizándose, la procesabilidad del material, incluso en la muestra con un 20% de PE + CaCO₃ (S7). Sin embargo, se observaron reducciones en el índice de fluidez aunque en niveles menores que el en caso de las muestras de PE con nanoarcilla (combinación de colores entre la nanopartícula y el PE reciclado). Finalmente, si bien no se observaron cambios significativos en cuanto a las propiedades mecánicas; módulo de tensión, elongación a rotura y resistencia al desgarro, se identificaron ciertas reducciones de la resistencia a tracción en las muestras reforzadas con CaCO₃.

En resumen, la introducción de la nanoarcilla y del CaCO₃ en el proceso de reciclado del PE no reduce la calidad del polímero en rangos suficientemente elevados como para limitar el uso de estos materiales en determinadas aplicaciones del PE reciclado. Por otro lado, estas sustancias generan modificaciones de color perceptibles y, por tanto, podrían haber limitaciones en el uso de estos materiales en aplicaciones donde se requiera la transparencia en el material. Adicionalmente, la presencia de nanopartículas produce reducciones del índice de fluidez. Sin embargo, esta reducción no es un efecto negativo ya que se demuestra que la degradación del PE durante el reciclado no es potenciado por estas nanopartículas. De hecho, las variables de procesado más importantes (presión y esfuerzo a torsión) permanecieron estables durante el proceso completo de extrusión, lo que justifica la ausencia de degradación. Además, se descartó también la degradación debido a que no se identificaron incrementos en el índice de amarilleamiento o reducciones importantes de las propiedades mecánicas.

5.2.4.2. Reciclado de PP reforzado con nanomateriales

PP + Ag (S8-S11). No se observaron puntos de oxidación ni irregularidades superficiales en ninguna de las muestras. No obstante, se identificaron diferencias de color superiores a 0.3 unidades en las muestras S10 y S11. En relación a la calidad del material, no se observaron cambios significativos en densidad en fundido, índice de fluidez y brillo. Por tanto, se puede asegurar la procesabilidad del material incluso en la muestra con 20% de PP + Ag (S11) aunque se podía observar una ligera rugosidad en la superficie de la muestra. De forma similar, no se identificaron cambios significativos en las propiedades mecánicas (módulo de tensión, resistencia a tracción, elongación a rotura y resistencia al desgarro). Aparecieron variaciones visibles en el índice de amarilleamiento entre el blanco (S8) y las muestras con Ag (S9-S11). Estas diferencias se han asociado a la combinación de colores entre la nanopartícula (Ag) y el PP reciclado. Se descartó la degradación del material como causa del cambio en el índice de amarilleamiento debido a que no aparecieron cambios en las condiciones de proceso ni en las propiedades mecánicas finales (la degradación implica generalmente reducciones en módulo de tensión, resistencia a tracción, elongación a rotura y resistencia al desgarro).

5.2.4.3. Reciclado de PET reforzado con nanomateriales

PET + ZnO (S13-S15). No se observaron puntos de oxidación ni irregularidades superficiales en ninguna de las muestras. Se identificaron modificaciones de color superiores a 0.3 unidades en todas las muestras. En relación a la calidad del material, no se observaron variaciones significativas en lo relativo a densidad en fundido y viscosidad intrínseca. Únicamente en la muestra S15 (20% de PET + ZnO) se detectó una reducción mayor de viscosidad intrínseca, aunque no está inicialmente en un rango que pueda causar problemas significativos en la procesabilidad del material.

Se observaron variaciones en brillo e índice de fluidez. Concretamente se identificaron reducciones de brillo con el incremento en el porcentaje de PET nanoreforzado debido al efecto del Zn. El índice de amarilleamiento se incrementó con la mayor concentración de óxido de cinc. Este incremento podría ser debido a una degradación leve del polímero. Esto se traduce además en una reducción en resistencia al desgarro y elongación a rotura observadas. Sin embargo, las variaciones

observadas en las propiedades mecánicas no son a priori de niveles que puedan limitar el uso de S13, S14 Y S15 en las mismas aplicaciones que el blanco (S12). Finalmente, no hubo variaciones significativas en las otras dos propiedades mecánicas medidas (modulo de tensión y resistencia a tracción).

PET + Ag (S16-S18). No se observaron puntos de oxidación ni irregularidades superficiales en ninguna de las muestras. Sin embargo, fueron identificadas modificaciones de color mayores de 0.3 unidades en todas ellas. En relación con la calidad del material no se observaron variaciones significativas en densidad al fundido y viscosidad intrínseca. Sin embargo, se observaron variaciones en brillo y en índice de amarilleamiento. El brillo se reduce al incrementarse el porcentaje de PET nanoreforzado debido al efecto de la plata. El índice de amarilleamiento se incrementó a mayores niveles de plata. De forma similar a las muestras anteriores con zinc, este incremento podría ser debido a una degradación leve del polímero. Esto se traduce además en una reducción de la elongación a rotura observada. No obstante, las desviaciones observadas no son de niveles que limiten la aplicación de las muestras S16, S17 y S18 en los productos donde se puede utilizar el blanco (S12). Finalmente, no hubo variaciones significativas en las otras dos propiedades mecánicas medidas (modulo de tensión, resistencia al desgarro y resistencia a tracción).

PET + Nanoarcilla (S19-S21). No se observaron puntos de oxidación ni irregularidades superficiales en ninguna de las muestras. Sin embargo, fueron identificadas modificaciones de color mayores de 0.3 unidades en todas ellas. En relación a la calidad del material no se observaron variaciones significativas en densidad al fundido y viscosidad intrínseca. Se observaron variaciones en brillo e índice de amarilleamiento. El brillo se incrementó con mayores porcentajes de PET nanoreforzado debido al efecto de la nanoarcilla y el índice de amarilleamiento se reducía con mayores niveles de la misma. Esta reducción podría ser debida a la combinación de colores entre el PET reciclado y las nanoarcillas pero no debido a la degradación del polímero (la degradación se asocia a incrementos en este parámetro). Esta conclusión se apoya en los resultados de las propiedades mecánicas, las cuales no muestran reducciones significativas en modulo de tensión, resistencia a tracción y elongación a rotura. De hecho, se observaron incrementos en este

último parámetro en las muestras S19 y S20 en comparación con el blanco (S12).

Como conclusión, la introducción de nanopartículas en el proceso de reciclado de PET genera variaciones visibles de color. Estas variaciones se deben considerar en el uso de estos materiales en aplicaciones determinadas. Especialmente en aquellas que requieren transparencia del material. Además, se observaron cambios en propiedades mecánicas debidas a la leve degradación del polímero, lo que incrementa los valores de índice de amarilleamiento. Sin embargo, estas variaciones no representan reducciones de calidad en rangos que impidan el uso de estos materiales para aplicaciones actuales del PET reciclado.

5.2.5. Conclusiones

Los ensayos de reciclado mostraron que durante el procesado de PET reforzado con la nanoarcilla provocaba olores y humos de degradación así como también un incremento en el número de perforaciones (agujeros) cuando este mismo polímero se reforzaba con Ag. En el caso de las modificaciones de color, éstas eran visibles en la mayoría de las muestras. Adicionalmente en relación a la calidad del material. Se observaron leves cambios en el brillo (especialmente en el PET nanoreforzado) y amarilleamiento (especialmente en el PE y PP reforzado así como en el PET con Ag). Asimismo, las propiedades mecánicas sufrieron variaciones: módulo de tensión (PE con nanoarcilla, PP con Ag), resistencia a la tensión (PE con nanoarcilla), elongación a la rotura (PET con Ag) y resistencia al rasgado (PE con nanoarcilla y PP con Ag).

La aceptación o no de estas variaciones en el material reciclado final de PE, PP y PET dependerá de la integración progresiva de los polímeros reforzados con nanomateriales en envases y de las aplicaciones finales pretendidas (p.e. las aplicaciones de envase son más estrictas en lo relativo a la calidad final del material y las propiedades mecánicas que en el caso de productos del sector de la construcción). Sin embargo, incluso en el caso que se aceptaran variaciones de las propiedades en los materiales reciclados, se ha de tener en cuenta que una mayor presencia de materiales reciclados que incorporen nanomateriales puede provocar que las diferencias en las propiedades finales con respecto los materiales convencionales sean incluso mayores.

Además, se han de realizar mayores análisis en lo relativo a la potencial adaptación de las tecnologías de reciclado debido a la presencia cada vez mayor de aditivos y otros elementos en los materiales (p.e. desarrollo de procesos industriales capaces de extraer las nanopartículas de las mezclas de polímeros). Otro aspecto de interés, sería el estudio de la influencia del número de ciclos de reciclado sucesivos de un mismo material nanoreforzado sobre la calidad final del material. También es de interés un análisis de procesos de valorización de residuos alternativos como por ejemplo la valorización energética y/o compostaje y biodegradación, puesto que puede que los flujos de materiales de envase reforzados con nanomateriales tengan este destino y no estén adaptados para ello.

5.2.6. Referencias

Akbari. Z., Ghomashchi. T., Moghadam. S. 2007. Improvement in Food Packaging Industry with Biobased Nanocomposites. *International Journal of Food Engineering* 3 (4), 1556-3758.

American Chemistry Council. 2014. Plastic Packaging. Available from: <http://www.plasticpackagingfacts.org/Plastic-Packaging>.

ASTM D1238: 2013 Method. Standard test method for melt flow rates of thermoplastics by extrusion plastometer.

ASTM E313-73 (R1979). Indexes of Whiteness and Yellowness of Near-White, Opaque Materials.

Augier L., Sperone G., Vaca-Garcia C., Borredon M.E., 2007. Influence of the wood fibre filler on the internal recycling of poly(vinyl chloride)-based composites. *Polymer Degradation and Stability* 92 (7), 1169-1176.

Baniassadi M., Laachachi A., Hassouna F., Addiego F., Muller R., Garmestani H., Ahzi S., Toniazzo V., Ruch D., 2011. Mechanical and thermal behavior of nanoclay based polymer nanocomposites using statistical homogenization approach. *Composites Science and Technology* 71 (16), 1930-1935.

Chromatic Notes. 2012. Understanding Science and Technology of Color, 2008. Recuperado de: <http://drnsg.wordpress.com/2012/08/08/color-match-visual-versus-numerical-passfail/>

Cornier-Ríos H., Sundaram P.A., Celorie J.T., 2007. Effect of recycling on material Pproperties of glass-filled polyethylene terephthalate. *Polymers and the Environment* 15 (1), 51-56.

Deshmane C., Yuan C., Perkins R.S., Misra R.D.K. 2007. On striking variation in impact toughness of polyethylene–clay and polypropylene–clay nanocomposite systems: The effect of clay–polymer interaction. *Materials Science and Engineering* 458 (1-2), 150-157

Duncan T. V., 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.

European Commision. 2013. Green Paper on a European Strategy on Plastic Waste in the Environment. COM (2013) 123. Recuperado el 20 de octubre de: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=COM:2013:0123:FIN:EN:PDF>

Hanemann T., Vinga Szabó D. 2010. Polymer-Nanoparticle Composites: From Synthesis to Modern Applications. *Materials* 3 (6), 3468-3517.

ISO 527-2:2012. Plastics. Determination of tensile properties. Part 2: Test conditions for moulding and extrusion plastics.

ISO 2470-1:2009. Paper, board and pulps. Measurement of diffuse blue reflectance factor. Part 1: Indoor daylight conditions (ISO brightness).

ISO 11664-4:2008 (CIE S 014-4/E:2007). Colorimetry. Part 4: 1976 L*a*b* Colour Space.

Jiang Q., Zhang S., Zhao M. 2003. Size-dependent melting point of noble metals. *Materials Chemistry and Physics* 82 (2003), 225-227.

Jorda-Beneyto M., Ortuño N., Devis A., Aucejo S., Puerto M., Gutiérrez-Praena D., Houtman J., Pichardo S., Maisanaba S., Jos A. 2013. Use of nanoclay platelets in food packaging materials. Technical and cytotoxicity approach. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 3, 354-353.

Kers J., Kulu P., Goljandin D., Mikli V., 2006. Reuse of reinforced acrylic plastic waste in new composite material development. 5th International DAAAM Baltic Conference: Industrial engineering – adding innovation capacity of labour forces and entrepreneurs (20-22

April 2006, Tallinn Estonia).
<http://innomet.ttu.ee/daaam06/proceedings/Materials%20Engineering/51Kers.pdf>

Lagarón J. M., López-Rubio A. 2011. Nanotechnology for bioplastics: opportunities, challenges and strategies. *Trends in Food Science & Technology* 22 (11), 611-617.

Luijsterburg B., Goossens H. 2013. Assessment of plastic packaging waste: Material origin, methods, properties. *Resources, Conservation and Recycling*, 85, 88-97.

Monteiro H., Capparelli L.H., Habig T. 2011. Nanocomposites in Food Packaging-A review. *Advances in diverse Industrial Applications of Nanocomposites*. Dr. Boreddy Reddy (Ed.), ISBN: 978-953-307-202-9, InTech.

Paul D.R., Robeson L.M. 2008. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer* 49 (15), 3187-3204

Petchwattana N., Covavisaruch S., Sanetuntikul J. 2012. Recycling of wood-plastic composites prepared from poly(vinyl chloride) and wood flour. *Construction and Building Materials* 28(1), 557-560.

PETCORE Guide. 2013. Guidelines on acceptability of additives and barrier materials in the PET waste stream for an effective recycling of PET. PETCORE Association. <http://www.petcore-europe.org/content/030203-petcore-publishes-its-guidelines-acceptability-additives-and-barrier-materials-pet-wa>

Plastics Europe. 2013. Packaging. Available from: <http://www.plasticseurope.org/use-of-plastics/packaging.aspx>.

Russo G. M., Nicolais V., Di Maio L., Montesano S., Incarnato L., 2007. Rheological and mechanical properties of nylon 6 nanocomposites submitted to reprocessing with single and twin screw extruders. *Polymer Degradation and Stability* 92(10), 1925-1933.

Silvestre C., Duraccio D., Cimmino S., 2011. Food packaging based on polymer nanomaterials. *Progress in Polymer Science* 36(12), 1766-1782.

Sinha Ray S., Okamoto M. 2003. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science* 28(11), 1539-1641.

- Smithers Pira. 2012. Global packaging industry expected to reach \$820 billion by 2016. Press release. <https://www.smitherspira.com/market-reports/global-packaging-industry-expected-to-reach-820-billion-by-2016.aspx>
- Srebrenkonska V., Bogova Gaeva G., 2011. Biocomposites based on Poly (Lactic Acid) and Their Recyclability. *Quality of Life 2* (1-2), 21-32.
- Tankhiwale R., Bajpai S.K. 2012. Preparation, characterization and antibacterial applications of ZnO-nanoparticles coated polyethylene films for food packaging. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 90, 16-20.
- Teodorescu F., Condurache D., Teodorescu H., Grejdenescu R., 2008. Some aspects regarding the recycling of advanced fibres reinforced polymer matrix composites. 6th international DAAAM Baltic Conference: Industrial engineering (24-26 April 2008, Tallinn, Estonia). <http://innomet.ttu.ee/daaam08/Online/Materials%20Engineering/Teodorescu%20F.pdf>
- Touati N., Kaci M., Bruzaud S., Grohens Y. 2011. The effects of reprocessing cycles on the structure and properties of isotactic polypropylene/cloisite 15A nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability* 96(6), 1064-1073.
- Wang Z., Xie G., Wang X., Guicum L., Zhang Z. 2006. Rheology enhancement of polycarbonate/calcium carbonate nanocomposites prepared by melt-compounding. *Materials Letters* 60(8), 1035-1038.
- Zare Y. 2013. Recent progress on preparation and properties of nanocomposites from recycled polymers: A review. *Waste Management* 33 (3), 598-604.

**5.3. ANÁLISIS DE CICLO DE VIDA DE
NANOMATERIALES APLICADOS A ENVASE: CASO DE
ESTUDIO DEL NANOCARBONATO CÁLCICO COMO
REFUERZO EN FILMS DE POLIETILENO DE BAJA
DENSIDAD. ARTÍCULO 3**

5.3. ANÁLISIS DE CICLO DE VIDA DE NANOMATERIALES APLICADOS A ENVASE: CASO DE ESTUDIO DEL NANOCARBONATO CÁLCICO COMO REFUERZO EN FILMS DE POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD.

5.3.1. Introducción

La reducción del peso de los plásticos es un aspecto clave en la actualidad, debido principalmente a las preocupaciones ambientales por los residuos generados y el uso de recursos no renovables. Sin embargo, hasta la fecha, alcanzar reducciones innovadoras de la cantidad de residuo plástico es complicado sin comprometer la protección del producto contenido.

La nanotecnología y las continuas innovaciones en este campo se explican por las prometedoras propiedades de los nanomateriales comentadas en capítulos anteriores en los materiales que incorporan estas partículas (Brito de Figueredo et al., 2012). Los nanocomposites de plástico ofrecen a la industria del envase y embalaje reducciones de costes y de residuos, debido a las menores cantidades de polímeros requeridas para conseguir materiales de envase con idénticas o menores propiedades mecánicas (por ejemplo, la resistencia al impacto, al módulo de Young o el módulo de flexión) como se ha indicado en el primero de los trabajos realizados en esta tesis. Históricamente, el carbonato cálcico se ha empleado simplemente para reducir el coste de las resinas plásticas cuyo precio es superior. De hecho, casi el 80% de los agentes de relleno empleados para termoplásticos están basadas en el carbonato cálcico (Hankook, 1995). Este amplio uso del carbonato cálcico como agente de relleno en la industria del plástico se debe a su bajo coste y abundancia. Además, está disponible a nivel global con una gran variedad de formas de partícula, pureza y en tamaños micro y nano (Ersoy y Taşdemir, 2012). En la actualidad, las industrias de materias primas proporcionan muchos tipos de partículas de carbonato cálcico, que se producen fundamentalmente por precipitación química del hidróxido de calcio (Sahebian et al., 2009). Han sido analizadas mejoras en la viscosidad y cristalinidad (Sahebian et al., 2009), así como de las propiedades mecánicas tales como la rigidez, estabilidad dimensional (Ersoy y Taşdemir, 2012), fluencia (Sahebian et al., 2009; Chan et al., 2002), y mejoras en la suavidad de superficies y alto brillo (Chan et al., 2002).

Asimismo, el uso de nano carbonato cálcico puede influir sobre las propiedades barrera del composite (Zebarjad y Sajjadi, 2008).

Los nanocomposites pueden además ofrecer incluso ventajas ambientales sobre los plásticos convencionales (Ray et al., 2002). Por otra parte, algunos estudios, entre ellos el realizado en esta tesis, han demostrado que el reciclado mecánico de los composites plásticos y en especial de envases es posible (Cornier-Ríos et al., 2007; Teodorescu et al., 2008). Sin embargo, el impacto ambiental del ciclo de vida de estos nanocomposites de plástico todavía precisa de algunas mejoras tales como la adecuada definición de unidades funcionales en la fase de objetivo y alcance, el desarrollo e introducción de factores de caracterización específicos para impactos específicos de nanomateriales en la subsiguiente fase de evaluación del impacto (Hischier y Walser, 2012). Además, la incorporación de aspectos relativos a la seguridad de los nanomateriales de ingeniería (Silvestre et al., 2011), debería realizarse desde la perspectiva combinada del análisis de riesgos en algunas fases concretas del ciclo de vida (Dobón et al., 2013).

Por otra parte, hasta la fecha han sido publicados docenas de artículos científicos completamente teóricos acerca de las consideraciones del Análisis de Ciclo de Vida (ACV) de los nanomateriales (Kim et al. 2013; Koehler et al., 2008; Linkov y Seager, 2011), así como de la consiguiente implementación de los impactos sobre la toxicidad (Askham, 2012; Bare, 2006; Flemström et al., 2004; Dobón et al., 2013; Gavankar et al., 2012; Grieger et al., 2012; Hischier y Walser, 2012; Klöpffer et al., 2006; Kuczynski et al., 2010; Miseljic y Olsen, 2014; Shatkin, 2008; Som et al., 2010; Wardak et al., 2008). A pesar de que dichas contribuciones son muy relevantes y valiosas, ninguna de ellas ha abordado directamente la evaluación cuantitativa de los impactos de los nanomateriales sobre la toxicidad a lo largo del ciclo de vida, empleando factores de caracterización específicos. Hasta donde conocemos, existe únicamente un ejemplo de aplicación de factores de caracterización para el ACV de nanomateriales, que es la investigación sobre la ecotoxicidad en medio acuático de nanotubos de carbono basada en el método USEtox™ (Rosenbaum et al., 2008). También existen otros ejemplos de aplicación del análisis cuantitativo del ciclo de vida de nanomateriales tales como los estudios desarrollados sobre nanopartículas de plata en camisetas (Walser et al., 2011) o la investigación sobre nanocomposites de

polipropileno (Roes et al., 2007). Sin embargo, en el primero de ellos no se calcularon factores de caracterización específicos para la toxicidad, y en el segundo de los casos los impactos sobre la toxicidad no fueron contemplados. Por lo tanto, existe una clara falta de implementación práctica de los métodos de toxicidad en el ACV de nanomateriales, así como del cálculo de factores de caracterización estimados para dicho propósito.

El presente trabajo pretende cubrir esta laguna de conocimiento mediante el desarrollo de un caso de estudio sobre la evaluación ambiental del ciclo de vida aplicada a un film de polietileno de baja densidad (LDPE) en los que se emplea nanocarbonato cálcico como agente de relleno. Se ha hecho especial atención en el análisis de los impactos de la ecotoxicidad (en agua dulce), basados en datos toxicológicos y de análisis de riesgos, así como el uso del método USEtoxTM (Rosenbaum et al., 2008) para el cálculo de factores de caracterización específicos en la categorías de impacto de toxicidad para el nanocarbonato cálcico. Para tal fin, se empleó datos ecotoxicológicos experimentales procedentes del proyecto NanoSafePack (en el cual la autora estuvo involucrada) (Fito et al., 2013). Otros retos de investigación más allá de los propios resultados del ACV incluyen el desarrollo de un modelo de inventario de ciclo de vida (ICV) sobre la producción industrial de nanocarbonato cálcico.

5.3.2. Materiales y métodos

El método utilizado para la evaluación ambiental ha sido el de Análisis de Ciclo de Vida (ACV) cuyos requisitos se definen en las normas ISO 14040 (ISO, 2006a) y la ISO 14044 (ISO, 2006a). Este método, tal y como se indicó en el marco de referencia, es una técnica cuyo objetivo es la evaluación ambiental de productos, procesos y servicios aunque su uso no ha sido ampliamente utilizado hasta el momento en el caso de los nanomateriales. En concreto, se ha seleccionado como nanomaterial objeto de estudio las nanopartículas de carbonato cálcico (nanoCaCO_3) puesto que, tal y como se indicó en el primero de los trabajos de esta tesis, es uno de los más prometedores en su aplicación a envases para alimentos. Sin embargo, hasta donde se conoce no hay ningún ACV publicado de materiales que contienen nanopartículas de carbonato cálcico en su uso como refuerzo/carga para film plástico (LDPE), siendo ésta una de las aportaciones de esta tesis. En este trabajo, se han

seguido las cuatro etapas del ACV que son: definición de objetivo y alcance, inventario, evaluación del impacto ambiental del ciclo de vida e interpretación de resultados). El objetivo que se persiguió con el trabajo fue conocer los potenciales beneficios ambientales que el uso de este nanomaterial podría tener sobre un sistema de envase, en este caso film de LDPE, así como también mejorar el conocimiento acerca de la evaluación cuantitativa de los impactos del ciclo de vida de los nanomateriales aplicando el modelo USEtoxTM a la hora de calcular los factores de caracterización, siendo ambas contribuciones claras al conocimiento actual en este campo que esta tesis aporta.

Este estudio, solo se centró en las categoría de impacto seleccionadas como las más relevantes en ACV aplicado a nanomateriales en base a los estudios publicados hasta la fecha y que fueron: (a) ecotoxicidad en agua dulce, (b) calentamiento global, (c) demanda acumulada energética (en inglés CED) renovable y no renovable, (d) eutrofización, (e) acidificación, (f) disminución de recursos abióticos, (g) disminución de la capa de ozono, y (h) potencial de creación de ozono fotoquímico.

5.3.2.1. Materiales y consideraciones previas

Las nanopartículas de carbonato cálcico utilizadas para la evaluación tenían un tamaño medio de 107.39 nm ($\sigma = 20.618$). Se consideró que estas nanopartículas se producen mediante el método de Precipitación Reactiva en Alta Gravedad (en inglés High Gravity Reactive Precipitation, abreviado con las siglas HGRP).

En relación a las matrices poliméricas, se utilizó un grado de LDPE específico para soplado en aplicaciones de envase, en concreto, el Alcludia[®] PE-003 de Repsol. El nanocomposite se produjo utilizando la técnica de mezclado-fundido. Además, el carbonato cálcico se añadió directamente a la extrusora obteniendo films nanocomposites al 4% en peso, considerando ésta la carga media en base a los estudios previos analizados en matrices de PE. Por otro lado, también se procesó PE sin nanocarga para llevar a cabo la comparación.

Con el objeto de conseguir una correcta comparación ambiental del LDPE sin carga y el LDPE con el nanoCaCO₃ al 4% en peso, fue necesario considerar las mejoras de las propiedades proporcionadas por el uso de este refuerzo. Esto es así porque al aplicar el refuerzo nano se precisa de menos material de LDPE para cumplir la misma función. Se

realizó un estudio del estado del arte del uso de este nanomaterial en films de LDPE y similares, lo que reveló que la propiedad más común que se mejoraba era el esfuerzo de tracción en el punto de fluencia (σ_y). Así, se decidió utilizar esta característica básica para el ACV así como también para poder estimar la cantidad de material requerido para cumplir con la función seleccionada (flujo de referencia en un ACV según la ISO/TR 14049:2012 (ISO, 2012)). El flujo de referencia se calculó en base a Ashby (2005), donde se indican los índices de material para las funciones de producto. En este caso, el índice de Ashby de material referido a la esfuerzo de tracción en el punto de fluencia (σ_y) según las ecuaciones 7 y 8.

$$M = \sigma_y / \rho \quad (7)$$

$$C(\text{wt}\%) (\%) = ((\sigma_y / \rho["\text{conv}"]]) / (\sigma_y / \rho["\text{nano}"]]) - 1 \quad (8)$$

donde M es el índice de material y C es el cambio de peso en porcentaje del nanocomposite frente al de material convencional. Cuanto mayor es M, se necesita una menor cantidad de material para cumplir la misma función.

5.3.2.2. Comparación entre sistemas y ciclos de vida

Las principales etapas de los dos ciclos de vida que se estudiaron se detallan a continuación. La Figura 22 ilustra el ciclo de vida de la producción de LDPE sin nanoCaCO₃, en adelante, sistema A, y la Figura 23 representa las etapas necesarias para la producción de LDPE incorporando nanoCaCO₃ al 4% en peso, en adelante, sistema B.

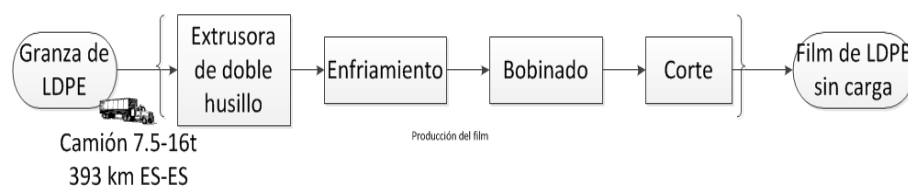


Figura 22. Ciclo de vida de la producción de LDPE sin nanocarga (Sistema A)

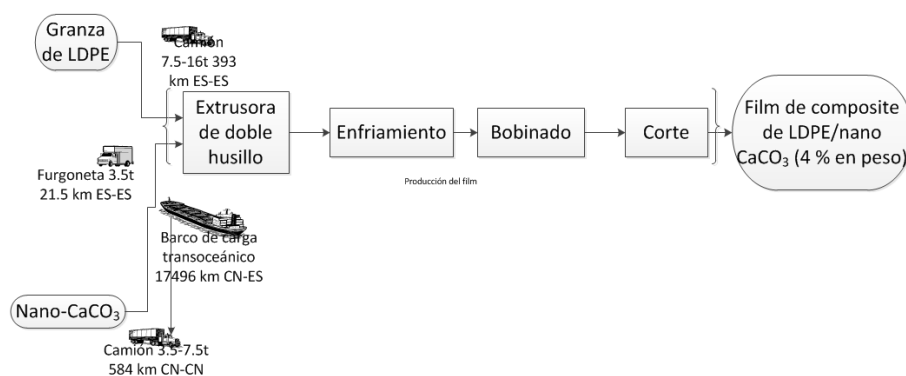


Figura 23. Ciclo de vida de la producción de LDPE con nanoCaCO₃ al 4% en peso y producción de film nanocomposite (Sistema B)

En el Sistema A, el film de LDPE sin carga se obtuvo empleando una extrusora de doble husillo Brabender DSE 20/40D, con una unidad de control Plastograph GmbH, equipada con un dosificador gravimétrico principal (Maguire MCF) y un puerto lateral para sólidos (Brabender). La extrusora de doble husillo operó con un perfil de temperatura de 200°C (en el cabezal) a 175°C (en la tolva). La velocidad de extrusión fue de 60 rpm con una velocidad de alimentación de 2 kg al 50%. La fuerza de torsión fue de 29Nm y la presión se fijó en 8.9 bares. Esta extrusora permite obtener directamente, y en un solo paso, láminas monocapa. El cabezal para láminas empleado fue uno tipo “flex-lip” con un espesor variable de entre 0.2 a 1 mm, con una anchura de 10 cm. Una vez procesado, la lámina extruída fue enfriada con chorro de aire sobre un cilindro de acero y cortada en hojas. La granza de LDPE empleada como materia prima procedía de un suministrador local, suministrado a una distancia de 393 km.

En el Sistema B, el nanoCaCO₃ en estado sólido se introdujo por uno de los puertos laterales de la extrusora. El nanomaterial se administró utilizando un dispensador de sólidos calibrado gravimétricamente para esta nanopartícula. La extrusora de doble husillo empleada operó en las mismas condiciones de perfil de temperatura, velocidad, fuerza de torsión y presión que en el caso del LDPE sin carga. Al igual que en el Sistema A, la granza de LDPE utilizada como materia prima procedía de un suministrador local con una distancia de 393 km. Además, el

nanoCaCO₃ fue adquirido de un suministrador Chino localizado en la ciudad de Yingkou (China). El transporte del nanoCaCO₃ comprendió tres etapas: (1) el transporte en camión de desde la ciudad de Yingkou al puerto de Tianjin con una distancia de 584 km; (2) el transporte por barco desde el puerto de Tianjin (China) al puerto de Valencia (España), con una distancia de 17496 km; y (3) el transporte en furgoneta desde el puerto de Valencia a las instalaciones de ITENE, con una distancia de 21.5 km.

En este sistema, se incluyó la producción del propio nanoCaCO₃. Este nanomaterial se produce mediante el proceso de Precipitación Reactiva en Alta Gravedad (HGRP), el cual incluye las etapas (Chen y Shao, 2003): (a) calcinación de la piedra caliza en un horno de cuba produciendo cal viva; (b) tratamiento de la cal viva en un reactor apagador para producir la lechada de cal; y (c) reacción de la lechada de cal con CO₂ y un agente de control de la morfología en un Reactor de Lecho Rotatorio (reactor RPB), seguido de una serie de tratamientos de mejora, filtrado y secado (Figura 24). Se trata de un proceso de 6 etapas que comprende la calcinación de la piedra caliza en un horno de cuba para producir cal viva que se apaga con agua en un reactor. La lechada de cal producida se procesa mediante HGRP con exceso de CO₂ y una solución de amoníaco en agua y se seca hasta producir el producto comercial. Para la estimación del inventario relativo a este proceso se utilizaron relaciones estequiométricas. Además, se complementó con datos procedentes de bases de datos de inventario comerciales y también públicas para generar el inventario de ciclo de vida final.

En el sistema B, se utilizó la misma extrusora que para el sistema A. La principal diferencia fue la alimentación del nanomaterial. Al ser sólido, el nanoCaCO₃ fue introducido por el puerto lateral de la extrusora mediante un alimentador de sólidos que se calibró gravimétricamente para esta nanopartícula. La coextrusora trabajó con las mismas condiciones de temperatura, velocidad, torque y presión que para el LDPE sin carga.

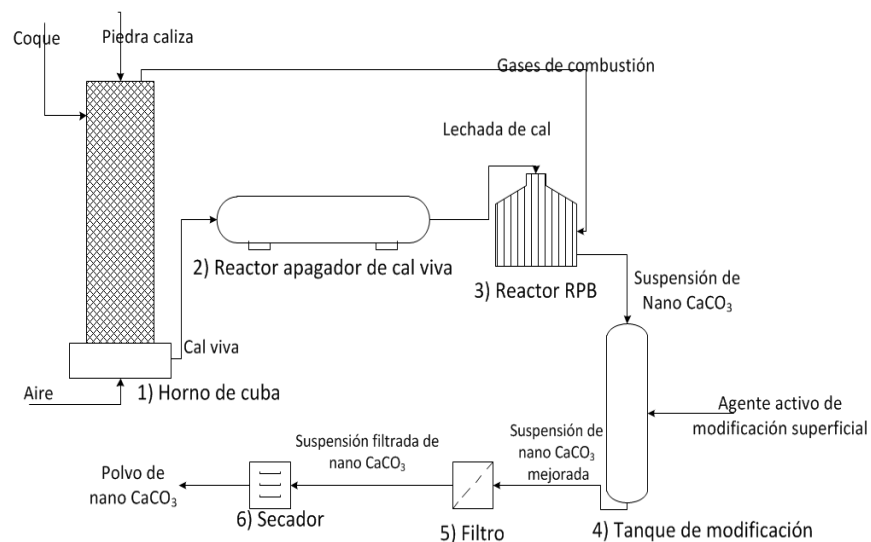


Figura 24. Producción industrial de nanoCaCO₃ (Adaptado de Chen y Shao, 2003)

5.3.2.3. Aplicación del método USEtox™

Para la aplicación del método de USEtox™ se han de calcular las tres variables principales indicadas en la ecuación para los factores de caracterización (CF):

$$[(CF)]_{\text{midpoint}} = FF \cdot XF \cdot EF \quad (9)$$

donde:

FF: Factor de destino de la nanopartícula (Fate Factor)

XF: Factor de exposición (Exposure Factor)

EF: Factor de efecto (Effect Factor)

Los factores de caracterización se expresan en unidades de PAF·m³·día/kg emisión en el caso de la ecotoxicidad en agua dulce y en casos de toxicidad/kg emisión para la toxicidad humana. En ambos casos, las unidades se resumen como Unidades Tóxicas de Comparación,

más conocida como Comparative Toxic Units (CTU), para ecosistemas (CTUe) y el ser humano (CTUh).

El modelo USEtoxTM funciona con una serie de datos que se incluyen en la Tabla 13, donde se indica además los requisitos de datos para su uso con materiales metálicos y también para materiales inorgánicos (como es el caso del nanoCaCO₃).

Tabla 13. Datos requeridos para USEtoxTM con inorgánicos/metales (Fuente: recopilación propia basada en USEtox, 2010a; USEtox, 2010b; y Eckelman et al., 2012)

Factor	Parámetro	Abrev.	Udad.	Requerido para metales e inorgánicos
Factor de destino	Peso molecular	MW	g.mol ⁻¹	Sí
Factor de destino	Coefficiente de partición entre octanol y agua	K _{OW}	-	No
Factor de destino	Coefficiente de partición carbon orgánico y agua	K _{oc}	L.kg ⁻¹	No
Factor de destino	Coefficiente de la Ley de Henry (a 25°C)	K _{H25C}	Pa.m ³ .mol ⁻¹	No
Factor de destino	Presión de vapor (a 25°C)	P _{vap25}	Pa	No
Factor de destino	Solubilidad (a 25°C)	Sol25	mg.L ⁻¹	No
Factor de destino	Coefficiente de partición entre carbono orgánico disuelto y agua	K _{DOC}	L.kg ⁻¹	Sí
Factor de destino	Coefficiente de partición sólidos en suspensión y agua	K _{pss}	L.kg ⁻¹	Sí
Factor de destino	Coefficiente de partición entre partículas de sedimentos y agua	K _{psd}	L.kg ⁻¹	Sí
Factor de destino	Coefficiente de partición entre partículas del suelo y agua	K _{psi}	L.kg ⁻¹	Sí

Factor	Parámetro	Abrev.	Udad.	Requerido para metales e inorgánicos
Factor de exposición	Ratio de degradación en tejidos de plantas no subterráneas	kdeg _p	s ⁻¹	No (fijado en 1E-20)
Factor de destino	Ratio de degradación en aire	kdeg _A	s ⁻¹	No (fijado en 1E-20)
Factor de destino	Ratio de degradación en agua	kdeg _w	s ⁻¹	No (fijado en 1E-20)
Factor de destino	Ratio de degradación en sedimentos	kdeg _{sd}	s ⁻¹	No (fijado en 1E-20)
Factor de destino	Ratio de degradación en suelo	kdeg _{sl}	s ⁻¹	No (fijado en 1E-20)
Factor de efecto toxicológico	Concentración a la que el 50% de las especies pueden presentar efectos adversos (también HC50)	av _{logEC50} = HC50	mg.L ⁻¹	Sí
Factor de efecto sobre el ser humano	Enfermedad no cancerígena tras inhalación	ED50 _{inh,noncanc}	kg.vida ⁻¹	Sí
Factor de efecto sobre el ser humano	Enfermedad no cancerígena tras ingestión	ED50 _{ing,noncanc}	kg.vida ⁻¹	Sí
Factor de efecto sobre el ser humano	Enfermedad cancerígena tras inhalación	ED50 _{inh,canc}	kg.vida ⁻¹	Sí
Factor de efecto sobre el ser humano	Enfermedad cancerígena tras ingestión	ED50 _{ing,canc}	kg.vida ⁻¹	Sí
Factor de exposición	Factor de bioacumulación en plantas (raíces)	BAF _{raíces}	kg _{veg} .kg _{suelo} ⁻¹	Sí
Factor de exposición	Factor de bioacumulación en plantas (hojas)	BAF _{hojas}	kg _{veg} .kg _{suelo} ⁻¹	Sí
Factor de exposición	Factor de biotransferencia para carne	BTF _{carne}	d.kg _{carne} ⁻¹	Sí
Factor de exposición	Factor de biotransferencia para leche	BTF _{leche}	d.kg _{leche} ⁻¹	Sí

Factor	Parámetro	Abrev.	Udad.	Requerido para metales e inorgánicos
Factor de destino	Factor de bioacumulación en peces	BAF_{peces}	$L \cdot kg_{\text{peces}}^{-1}$	Sí
Factor de efecto sobre el ser humano	Concentración a la que no se han observado efectos adversos	NOAEL	mg/kg día o mg/m^3	Opcional
Factor de efecto sobre el ser humano	Concentración a la que no se han observado efectos adversos	NOAEC	mg/kg día o mg/m^3	Opcional
Factor de efecto sobre el ser humano	Dosis diaria que causa el menor efecto adverso observable	LOAEL	mg/kg día o mg/m^3	Opcional
Factor de efecto sobre el ser humano	Concentración más baja en con efecto adverso observado	LOAEC	mg/kg día o mg/m^3	Opcional

Para el cálculo del Factor de Exposición (XF):

$$XF = FR_{w,w} = \frac{1}{1 + \frac{(Kp \cdot SUSP + K_{doc} \cdot DOC + BAF_{fish} \cdot BIOMASS)}{10^6}} \quad (10)$$

donde:

Kp : Coeficiente de partición entre el agua y sólidos en suspensión (L/kg)

$SUSP$: Concentración de sólidos suspendidos en agua dulce = 15 mg/L en USEtox™ (valor fijado)

K_{doc} : Coeficiente de partición entre carbono orgánico disuelto y agua

DOC : Concentración de carbono orgánico disuelto en agua fresca = 5 mg/L in USEtox™ (valor fijado)

BAF_{peces} : Factor de bioacumulación en peces (L/kg) = 0.8931 L/kg (Valor calculado de US EPA, 2013)

BIOMass: Concentración de biota en agua = 1 mg/L en USEtox™ (valor fijado)

Para el cálculo del Factor de efecto (EF) y del Factor de destino (FF) se buscaron los valores en base a la bibliografía existente y fuentes de datos respectivamente.

5.3.3. Resultados

Además de conocer el efecto sobre el reciclado del material es de sumo interés cuantificar el impacto ambiental global que supone la incorporación de estas nanopartículas en los envases y, sobre todo, considerar como parte de esa evaluación ambiental los potenciales efectos toxicológicos sobre el ambiente y los humanos. Ambas cuestiones son temas de gran interés actual en las investigaciones y desarrollos y los trabajos realizados suponen una aportación muy interesante a las mismas.

5.3.3.1. Estimación propiedades funcionales del film

Los principales resultados relativos a las propiedades funcionales del film se incluyen en la Tabla 14.

Tabla 14. Resultados medios de los ensayos mecánicos de los films de LDPE obtenidos

LDPE/CaCO ₃ (4 wt%) nanocomposite			LDPE sin nanopartícula			Cambios en el peso
σ_y (MPa)	E (GPa)	σ_{ts} (MPa)	σ_y (MPa)	E (GPa)	σ_{ts} (MPa)	C _{wt%} (%)
17.571±4.645	0.327±0.027	22.815±1.020	9.425±0.439	0.278±0.029	21.214±1.108	-38.320

Nota: :

$$\rho [conv] = 920 \text{ kg/m}^3, : \rho [nano] = 1057.907 \text{ kg/m}^3$$

σ_y : Esfuerzo de tracción en el punto de fluencia

E : Módulo de Young

σ_{ts} : Resistencia a la tracción (resistencia a la rotura)

El índice de Ashby para el film de LDPE y el film de LDPE nanoCaCO₃ (4 wt%) se les aplicó la ecuación 8, dando como resultado un ahorro en peso de -38.320 wt%.

Esta diferencia se aplicó a las medidas del film LDPE sin nanopartícula de la Tabla 15. La unidad funcional seleccionada fue un metro cuadrado de plástico, para el cual el blanco de LDPE (sistema A) tiene un peso medio de 0.051 kg y el LDPE/nanoCaCO₃ (4 wt%) film nanocomposite (sistema B), tiene un peso medio de 0.031 kg conforme las medidas mostradas en la Tabla 15.

El cálculo de la resistencia a la tensión en base a la cantidad del LDPE con nanoCaCO₃ utilizando el índice de Ashby para su cálculo:

$$wt_{LDPE CaCO_3 4 wt\%} = 0.051 - (0.051 \cdot 0.382) = 0.031518 \text{ kg}$$

Tabla 15. Medidas realizadas a las muestras del film de LDPE sin nanopartículas

Material	Medidas realizadas					
	Muestra ID	Ancho (cm)*	Largo (cm)*	Área estimada (m ²)	Peso (g)	Peso estimado por superficie (kg/m ²)
LDPE sin nanopartículas	1	8.800± 0.000	26.300 ±0.265	0.0231	1.189	0.051
	2	8.933± 0.058	26.067 ±0.058	0.0232	1.185	0.051
	3	8.867± 0.058	26.100 ±0.100	0.0232	1.165	0.050
	Avg	8.867± 0.071	26.156 ±0.181	0.0232	1.180	0.051

Nota: los valores puede que no sumen el total debido al redondeo

5.3.3.2. Datos de inventario de los ciclos de vida analizados

A continuación se incluyen las tablas de inventario utilizadas para llevar a cabo el Análisis de Ciclo de Vida, correspondientes a la producción industrial en un horno de cuba para carbonato cálcico (Tabla 16), reactor apagador de cal viva para la producción de nanoCaCO₃ (Tabla 17), reactor RPB (Tabla 18) datos para USEtoxTM (Tabla 19) y datos para factor de efecto (EF) (Tabla 20), factores de caracterización necesarios (Tabla 21) y factor de destino (FF) (Tabla 22).

Tabla 16. Inventario de ciclo de vida de horno de cuba para la producción industrial de nanoCaCO₃. (Fuente: recopilación propia basada en Chen & Shao, 2003; Bes, 2005; Oates, 2007; y Accinelli, 2011)

Inputs			Outputs		
Item	Ctdad.	Udad.	Item	Ctdad.	Udad.
Caliza	1 000	kg	CaO	560	kg
Coque	59	kg	CO ₂	544	kg
Aire	422.28	kg	SO ₂	5,49E-09	kg
Electricidad	6.048	kWh	NO ₂	7,65E-09	kg
			Betún	N/D	N/D
			Hollín	N/D	N/D

Tabla 17. Inventario de ciclo de vida de reactor apagador de cal viva para la producción industrial de nanoCaCO₃. (Fuente: recopilación propia basada en Oates, 2007; Chen et al., 2004 y Accinelli, 2011)

Inputs			Outputs		
Item	Ctdad.	Udad.	Item	Ctdad.	Udad.
CaO	560	kg	Ca(OH) ₂	740	kg
Agua	1 176	kg	Calor	647.36	MJ
Electricidad	3.64	kWh			

Tabla 18. Inventario de ciclo de vida del reactor de RPB para la producción industrial de nanoCaCO₃. (Fuente: recopilación propia basada en Chen et al., 2004; Chen et al., 2000; y Xiao et al. 2014). Sólo se incluyen los flujos más relevantes

Inputs			Outputs		
Item	Ctdad.	Udad.	Item	Ctdad.	Udad.
Ca(OH) ₂ (lechada de cal en suspensión en agua)	1 916	kg	NanoCaCO ₃ (suspensión en agua)	2 356	kg
CO ₂ (90% exceso en volumen)	836	kg			
NH ₄ OH (solución de amoníaco en agua)	23.65	kg			
Electricidad	10.2476	kWh			

Tabla 19. Datos mínimos requeridos para el uso de USEtox™ con elementos inorgánicos/metales (Fuente: recopilación propia basada en USEtox, 2010a; USEtox, 2010b y Eckelman et al., 2012)

Factor	Parámetro	Abrev.	Valor	Udad.	Fte.
Factor de exposición	Tasa de degradación parte aérea de plantas	kdegp	1×10^{-20}	s ⁻¹	USEtox, 2010 ^a
Factor de exposición	Factor de bioacumulación en plantas (raíces)	BAF _{raíz}	N/D	kg _{veg.} ·kg _{suelo} ⁻¹	N/D
Factor de exposición	Factor de bioacumulación en plantas (hojas)	BAF _{hojas}	N/D	kg _{veg.} ·kg _{suelo} ⁻¹	N/D
Factor de exposición	Factor de biotransferencia para carne	BTF _{carne}	N/D	d·kg _{carne} ⁻¹	N/D
Factor de exposición	Factor de biotransferencia para leche	BTF _{leche}	N/D	d·kg _{leche} ⁻¹	N/D

N/D: No disponible

Tabla 20. Estimación de los factores de daño (fate factor-EF) de nanoCaCO₃

Factor	Parámetro	Abrev.	Valor	Udad.	Fte.
Factor efecto ecotoxicológico	Concentración a la que el 50% de las especies pueden presentar efectos adversos (también llamado HC50)	av _{logEC50} = HC50	50	mg·L ⁻¹	Fito et al, 2013; ensayos <i>Daphnia magna</i> y <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>
Factor de efecto sobre el ser humano	Enfermedad no cancerígena tras inhalación	ED50 _{inh,noncancer}	1×10^{-20}	kg·vida ⁻¹	ECHA, 2010 y Horie, 2014
Factor de efecto sobre el ser humano	Enfermedad no cancerígena tras ingestión	ED50 _{ing,noncancer}	1020.75	kg·vida ⁻¹	Fito et al, 2013; Huang et al., 2009

Factor	Parámetro	Abrev.	Valor	Udad.	Fte.
Factor de efecto sobre el ser humano	Enfermedad cancerígena tras inhalación	ED50 _{inh,canc}	1 x 10 ⁻²⁰	kg.vida ⁻¹	Horie et al., 2014
Factor de efecto sobre el ser humano	Enfermedad cancerígena tras ingestión	ED50 _{ing,canc}	1 x 10 ⁻²⁰	kg.vida ⁻¹	Horie et al., 2014
Factor de efecto sobre el ser humano	Concentración a la que no se han observado efectos adversos	NOAEL	1300	mg/kg día	Huang et al., 2009
Factor de efecto sobre el ser humano	Concentración a la que no se han observado efectos adversos	NOAEC	N/D	mg/kg día o mg/m ³	USEtox, 2010 ^a
Factor de efecto sobre el ser humano	Dosis diaria que causa el menor efecto adverso observable	LOAEL	N/D	mg/kg día o mg/m ³	USEtox, 2010 ^a
Factor de efecto sobre el ser humano	Concentración más baja en con efecto adverso observado	LOAEC	N/D	mg/kg día o mg/m ³	USEtox, 2010 ^a

Tabla 21. Factores de caracterización estimados para nanoCaCO₃

Escala	Compartimento	Factor de caracterización intermedio estimado para la ecotoxicidad (PAF·m ³ ·day·kg ⁻¹)
Continental	Aire urbano	2.9E-46
Continental	Aire rural	2.9E-46
Continental	Agua dulce	7.2E-46
Continental	Agua de mar	2.9E-58
Continental	Suelo natural	3.6E-46
Continental	Suelo agricultura	3.6E-46

Tabla 22. Estimación de los factores de destino (FF) de nanoCaCO₃ y fuentes de referencia utilizadas

Factor	Parámetro	Abreviatura	Valor	Udad.	Fte.
Factor de destino	Peso molecular	MW	100.09	g.mol ⁻¹	US EPA, 2013
Factor de destino	Coefficiente de partición entre octanol y agua	K _{OW}	0.0075857	-	US EPA, 2013
Factor de destino	Coefficiente de partición entre carbono orgánico y agua	K _{OC}	0.3336	L.kg ⁻¹	US EPA, 2013
Factor de destino	Coefficiente de la Ley de Henry (a 25°C)	K _{H25C}	1 x 10 ⁻²⁰	Pa.m ³ .mol ⁻¹	USEtox, 2010b
Factor de destino	Presión de vapor (a 25°C)	P _{vap25}	1 x 10 ⁻²⁰	Pa	Current, 2013
Factor de destino	Solubilidad (a 25°C)	Sol25	14	mg.L ⁻¹	Cui et al., 2008
Factor de destino	Coefficiente de partición entre carbono orgánico disuelto y agua	K _{DOC}	1 x 10 ⁻²⁰	L.kg ⁻¹	Basado en Gêber y Gômze, 2009; Hongzhi L, 2006; Eckelman et al., 2007
Factor de destino	Coefficiente de partición entre sólidos en suspensión y agua	K _{pSS}	1 x 10 ⁻²⁰	L.kg ⁻¹	
Factor de destino	Coefficiente de partición entre sedimentos y agua	K _{pSd}	1 x 10 ⁻²⁰	L.kg ⁻¹	
Factor de destino	Coefficiente de partición entre partículas de suelo y agua	K _{pSl}	1 x 10 ⁻²⁰	L.kg ⁻¹	
Factor de destino	Tasa degradación en aire	k _{degA}	1 x 10 ⁻²⁰	s ⁻¹	USEtox, 2010b; Eckelman et al., 2007
Factor de destino	Tasa degradación en agua	k _{degW}	1 x 10 ⁻²⁰	s ⁻¹	
Factor de destino	Tasa degradación en sedimento	k _{degSd}	1 x 10 ⁻²⁰	s ⁻¹	
Factor de destino	Tasa degradación en suelo	k _{degSl}	1 x 10 ⁻²⁰	s ⁻¹	
Factor de destino	Factor de bioacumulación en peces	BAF _{peces}	0.8931	L.kg _{peces} ⁻¹	US EPA, 2013

5.3.3.3. Impactos ambientales de las nanopartículas de CaCO_3

Como puede observarse en la Figura 25 los impactos de la ecotoxicidad en agua dulce de la emisión directa de nano-carbonato cálcico (nanoCaCO_3) son mucho menores que los debidos a la fabricación de la propia nanopartícula, y su posterior uso en la producción de film. Estos resultados muestran por tanto el bajo impacto que produce la nanopartícula por sí misma, en tanto que los impactos sobre la ecotoxicidad en agua dulce de los procesos productivos para sintetizar la nanopartícula y el uso del nanoaditivo para plásticos no se deben únicamente a la nanopartícula. En el caso de la producción del nano-carbonato cálcico, las principales contribuciones se deben a otras sustancias, particularmente de Vanadio (64.3%) contenido en el fuel oil y la monoetanolamina (19%) procedente de los agentes de reacción (en concreto la solución de amoníaco en agua) empleada en el proceso de precipitación activa de alta gravedad utilizado para su obtención. En el caso de la producción del film de LDPE y nanoCaCO_3 (al 4% en peso), los principales impactos sobre la ecotoxicidad se deben a las emisiones de bario (19.1%), el benzo(a)pireno (17.7%) y el antimonio (12.3%) durante la obtención de la granza y su procesado.

En cuanto a los impactos no relacionados directamente con la ecotoxicidad (Figura 26), la principal conclusión que puede extraerse es que el uso del nanoCaCO_3 en films de LDPE permite una significativa reducción del impacto en comparación con los films de LDPE sin carga. En términos generales, estas reducciones se sitúan alrededor del 40% aproximadamente (máximo 40.08% en demanda acumulada de energía no renovable; mínimo 37.48% en acidificación).

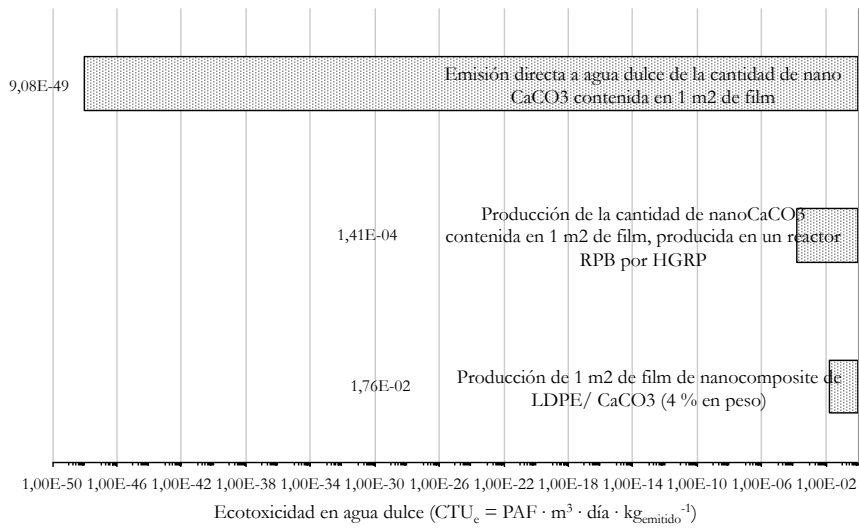


Figura 25. Impactos de ecotoxicidad de la liberación directa a agua dulce de nanoCaCO₃ vs. la producción de la nanopartícula y la fabricación del composite de LDPE con nanoCaCO₃ al 4 wt%. Resultados en escala logarítmica

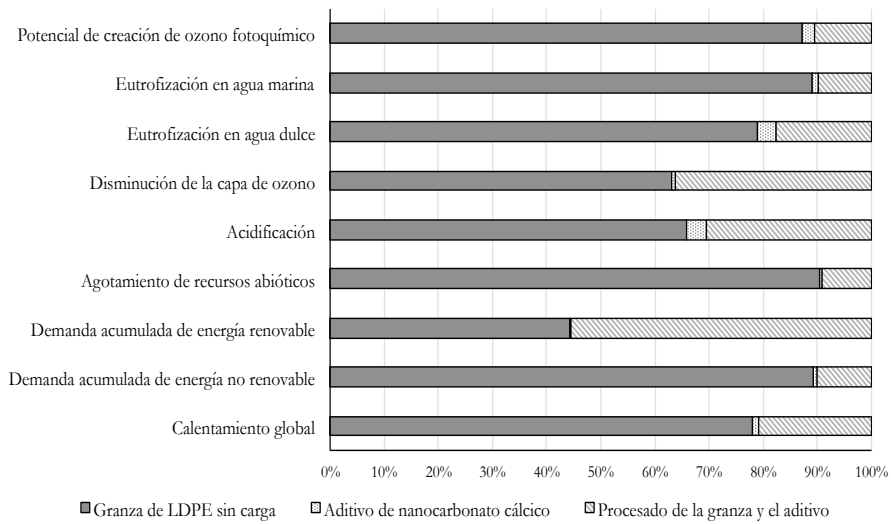


Figura 26. Contribución relativa al impacto ambiental de film de LDPE sin nanomaterial vs. film de LDPE con nanoCaCO₃ (4%)

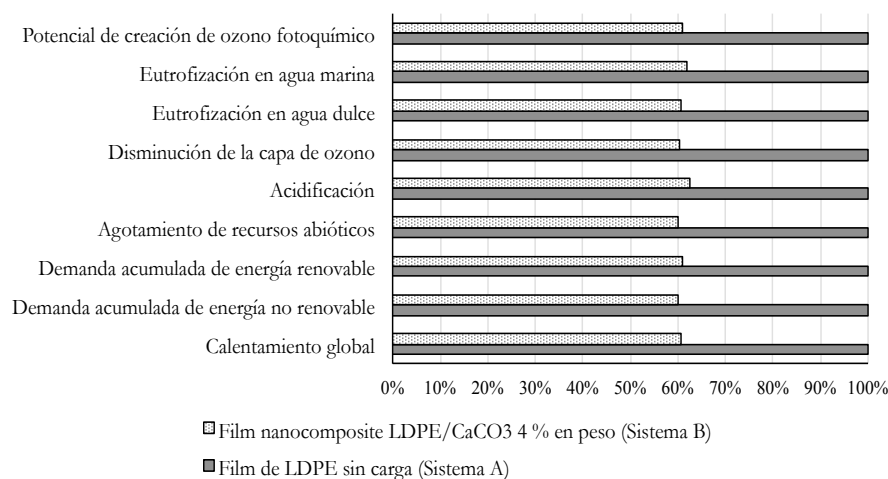


Figura 27. Contribución relativa de los impactos del nanoCaCO₃ como aditivo vs. granza de LDPE sin nanoCaCO₃ y el procesamiento de materiales del sistema B

El análisis de los perfiles ambientales de dichas categorías de impacto no relacionadas con la ecotoxicidad, se efectuó también en términos de contribución al impactos de la producción y del suministro de nanoCaCO₃ en las instalaciones de ITENE (Figura 27). Este análisis reveló la pequeña contribución del nano-carbonato cálcico empleado como aditivo al 4% en peso en relación a los impactos del film de nanocomposite y la producción de la granza de LDPE sin carga.

5.3.4. Discusión de resultados y conclusiones

El principal resultado alcanzado es que el uso de nanopartículas de carbonato cálcico en un film de LDPE no muestra un impacto ambiental significativo en las etapas de producción para fabricar productos film. Adicionalmente, los resultados muestran de forma clara que el uso de nanoCaCO₃ al 4% en peso en films de LDPE contribuye en la reducción del impacto ambiental con respecto el material convencional en aproximadamente un 40% en categorías no relacionadas con la toxicidad y que el material convencional ahorrado para cumplir la misma función es del 38.32%. Se ha demostrado, por tanto, el problema ingenieril que implicaba la correcta selección de la unidad funcional cuando se comparan materiales equivalentes en un ACV. El uso de los índices de Ashby permitió hacer estos cálculos con respecto a la mejora de la unidad funcional del film sin nanopartículas.

Una novedad de este trabajo es que se realizó un inventario del ciclo de vida de la producción del nanoCaCO₃ en base al estado del arte actual.

Otra importante conclusión de este trabajo, es la implantación práctica de un método, el USEtoxTM para la evaluación de los impactos de la ecotoxicidad de los nanomateriales, incluyendo la estimación de los factores de caracterización de nano partículas de carbonato cálcico. Se trata de una aportación en lo relativo al análisis cuantitativo de la ecotoxicidad de los impactos de los nanomateriales, puesto que hasta ahora son bastante escasos estos datos, si bien los datos publicados son relativos a trabajos teóricos y estimativos. Y sobre todo, no se han encontrado datos en los nanomateriales más utilizados en envase como es el caso del nanoCaCO₃, para el que se han definido los factores de caracterización siguiendo lo definido en USEtoxTM. Esta estimación se basó en datos bibliográficos así como en ensayos experimentales desarrollados en el marco de un proyecto europeo (NanoSafePack). Puesto que los BAF no estaban disponibles y la dificultad para su obtención, se decidió enfocar el análisis al impacto de la ecotoxicidad en agua dulce en lugar de los impactos sobre la toxicidad en humanos.

Los factores de caracterización calculados estaban en el rango de 7.2E-46 a 2.9E-58, los cuales son muy bajos. Esto se refleja en los valores de EC50 (100 mg/L) medidos para el carbonato cálcico bajo condiciones de ensayo para la *Daphnia magna* y *Pseudokirchneriella subcapitata*. Por tanto, la toxicidad del nanoCaCO₃ sólo se podrá alcanzar en concentraciones muy elevadas. De hecho, la toxicidad de liberación de una partícula en agua es mucho más baja que el impacto causado durante su producción y su uso final como refuerzo en films.

Como conclusión, este trabajo demuestra que es posible la implantación práctica y cuantitativa del análisis de ciclo de vida de los nanomateriales y que es necesaria para conocer sus ventajas/desventajas ambientales. Aunque esto requiere de grandes esfuerzos en investigación para la obtención de datos y ensayos de toxicidad, se recomienda extender este tipo de análisis a aquellos nanomateriales de mayor potencial en el mercado de envase. Esto puede ayudar a que los investigadores conozcan hasta qué punto el uso de nanopartículas puede afectar al comportamiento ambiental de los productos y envases donde se aplican.

5.3.5. Referencias

- Accinelli P. 2011. Lime Plant Criteria. *World Cement Magazine*. Abril, 51-56.
- Andersson C. 2008. New ways to enhance the functionality of paperboard by surface treatment – a review. *Packaging Technology and Science*, 21, 339-373.
- Arnot JA, Gobas FAPC. 2003. A generic QSAR for assessing the bioaccumulation potential of organic chemicals in aquatic food webs. *QSAR and Combinatorial Science* 22, 337-345.
- Ashby MF. 2005. *Materials selection in mechanical design*, 3rd ed. Elsevier Butterworth-Heinemann, Burlington.
- Askham C. 2012. REACH and LCA—methodological approaches and challenges. *International Journal of Life Cycle Assessment*, 17, 43-57.
- Avella M., Cosco S., Di Lorenzo M.L., Di Pace E., Errico M.E., Gentile G. 2006. IPP Based Nanocomposites Filled with Calcium Carbonate Nanoparticles: Structure/Properties Relationships. *Macromolecular Symposium* 234, 156-162.
- Avella M., Bruno G., Errico M.E., Gentile G., Piciocchi N., Sorrentino A., Volpe M.G. 2007. Innovative packaging for minimally processed fruits. *Packaging Technology and Science*, 20, 325-335.
- Bachmann T.M. 2006. *Hazardous Substances and Human Health: Exposure, Impact and External Cost Assessment at the European Scale. Trace Metals and other Contaminants in the Environment*, 8, 564. Elsevier, Amsterdam
- Baciocchi R., Storti G., Mazzotti M. 2006. Process design and energy requirements for the capture of carbon dioxide from air. *Chemical Engineering Process* 45, 1047-1058
- Bare J. C., Norris G. A., Pennington D. W., McKone T. 2003. TRACI: The tool for the reduction and assessment of chemical and other environmental impacts. *Journal of Industrial Ecology* , 6(3–4), 49-78.
- Bare J. 2006. Risk assessment and life-cycle impact assessment (LCIA) for human health cancerous and noncancerous emissions: integrated and

complementary with consistency within the USEPA. Human Ecological Risk Assessment 12, 493-509.

Bes A. 2005. Dynamic Process Simulation of Limestone Calcination in Normal Shaft Kilns. PhD dissertation. Faculty of Process and Systems Engineering Otto-von-Guericke-University of Magdeburg.

Bauer C., Buchgeister J., Hischer R., Poganietz W.R., Schebek L., Warsen J. 2008. Towards a framework for life cycle thinking in the assessment of nanotechnology. Journal of Cleaner Production, 16, 910-926.

Berkeley Lab. 2013. Lawrence Berkeley National Laboratory. US Department of Energy. Exposure and Risk Assessment Group. CalTOX. Recuperado el 16 de febrero de 2013 de: <http://energy.lbl.gov/ied/ERA/>.

BIO Intelligence Service. 2013. Final Report report prepared for the European Commission, DG ENV.

Brito de Figueiredo MC., Rosa M.F., Ugaya CML, Filho MSMS, Carneiro da Silva Braid AC, Luciano de Melo LF. 2012. Life Cycle Assessment of cellulose nanowhiskers. Journal of cleaner production, 35, 130-139

Chan Chi-Min, Wu Jingshen, Li Jian-Xiong, Cheung Ying-Kit. 2002. Polypropylene/Calcium carbonate nanocomposites. Polymer, 43, 2981-2992.

Chaudhry Q., Scotter M., Blackburn J., Bryony R., Boxall A., Castle L., Aitken R., Watkins R. 2008. Applications and implications of nanotechnologies for the food sector. Food Additives & Contaminants: Part A, 25(3), 241-258

Chen J., Shao L. 2003. Mass production of nanoparticles by high gravity reactive precipitation technology with low cost, China Particuology, 1 (2), 64-69.

Chen J., Wang Y-H., Guo F., Wang X-M., Zheng C. 2000. Synthesis of Nanoparticles with Novel Technology: High-Gravity Reactive Precipitation. Ind. Eng. Chem. Res. 39 (4), 948-954.

Chen J., Wang Y., Shen Z., Chu G, Zhu W. 2004. US Patent US 2004/0234443 A1. Calcium carbonate of different shapes and the preparation process thereof. Noviembre, 25.

Cornier-Ríos H., Sundaram P.A., Celorie J.T. 2007. Effect of recycling on material Properties of glass-filled polyethylene terephthalate. *Polymers and the Environment* 15 (1), 51-56.

Cui Z-G, Shi K-Z, Cui Y-Z, Binks BP. 2008. Double phase inversion of emulsions stabilized by a mixture of CaCO₃ nanoparticles and sodium dodecyl sulphate. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp*; 329:67-74.

Current J.D. (ed) 2013. *Physics Related to Anesthesia*. PediaPress.

de Azeredo MCH. Nanocomposites for food packaging applications. *Food Research International* 2009; 42: 1240–1253.

Deshmane C., Yuan Q., Misra R.D.K. 2007. On the fracture characteristics of impact tested high density polyethylene-calcium carbonate nanocomposites. *Materials Science and Engineering A* (452-453) 592-601.

Directiva 94/62/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 20 de diciembre de 1994 relativa a los envases y residuos de envases (DOCE L 365, de 31 de diciembre 1994).

Directiva 2004/12/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 11 de febrero de 2004, por la que se modifica la Directiva 94/62/CE relativa a los envases y residuos de envases (DOCE L 47, de 18 de febrero de 2004).

Dobón A., Sánchez C., Le Meur A-S., Fito C., Hortal M., Araque E. 2013. NanoSafePack: Development of a best practices guide for the safe handling and use of nanoparticles in packaging industries. Deliverable 4.1. Analysis of the consideration of physic-chemical and toxicological endpoints in LCA studies.

Dones R., Bauer C., Bolliger R., Burger B., Heck T., Röder A., Emmenegger MF., Frischknecht R, Jungbluth N., Tsch Schmid M. 2007. Life Cycle Inventories of Energy Systems; Results for Current Systems in Switzerland and other UCTE Countries. Data v2.0 (2007). Ecoinvent Report No 5. Willigen and Uster, Diciembre.

Duncan T. 2011. Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors. *Journal of colloid and interface Science*, 363, 1-24.

ECHA. 2010. Data from a Registration Dossier, published by ECHA (Recuperado el 07 de julio de 2014 en: http://apps.echa.europa.eu/registered/data/dossiers/DISS-97d91307-32ca-6360-e044-00144f67d031/AGGR-0774cad3-6baf-4c9f-bc9b-d4176ef02c67_DISS-97d91307-32ca-6360-e044-00144f67d031.html#AGGR-0774cad3-6baf-4c9f-bc9b-d4176ef02c67).

EC-JRC. 2013. European Commission. Joint Research Centre. Institute for Health and Consumer Protection IHCP. Recuperado el 16 de Febrero de 2013: http://ihcp.jrc.ec.europa.eu/our_activities/public-health/risk_assessment_of_Biocides/euses.

Eckelman MJ., Mauter MS., Isaacs JA., Elimenlech M. 2012. New Perspectives on Nanomaterial Aquatic Ecotoxicity: Production Impacts Exceed Direct Exposure Impacts for Carbon Nanotubes. *Environmental Science & Technology*, 46, 2902-2910.

Ersoy S., Taşdemir M. 2012. Zinc oxide (ZnO), magnesium hydroxide [Mg(OH)₂] and calcium carbonate (CaCO₃) filled HDPE polymer composites: Mechanical, thermal and morphological properties. *Fen Bilimleri Dergisi*, 24(4) 93-104.

European Commission. 2005. Thematic strategy on the prevention and recycling of waste. COM(2005) 666 final: European Commission.

Fito C., Araque E., Planelles J. 2013. Deliverable 2.1a. Report on the Ecotoxicity profile and Environmental fate of layered nanoclays, silver NPs and metal oxide nanoparticles used in packaging applications. NanoSafePack project confidential report.

Flemström K., Carlson R., Erixon M. 2004. Relationships between life-cycle assessment and risk assessment—potentials and obstacles. Report 5379, industrial environmental informatics (IMI). Chalmers University of Technology.

Frischknecht R., Jungbluth N. (Ed) 2003. Implementation of Life Cycle Impact Assessment Methods. Final report ecoinvent 2000, Swiss Centre for LCI. Duebendorf, CH, www.ecoinvent.ch.

Frischknecht R., Steiner R., Braunschweig A., Egli N., Hildesheimer G. 2006. Swiss Ecological Scarcity Method: the new version 2006. Proceedings of the 7th International Conference on EcoBalance, Tsukuba, Japan, Noviembre.

Gavankar S., Suh S., Keller A.F. 2012. Life cycle assessment at nanoscale: review and recommendations. *International Journal of Life Cycle Assessment* 17, 295-303.

Géber R., Gömze L.A. 2009. Investigation of Hydrophilic and Hydrophobic Properties of Different Mineral Fillers for Asphalt Mixtures. Proceedings of the 11th ECERS Conference, Krakow.

Grieger KD., Laurent A., Miselji M., Christensen F., Baun A., Olsen SI. 2012. Analysis of current research addressing complementary use of life-cycle assessment and risk assessment for engineered nanomaterials: have lessons been learned from previous experience with chemicals? *Journal of Nanoparticle Research*, 14, 958.

Guinée J. (Ed). 2002. Handbook on Life Cycle Assessment. Operational Guide to the ISO Standards. ISBN 978-1-4020-0557-2.

Hauschild MZ., Goedkoop M., Guinée J., Heijungs R., Huijbregts M., Jolliet O., Margni M., De Schryver A., Humbert S., Laurent A., Sala S., Pant R. 2013 Identifying best existing practice for characterization modeling in life cycle impact assessment. *International Journal of Life Assessment*, 18 (3), 683-697.

Henderson AD., Hauschild MZ., van de Meent D., Huijbregts MAJ., Larsen HF., Margni M., McKone T., Payet J., Rosenbaum RK., Jolliet O. 2011. USEtox fate and ecotoxicity factors for comparative assessment of toxic emissions in life cycle analysis: sensitivity to key chemical properties. *International Journal of Life Cycle Assessment*, 16, 701-709.

Hischier R. 2007. Life cycle inventories of Packaging and Graphical Paper. Ecoinvent Report No 11. Swis Centre for Life Cycle Inventories. Dübendorf.

Hischier R. 2010. Althaus H-J., Bauer C., Doka G., Frischknecht R., Jungbluth N., Nemecek T., Simons A., Stuck M., Sutter J., Tchs Schmid M. Documentation of changes implemented on ecoinvent data v2.1 and v2.2. Data v2.2. Ecoinvent Report No 16. St Gallen, Julio.

- Hischier R., Walser T. 2012 Life cycle assessment of engineered nanomaterials: State of the art and strategies to overcome existing gaps. *Science of the Total Environment* 425, 271–282.
- Hankin S. 2012. Nanosafepack Deliverable 1.2. Physicochemical characterization of the specific nanoclays and metal oxide nanoparticles employed in the packaging industry.
- Hankook M., 1995. In particulate-filled polymer composites. In: Rotheron, R. (Ed.), Longman Scientific & Technical. Essex, UK.
- Hongzhi L. 2006. The Surface Modification of Nano-calcium Carbonate. Guangdong Chemical Industry.
- Horie M., Nishio K., Kato H., Endoh S., Fujita K., Nakamura A., Kinugasa S., Hagihara Y., Yoshida Y., Iwahashi H. 2014. Evaluation of cellular influences caused by calcium carbonate nanoparticles. *Chemico-Biological Interactions* 210, 64-76.
- Huang S., Chen J.C., Hsu C.W., Chang W.H. 2009. Effects of nano calcium carbonate and nano calcium citrate on toxicity in ICR mice and on bone mineral density in an ovariectomized mice model. *Nanotechnology* 20, 375102.
- Huijbregts MAJ., Thissen U., Guinee J.B., Jager T., Kalf D., Van de Meent D., Ragas AMJ., Wegener Sleeswijk A., Reijnders L. 2000. Priority assessment of toxic substances in life cycle assessment. Part I: calculation of toxicity potentials for 181 substances with the nested multi-media fate, exposure and effects model USESLCA. *Chemosphere* ,41(4), 541–573.
- Huijbregts M.A.J., Van Zelm R. 2009. Ecotoxicity and human toxicity. Chapter 7 in: Goedkoop, M., Heijungs, R., Huijbregts, M.A.J., Struijs, J., De Schryver, A., Van Zelm, R. (2009): ReCiPe 2008 A life cycle impact assessment method which comprises harmonised category indicators at the midpoint and the endpoint level. Report I: Characterisation factors, first edition.
- ILCD. 2011. European Commission-Joint Research Centre - Institute for Environment and Sustainability: International. Reference Life Cycle Data System (ILCD) Handbook- Recommendations for Life Cycle Impact Assessment in the European context. First edition November. Luxemburg. Publications Office of the European Union.

IPCC. 2007. Climate Change 2007. IPCC Fourth Assessment Report. The Physical Science Basis. Recuperado el 30 de julio de: <http://www.ipcc.ch/ipccreports/ar4-wg1.htm>.

ISO 14040:2006 Environmental management - Life cycle assessment - Principles and framework.

ISO14044:2006 Environmental management - Life cycle assessment - Requirements and guidelines.

ISO/TR 14049:2012 Environmental management — Life cycle assessment — Illustrative examples on how to apply ISO 14044 to goal and scope definition and inventory analysis.

Itsubo N., Inaba A., 2003. A New LCIA Method: LIME has been completed. *International Journal of Life Cycle Assessment* 8, (5), 305.

IUPAC, 1997. IUPAC Compendium of Chemical Terminology 2nd Edition (1997). Recuperado el 15 de julio de: <http://old.iupac.org/goldbook/M03807.pdf>.

Kemna R., Van Elburg M., Li W., Van Holsteijn R. 2005. MEEUP – Methodology Report. EC, Brussels. (Versión final 28-11-2005).

Kim HC., Fthenakis V. 2013. Life Cycle Energy and Climate Change Implications of Nanotechnologies A Critical Review. *Journal of Industrial Ecology*, 17: 528–541.

Klöpffer W, Curran MA, Frankl P, Heijungs R, Köhler A, Olsen SI. 2006. Nanotechnology and Life Cycle Assessment. A Systems Approach to Nanotechnology and the Environment. Synthesis of Results obtained at a Workshop. Nanotechnology and Life Cycle Assessment Workshop. Washington, DC: Woodrow Wilson International Center for Scholars p. 34.

Koehler A., Som C., Helland A., Gottschalk F., 2008. Studying the potential release of carbon nanotubes throughout the application life cycle. *Journal of Cleaner Production* 16, 927–937.

Kuczynski B., Geyer R., Boughton B. 2010. Tracking toxicants: towards a life-cycle aware risk assessment. *Environmental Science and Technology*, 45, 45-50.

- Kumar GS., Ramakrishnan A., Hung Y-T. 2007. Lime Calcination, in: Wang LK., Hung Y-T., Shamas NK. *Advanced Physicochemical Treatment Technologies. Handbook of Environmental Engineering*, 5, 611-633.
- Lazzeria A., Zebarjad SM., Pracella M., Cavalierd K., Rosad R. 2005. Filler toughening of plastics. Part 1—The effect of surface interactions on physico-mechanical properties and rheological behaviour of ultrafine CaCO₃/HDPE nanocomposites. *Polymer* 46, 827–844.
- Le Corre D., Bras J., Dufresne A. 2010. Starch Nanoparticles: A Review. *Biomacromolecules*, 11, 1139-1153.
- Li XH., Tjong SC., Meng YZ., Zhu Q. 2003. Fabrication and properties of poly(propylene carbonate)/calcium carbonate composites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 41, 1806-1813.
- Linkov I., Seager T. 2011. Coupling multi-criteria decision analysis, life-cycle assessment, and risk assessment for emerging threats. *Environmental Science Technology*, 45, 5068–5074.
- McKone T., Bennett D., Maddalena R. 2001. CalTOX 4.0 Technical Support Document, Vol. 1. LBNL - 47254, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, CA.
- McKone T., Small MJ. 2007. Integrated Environmental Assessment. Part III: Exposure Assessment. *Journal of Industrial Ecology*. Volume 11, Number 1: 4-7.
- Meylan W.M., Howard P.H. 1995. Atom/fragment contribution method for estimating octanol-water partition coefficients. *J. Pharm. Sci.* 84: 83-92.
- Miseljic M., Olsen SI. 2014. Life-cycle assessment of engineered nanomaterials: a literature review of assessment status. *J Nanopart Res* 16:2427 DOI 10.1007/s11051-014-2427-x.
- Misra R.D.K., Nerikara K., Bertrandb D., Murphy. 2004. Some aspects of surface deformation and fracture of 5–20% calcium carbonate-reinforced polyethylene composites. *Materials Science and Engineering A* (384) 284–298.
- Montzka SA., Fraser PJ. 1998. Controlled substances and other source gases. Chapter 2 in *scientific assessment of ozone depletion: 1998*,

Global Ozone Research and Monitoring Project— report no. 44, World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland.

Oates J.A.H. 2007. Lime and Limestone: Chemistry and Technology, Production and Uses. Wiley-VCH Verlag GmbH. ISBN: 9783527295272. Online ISBN: 9783527612024.

Ok Z. D., Benneyan J.C., Isaacs J.A. 2009. Nanotechnology Environmental, Health, and Safety Issues: Brief Litterature Review Since 2000. 2009 IEEE International Symposium on Sustainable Systems and Technology. Publisher IEEE, 50-54.

Pennington, D.W., Margni, M., Ammann, C., Jolliet, O. 2005. Multimedia fate and human intake modeling: Spatial versus nonspatial insights for chemical emissions in Western Europe. *Environmental Science and Technology* 39 (4), 1119-1128.

Plastics Europe. 2013. Plastics-The facts 2013. An analysis of European latest plastics production, demand and waste data.

Plastics Europe. 2014a. Eco-profiles and Environmental Product Declarations of the European Plastics Manufacturers. High-density Polyethylene (HDPE), Low-density Polyethylene (LDPE), Linear Low-density Polyethylene (LLDPE). PlasticsEurope. April 2014. Recuperado el 30 de junio de: <http://www.plasticseurope.org/plasticssustainability/eco-profiles.aspx> .

Plastics Europe. 2014b. Plastics Europe ecoprofiles. Recuperado el 30 de julio de: <http://www.plasticseurope.org/plasticssustainability/eco-profiles.aspx>.

Potting J., Trukenmüller A., Christensen F.M., Van Jaarsveld H., Olsen S.I., Hauschild M.Z. 2005. Human toxicity. In: Hauschild, M.Z. and Potting, J. Spatial differentiation in life cycle impact assessment – the EDIP2003 methodology. *Environmental News* no. 80. The Danish Ministry of the Environment, Environmental Protection Agency, Copenhagen. Chapter 8.

Reap J., Roman F., Duncan S., Bras B. 2008. A survey of unresolved problems in life cycle assessment Part 2: impact assessment and interpretation. *International Journal of Life Cycle Assessment* 13, 374-388.

Roes AL., Marsili E., Nieuwlaar E., Patel MK, 2007. Environmental and Cost Assessment of a Polypropylene Nanocomposite. *Journal of Polymers and Environment*, 15, 212–226.

Rosenbaum RK, Bachmann TM, Gold LS, Huijbregts MAJ, Joliet O, Juraske R, Köhler A, Larsen HF, MacLeod M, Margni M, McKone TE, Payet J, Schuhmacher M, van de Meent D, Hauschild MZ. 2008. USEtox—the UNEP-SETAC toxicity model: recommended characterization factors for human toxicity and freshwater ecotoxicity in life cycle impact assessment. *International Journal of Life Cycle Assessment*, 13(7), 532–546.

Sahebiana S., Zebarjada S.M., Vahdati J., Khakia, Sajjadia S.A. *Journal of Materials Processing Technology*, 209, 1310–1317.

Sánchez C., Hortal M., Aliaga C., Cloquell V. A. 2014a. Recyclability Assessment of nano-reinforced plastic packaging. *Waste Management*, 12, 2647-2655.

Sánchez C., Dobon A., Ramos M., Cloquell VA. 2014b. Nanomaterials: a Map for Their Selection in Food Packaging Applications. *Packaging Technology and Science*, 27, 839–866.

Sánchez-García MD, Lopez-Rubio A, Lagarón JM. (2010). Natural micro and nanobiocomposites with enhanced barrier properties and novel functionalities for food biopackaging applications. *Trends in Food Science & Technology*, 21(11), 528-536.

Scharlach K., Kaminsky W. 2007. PE/CaCO₃-nanocomposites synthesized by in-situ polymerization. *Journal Zhejiang University Science A*, 8(7), 987-990.

Shatkin JA. 2008. Informing environmental decision making by combining life-cycle assessment and risk analysis. *Journal of Industrial Ecology*, 12, 278-281.

Silvestre C., Duraccio D., Cimmino S. 2011. Food packaging based on polymer nanomaterials. *Progress in Polymer Science*, 36, 1766-1782.

Som C., Berges M., Chaudhry Q., Dusinska M., Fernandes TF., Olsen SI., Nowack B. 2010. The importance of life cycle concepts for the development of safe nanoproducts. *Toxicology*, 269(2-3), 160-169.

Sozer N., Kokini JL. 2009. Nanotechnology and its applications in the food sector. *Trends in Biotechnology*, 27(2), 82-89.

Ray SS., Yamada K., Okamoto M., Ueda K. 2002. Polylactide-Layered Silicate Nanocomposite: A Novel Biodegradable Material. *Nano Lett.* (2) 1093-1096.

Steen B. 1999. A systematic approach to environmental priority strategies in product development (EPS). Version 2000 – Models and data of the default method. CPM report 1999: 4 and 5. Centre for Environmental Assessment of Products and Material Systems, Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden.

Struijs J., van Wijnen HJ., van Dijk A., Huijbregts MAJ. 2009. Ozone layer depletion. Chapter 4. In: GoedkoopM, Heijungs R, Huijbregts MAJ, De Schryver A, Struijs J, Van Zelm R. *ReCiPe 2008. A life cycle impact assessment method which comprises harmonized category indicators at the midpoint and the endpoint level.*

Tanniru M., Misra R.D.K., Berbrand K., Murphy D. 2005. The determining role of calcium carbonate on surface deformation during scratching of calcium carbonate-reinforced polyethylene composites. *Materials Science and Engineering A*, 404, 208-220.

Tsang M., Meyer D., Hawkins T., Ingwersen W., Sayre P. 2014. Life cycle assessment for emerging materials: case study of a garden bed constructed from lumber produced with three different copper treatments. *International Journal of Life Cycle Assessment*, 19, 1345-1355.

Teodorescu F., Condurache D., Teodorescu H., Grejdenescu R. 2008. Some aspects regarding the recycling of advanced fibres reinforced polymer matrix composites. 6th international DAAAM Baltic Conference: Industrial engineering (24-26 April, Tallinn, Estonia). <http://innomet.ttu.ee/daaam08/Online/Materials%20Engineering/Teodorescu%20F.pdf>.

Toffoletto L., Bulle C., Godin J., Reid C., Deschênes L. 2007. LUCAS—a new LCIA method used for a Canadian-specific context. *International Journal of Life Cycle Assessment*, 12(2), 93-102.

US EPA. 2013. Estimation Program Interface (EPI) Suite. Exposure Assessment Tools and Models. US Environmental Protection Agency.

Recuperado el 30 de julio de:
<http://www.epa.gov/opptintr/exposure/pubs/episuite.htm>.

USEtox, 2010a. USEtox™ User manual. February, 2010.

USEtox, 2010b. USEtox™ - Chemical database: inorganics - February, 2010. Recuperado en mayo 2014 de :
http://www.usetox.org/sites/default/files/support-tutorials/database_inorganics.pdf.

van Zelm R., Huijbregts MAJ., van de Meent D., 2009. USES-LCA 2.0—a global nested multi-media fate, exposure, and effects model. *International Journal of Life Cycle Assessment*, 14, 282–284.

Walser T., Demou E., Lang DJ., Hellweg S. 2011 Prospective Environmental Life Cycle Assessment of Nanosilver T-shirts. *Environmental Science Technology*, 45, 4570-8.

Wang W-Y., Zeng X-F., Wang G-Q., Chen J-F. 2007. *Journal of Applied Polymer Science*, 106, 1932-1938.

Wardak A., Gorman ME., Swami N., Deshpande S. 2008. Identification of risks in the life cycle of nanotechnology-based products. *Journal of Industrial Ecology*, 12(3), 435-448.

Xiao L-S., Wang R., Chiang P-C., Pan S-Y., Guo Q-H., Chang E.E. 2014. Comparative Life Cycle Assessment (LCA) of Accelerated Carbonation Processes Using Steelmaking Slag for CO₂ fixation. *Aerosol and Air Quality Research*, 14, 892–904.

Zebarjad S.M., Sajjadi S.A. 2008. On the strain rate sensitivity of HDPE/CaCO₃ nanocomposites' *Mater Sci Eng A*, 475, 365-367.

6. DISCUSIÓN GENERAL

6. DISCUSIÓN GENERAL

Los objetivos e hipótesis de la presente tesis doctoral, justificados y detallados en los apartados anteriores, han sido desarrollados en diferentes trabajos de investigación que han dado lugar a las publicaciones que se incluyen en el compendio que se adjunta (Anexo). En dichas publicaciones se detallan los experimentos y resultados particulares de cada una de las investigaciones parciales que conforman la tesis doctoral. Como ya se expuso, dichas investigaciones profundizan en la generación de nuevo conocimiento dentro del campo de los impactos ambientales derivados de nanomateriales en su aplicación como aditivos de materiales de envase. Se ha prestado especial atención en evaluar no sólo las mejoras de las propiedades funcionales que la incorporación de estos aditivos puede suponer, sobre todo en aplicaciones de estrictos requerimientos como son los alimentos, sino también en conocer los potenciales efectos de su presencia durante el reciclado de residuos de envase que los contienen, así como los impactos ambientales y toxicidad sobre el ambiente de estas nanopartículas. A continuación se realiza un análisis integrado de los principales resultados.

6.1. DISCUSIÓN GENERAL DE RESULTADOS ALCANZADOS

En el primero de los trabajos presentados se realiza un exhaustivo análisis del estado del arte de los nanomateriales empleados en envase alimentario. Este análisis se abordó desde el punto de vista de las propiedades mejoradas respecto a los materiales convencionales. La valoración cualitativa de las propiedades mejoradas se realizó en tres grupos: propiedades técnicas, activas e inteligentes. Estas valoraciones cuantificaron las propiedades con mayor potencial actual y futuro de los nanomateriales en el campo de envase alimentario. Para ello, se aplicó la técnica de Análisis Multicriterio (MCDA en inglés). En dicho MCDA se priorizó la versatilidad del nanomaterial frente a la mejora de la propiedad. A pesar de las limitaciones observadas, como la ausencia de aplicaciones concretas para algunos nanomateriales y la necesidad de análisis caso por caso, sí que pudo concluirse que en su mayoría, dichos materiales se han enfocado a la mejora de propiedades barrera, la reducción de la actividad microbiana, la mejora de las propiedades mecánicas y la reducción de la permeabilidad al agua. De entre las más

de 84 referencias de nanomateriales, se pudo observar que los que presentan un mayor potencial son el nanocarbonato cálcico o el quitosano, debido a la posibilidad de combinar propiedades mejoradas y activas. Asimismo, las nanoarcillas (caolinita), los nanotubos/nanofibras de carbono y los nanobiocomposites basados en bioplásticos como el PLA y el PHB figuraban en los primeros puestos del ranking del análisis MCDA. No obstante, a pesar de la buena posición de los nanotubos/nanofibras de carbono, existen todavía muchas dudas acerca de citotoxicidad y la posibilidad migración no deseada al alimento. Otro resultado destacable fue el hecho que buena parte de las nanopartículas metálicas tales como el ZnO, TiO₂ y Ag no figuraron en los primeros puestos del ranking MCDA.

El segundo trabajo evalúa las implicaciones derivadas de la presencia de nanomateriales en los procesos de reciclado de envases plásticos. Se evaluaron tres films plásticos ampliamente utilizados por el sector de envase: polietileno (PE), polipropileno (PP) y polietiléntereftalato de etilo (PET) reforzados con cuatro nanomateriales diferentes (nanoarcilla, carbonato cálcico, óxido de zinc y nanoplata). Concretamente, las combinaciones testeadas fueron PE-nanoarcilla, PE-CaCO₃, PP-Ag, PET-ZnO, PET-Ag, PET-nanoarcilla.

La principal conclusión es que, si bien existen ciertas diferencias con respecto a los materiales de referencia (polímeros sin nanomateriales), la escasa diferencia de las mismas hace pensar que los usos a los que se podrían destinar estos materiales reciclados con presencia de nanopartículas serían similares. Dependerá por tanto de los requisitos específicos de la aplicación final, pudiéndose aplicar a productos cuyas demandas de resistencia o de apariencia no sean muy exigentes, tal y como sucede en la actualidad con los materiales plásticos reciclados.

En el tercer trabajo de la presente tesis se efectuó el análisis ambiental de una nanomaterial sobre un caso de aplicación específico. En concreto se realizó un análisis de ciclo de vida comparativo entre un film nanocomposite de LDPE con 4% en peso de nanoCaCO₃ (por ser este el de mayor potencial identificado en el primero de los trabajos realizados), frente a un film de LDPE virgen.

Los resultados reflejan que el uso de nanomateriales puede ayudar en la reducción del impacto ambiental global del sistema de envase debido a la mejora de las propiedades funcionales entorno a un 40% en las

categorías de impacto no relacionadas con toxicidad, así como también un ahorro en materias primas de un 38% en peso. Además se han calculado factores de caracterización para esta nanopartícula siendo éstos muy pequeños lo que refleja elevados valores de EC50 entorno 100mg/L, lo cual indica una baja toxicidad.

6.2. EVALUACIÓN DE LAS HIPÓTESIS PLANTEADAS

A continuación se exponen las conclusiones obtenidas en la tesis doctoral basadas en los objetivos pretendidos, el contraste de las hipótesis planteadas y los resultados alcanzados.

HP1. Los nanomateriales aportan nuevas prestaciones y funciones positivas para los envases.

Esta hipótesis principal se corrobora prácticamente en su totalidad a partir de los resultados mostrados en la Tabla 6 sobre las aplicaciones disponibles actualmente en mercado de diversos nanomateriales y en la Tabla 7 donde se detallan para cada una de las nanopartículas las propiedades que puede aportar. Las principales propiedades que muestran los nanomateriales son: propiedades barrera, actividad antimicrobiana, resistencia y menor permeabilidad al vapor de agua. Asimismo algunas nanopartículas permiten obtener otras propiedades menos comunes en los materiales de envase finales como pantalla UV, secuestradores de gases y biodegradabilidad. No obstante, se ha de indicar al respecto de esta hipótesis y así se discute en los resultados, que en algunos casos las propiedades aportadas no son positivas. Sirva como ejemplo las migraciones indeseadas que algunas nanopartículas como por ejemplo las nanopartículas de plata.

Asimismo, es destacable que en numerosas ocasiones las nanopartículas ofrecen al mismo tiempo más de una propiedad, lo que supone además un valor adicional importante para la aplicación de estas sustancias en los materiales de envase.

Otra de las conclusiones es que en muchas ocasiones los nanomateriales se encuentran en un estado incipiente de desarrollo, por lo que las propiedades reflejadas deberán ser revisadas por sí pudieran darse algunas variaciones cuando se realice su escalado industrial y puesta en mercado.

Destacar que no se ha considerado ninguna exclusión derivada del cumplimiento de la normativa y legislación actual. Este hecho es de especial interés cuando la aplicación de los envases se dirige a los alimentos puesto que previo a su puesta en mercado tendrá que estar oficialmente aprobado por la EFSA en Europa o la FDA en Estados Unidos.

HP2. Es posible aplicar metodologías multicriterio en el caso de los nanomateriales aplicables al envase para alimentos que ayuden a la selección de la mejor alternativa.

Esta hipótesis principal se confirma por el mapa realizado y mostrado en la Tabla 7 y la Tabla 8, donde se han clasificado y posteriormente se ha llevado a cabo un ranking respectivamente de las principales nanomateriales y nanopartículas aplicables a envases para alimentos. Esto sirve de guía preliminar y orientación para aquellos agentes que quieran conocer cuáles son las nanopartículas que ofrecen unas determinadas propiedades y en qué aplicación se encuentran disponibles en mercado. Además, permite la comparación entre unas alternativas y otras.

Sin embargo, el método realmente valora la versatilidad de una nanopartícula/nanomaterial frente al nivel de mejora proporcionado por la nanopartícula en cuestión. Esto se ha de tener en cuenta puesto que afecta a la decisión final a tomar.

HP3. Es posible el reciclado de un material de envase que incorpora nanomateriales.

La hipótesis principal de trabajo se constata tal y como indican los resultados de la Tabla 12. Si bien se corrobora que el material se puede reciclar, las características finales del material obtenido en algunos casos difieren de las características de los materiales reciclados convencionales. Dependerá de la combinación matriz-polimérica+nanomaterial y la proporción en la que se encuentre en el material final lo que determinará las propiedades finales de los materiales reciclados obtenidos.

HT3.1. Los actuales procesos de reciclado se pueden utilizar con envases que contienen aditivos, y en concreto, nanomateriales.

Esta hipótesis es corroborada por el trabajo experimental realizado en el segundo de los trabajos. Se han utilizado equipos convencionales de transformación de materiales plásticos que habitualmente se utilizan en el reciclado y procesado de materiales procedentes de materiales de envase reciclados. Estos equipos se muestran en la Figura 10. Además, se han considerado distintas concentraciones de materiales con nanopartículas para confirmar si este hecho podría poner en riesgo el uso de los equipos actuales bajo las condiciones de procesado habituales (Tabla 9), llegándose a la conclusión que en principio el equipo funcionó correctamente y los materiales obtenidos fueron correctos (Tabla 12).

HT3.2. La presencia de los nanomateriales en los envases no modifica sustancialmente las propiedades finales de los materiales reciclados obtenidos.

En el caso de esta hipótesis de trabajo se corrobora parcialmente puesto que se han observado ligeras diferencias dependientes de las combinaciones de polímero+nanomaterial así como de la presencia relativa en el material final reciclado. Siendo estos resultados los incluidos en la Tabla 10, Tabla 11 y Tabla 12, así como en la Figura 18, Figura 19 y Figura 20. Asimismo la presencia acumulativa de nanomateriales podría implicar seguramente cambios en las propiedades finales de los materiales reciclados, tendencia que se observa en los resultados alcanzados.

HP4. Es posible la evaluación ambiental de un material de envase que incorpora nanomateriales.

Esta hipótesis se constata a través de las hipótesis de trabajo HT4.1 y HT4.2. A priori, si bien se conocía que el ACV se podía aplicar, era necesario integrar aspectos críticos de los nanomateriales en relación con la toxicidad y seguridad. Además, otras consideraciones eran las relativas a la definición correcta de la unidad funcional (base/referencia de los cálculos) cuando se comparan dos productos y en este caso dos materiales de envase, con objeto de minimizar la subjetividad en la mejora que un material de envase que contiene nanomateriales puede aportar. Así, se definió un caso de estudio real para poder llevar a cabo y validar esta hipótesis y se seleccionó el carbonato cálcico en escala nano aplicado en film de polietileno de baja densidad. Los resultados que avalan el análisis ambiental global realizado se muestran en la Figura 25,

Figura 26 y Figura 27. Sin embargo, se ha de concluir que el resultado de la evaluación ambiental se ha de hacer siempre bajo la perspectiva de cada caso y en lo relativo a las categorías de impacto de no toxicidad los impactos mostrados son inferiores en el caso del material que incorpora nanomateriales. El uso de nanopartículas de carbonato cálcico no muestra un impacto ambiental significativo en las etapas de producción y procesado para fabricar plástico tipo film para envases. Y se corrobora que el empleo de nanomateriales puede contribuir a evitar el impacto ambiental (sobre un 40% en categorías de impacto no relativas a toxicidad) junto con un ahorro en el uso de material necesario (-38.32%).

HT4.1. La evaluación del impacto ambiental de la toxicidad de un nanomaterial puede llevarse a cabo mediante ACV empleando datos procedentes de ensayos toxicológicos.

Esto se demuestra por los resultados finales incluidos en la Figura 26 y Figura 27. Al igual que en otros ACV, se ha disponer de los datos de inventario de los procesos y materiales que intervienen. En este caso se desarrolló un inventario específico de nanocarbonato cálcico (nanoCaCO_3) y de los procesos de transformación, que se incluyeron en las tablas (Tabla 16, Tabla 17 y Tabla 18). En el caso de los nanomateriales el interés del análisis ambiental es la incorporación de datos procedentes de ensayos de ecotoxicidad, siendo además necesario el cálculo de los factores de caracterización mediante un método avalado como el USEtoxTM. Estos resultados se muestran en la Tabla 19, Tabla 21 y Tabla 22. Los valores de los factores de caracterización fueron del rango de $7.2\text{E-}46$ a $2.9\text{E-}58$, lo que es muy bajo. Esto se ve reflejado en los valores elevados de EC50 (100 mg/L) medidos para carbonato cálcico bajo condiciones experimentales con *Daphnia magna* y *Pseudokirchneriella subcapitata*. Esto supone que la toxicidad de nanoCaCO_3 solo tiene lugar cuando se encuentra en concentraciones muy elevadas.

HT4.2. Se pueden realizar comparaciones ambientales entre dos materiales de envase en función de sus propiedades asegurando que ambos tienen la misma unidad funcional.

En estos casos se ha de garantizar que las mejoras alcanzadas por un determinado material no se incorporan de manera subjetiva, sino que se realiza de modo objetivo. Se confirma con el trabajo

realizado que, si se utiliza el índice de Ashby para reflejar la propiedad mecánica mejorada, esto permite incluir en los cálculos de manera objetiva este hecho. De este modo, se puede evaluar la mejora ambiental que se produce comparativamente con el sistema ambiental que no incluye nanomateriales. Por tanto, la aplicación de los índices de Ashby (ecuaciones 7 y 8) permiten seleccionar adecuadamente la unidad funcional en el caso de llevar a cabo comparaciones entre materiales equivalentes.

7. CONCLUSIONES

7. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones alcanzadas se estructuran en los tres aspectos clave analizados en esta tesis: (1) mejora de las propiedades que los nanomateriales aplicados en envases para alimentos pueden aportar y su priorización, (2) evaluación de la influencia que la presencia de los nanomateriales en envase puede tener sobre la calidad del material reciclado obtenido y (3) la evaluación ambiental, incluyendo toxicidad que se puede derivar del uso de un nanomaterial.

Mejora de las propiedades que los nanomateriales aplicados en envases para alimentos pueden aportar y su priorización.

1. Los nanomateriales en su aplicación como aditivos de envases, pueden ofrecer mejoras en las propiedades técnicas, activas e inteligentes de las aplicaciones finales. Las principales propiedades identificadas son: propiedades barrera, actividad antimicrobiana, propiedades mecánicas y menor permeabilidad al vapor de agua.
2. Algunos nanomateriales pueden incluso aportar distintas propiedades al mismo tiempo.
3. Los cinco nanomateriales que en mayor número de propiedades mejoran los envases finales son: las nanopartículas de CaCO_3 , las nanopartículas de quitosano, las nanofibras de carbono, los nanotubos de carbono y los nanocristales de celulosa. No obstante, cada caso requerirá de una aplicación y evaluación diferente.

Evaluación de la influencia que la presencia de los nanomateriales en envase puede tener sobre la calidad del material reciclado obtenido.

4. La incorporación de los nanomateriales como aditivos en materiales de envase no afecta a la reciclabilidad de los mismos.
5. Los materiales reciclados derivados de residuos de envase que incorporan nanomateriales tienen peores características que los

materiales vírgenes, pero similares a los actuales materiales reciclados.

6. Las propiedades de los materiales reciclados que incorporan nanomateriales empeoran conforme la presencia de los nanomateriales es mayor en el flujo de partida.

La evaluación ambiental, incluyendo toxicidad que se puede derivar del uso de un nanomaterial

7. En la evaluación ambiental de los nanomateriales utilizando ACV se han de incorporar los resultados de ensayos de ecotoxicidad, además de los datos ambientales de todas las etapas del ciclo de vida que se consideren en el estudio.
8. La evaluación ambiental de nanomateriales se ha de realizar caso a caso.
9. En el caso concreto de nanopartículas de CaCO_3 en envase, su aplicación contribuye a la reducción de hasta un 40% en categorías de impacto no relativas a la toxicidad, además de una reducción de material de envase de un 38% con respecto a un envase sin este aditivo. Además, se ha visto que los impactos relativos a la toxicidad son muy bajos y sólo se producen cuando se encuentra en concentraciones muy elevadas.

8. DESARROLLOS FUTUROS

8. DESARROLLOS FUTUROS

Las investigaciones de la presente tesis doctoral han servido para alcanzar los objetivos establecidos y contrastar las hipótesis planteadas. De los resultados obtenidos, surgen nuevas líneas de investigación que pueden, por un lado, mejorar y completar lo realizado y, por otro, seguir avanzando en el análisis, la cuantificación y la minimización de los impactos ambientales asociados a los envases y embalajes que incorporan nanomateriales. Estas líneas de trabajo son:

- Incorporar las patentes existentes en el mapa de aplicaciones de los nanomateriales. Conocer e incorporar todas aquellas nuevas aportaciones y potenciales usos comerciales que vayan surgiendo así como las posibles patentes que puedan haber en este campo, puesto que se trata de un campo (el de los nanomateriales) en pleno proceso de desarrollo y constante evolución. El trabajo realizado, si bien ha incluido algunas de ellas, se ha centrado más en la bibliografía y desarrollos científicos.
- Adaptar del método de USEtoxTM en su uso a nanomateriales, puesto que los factores que utiliza están diseñados para sustancias inorgánicas fundamentalmente. En este sentido, a la hora de evaluar la toxicidad de las nanopartículas y sus efectos ambientales e impactos, este método es un buen punto de partida pero se encuentra aún en desarrollo y en el caso de las sustancias inorgánicas aún no dispone de datos y factores necesarios para realizar una evaluación específica.
- Desarrollar de inventarios de ciclo de vida de nanomateriales. Debido a su incipiente estado de desarrollo en algunos casos, y aplicaciones en otros, así como en la protección de la confidencialidad, aún no existen bases de datos completas para muchos de los nanomateriales que se están utilizando, lo que puede impedir realizar evaluaciones ambientales de los mismos así como su conocimiento en profundidad por parte de terceros.
- Realizar análisis de impacto ambiental de las nanopartículas bajo la perspectiva del caso por caso. La alta variabilidad en la constitución, usos, fabricación de los nanomateriales hace que no

se pueda generalizar ni dar un resultado global de impacto ambiental de nanomateriales. Por tanto, cada caso requerirá de una evaluación específica que incorpore los datos y funciones de cada una de ellas.

- Simplificar los métodos de ensayo de toxicidad así como su integración en los métodos actuales de evaluación de impacto. Resulta en algunos casos complejo integrar la evaluación ambiental del método ACV con los métodos de ensayo de toxicidad. Los conceptos y términos en algunos casos son difíciles de interpretar al ser dos campos diferentes. Habría que hacer un esfuerzo por mejorar la comprensión de los términos y factores a utilizar así como una unificación o un sistema de conversión más fácil para conseguir integrar perfectamente ambos métodos.
- Estudiar la adaptación de los actuales procesos de reciclado en el caso de que el uso de nanomateriales sea mayoritario. Las conclusiones a las que llegamos se basan en que el uso de nanomateriales en envase es actualmente muy incipiente y por tanto su presencia en los flujos de reciclado de materiales aún no es muy alta. En este sentido su efecto sobre los procesos de reciclado es inapreciable. Así, habría que considerar el caso en que esta presencia fuera más generalizada si los actuales procesos podrían funcionar como lo han hecho hasta ahora o bien hay dificultades técnicas o de otro tipo que resolver.
- Analizar los ciclos consecutivos de reciclado y su efecto en el material reciclado final. En este caso se han realizado un único reciclado para cada uno de los materiales, pero se debería estudiar el caso de un re-reciclado del mismo material para poder conocer los efectos que sucesivos reciclados de materiales que contienen nanopartículas pueda tener debido por ejemplo a efectos de la temperatura, presencia de otros flujos de materiales, contaminantes, etc.
- Buscar alternativas al reciclado para este tipo de materiales que pudieran ser más óptimas (por ejemplo; recuperación energética), así como potenciales aplicaciones finales de los materiales reciclados.

- Conocer, además de los efectos sobre materiales reciclados y los procesos de reciclado que es mayoritario actualmente, si el uso de nanomateriales puede tener efectos en otros tipos de valorización como pueden ser la recuperación energética y/o el compostaje y la biodegradación.

9. ANEXO. COMPENDIO DE PUBLICACIONES

ARTÍCULO 1.

NANOMATERIALES: UN MAPA PARA SU SELECCIÓN EN APLICACIONES DE ENVASE PARA ALIMENTOS

Sánchez, C., Dobón, A., Hortal, M., Cloquell, V. A. 2014. *Nanomaterials: a Map for Their Selection in Food Packaging Applications*. Packaging Technology and Science, 27, 839–866.

Nanomaterials: a map for their selection in food packaging applications

Authors: Sanchez C.*(1), Dobon A.(1), Hortal M.(1), Cloquell V.A.(2)

(1) Packaging, Transport & Logistics Research Center (ITENE)

(2) Universitat Politècnica de València

* Parque Tecnológico, C/Albert Einstein 1, 46980 Paterna (Valencia), Spain

Abstract

Even though research on nanotechnology has increased rapidly in the last decades, the application of nanotechnology in food and beverage packaging started to show an interest in the scientific community much more recently. Food safety, quality and improvements of properties compared to conventional materials make nanomaterials a very attractive in the field of food and beverage packaging applications. Furthermore, in many cases nanomaterials are used for both food packaging and the food contained, especially when we talk about nanomaterials for active and intelligent packaging. Oxygen scavengers, antimicrobial nanomaterials and nano-biosensors are some examples of current research efforts on nanomaterials for food packaging. This fact has led to a variety of nanoparticles and nanomaterials. The wide range of existing nanomaterials could make its selection for food packaging applications a challenge. Thus, building up a map based on the current state-of-the-art of nanoparticles and nanomaterials is required. Furthermore, there is a need to classify all the nanomaterials used specifically in food packaging, independently of their nature, the packaging material and the way they are integrated to this material. In this paper, a classification of latest advances in this field was made accompanied by use of Multicriteria Decision Analysis (MCDA) in order to find which are the most relevant (and/or expected to be potentially exploited in a near future) nanomaterials in the area of food packaging.

Keywords (up to 6 words)

Nanoparticles, Nanomaterials, Food packaging, Ranking, Multi-criteria Analysis

1. INTRODUCTION

The main functions of packaging are the containment of a product, the preservation and protection of the product's integrity and quality, the product's presentation and identification as well as consumer's information. Moreover packaging is a marketing element. Indeed, food packaging accounts in 2009 for 30.0% of the global packaging market with a projected value of \$193.0 billion [1]. As regards food packaging, the preservation of food safety and quality has always been a major concern since food needs to be conserved on the one hand from contamination and spoilage by microorganisms, and on the other hand from wastage and spoilage when food is exposed to atmospheric gases, moisture and light for prolonged periods [2].

The use of nanomaterials in conventional food and beverage packaging materials can increase food safety and quality. Indeed, nanomaterials can improve the mechanical, barrier and antimicrobial properties of the food packaging materials [3] and therefore they can increase quality, shelf-life and safety of food and drink products [2]. Besides, when incorporated as nano-sensors, they can trace and monitor the food condition during transport and storage. However, these new materials still must overcome certain barriers in safety, technology, regulation, standardisation, trained workforce and technology transfer [3].

Readers must take into account that nanomaterials for food packaging do not just refer to nanoparticles, but it also embraces nano-sized fibres or plates [4], and they also include nano-structured material such as nanocomposites, materials with nanostructured surfaces, assembled nanomaterials or shell structures (Figure 1). In accordance with ISO/TS 80004-1:2010 [5], the main requirement in order a material could be considered as nanomaterial is either having whichever external dimensions in the nanoscale, or having internal structure in the nanoscale.

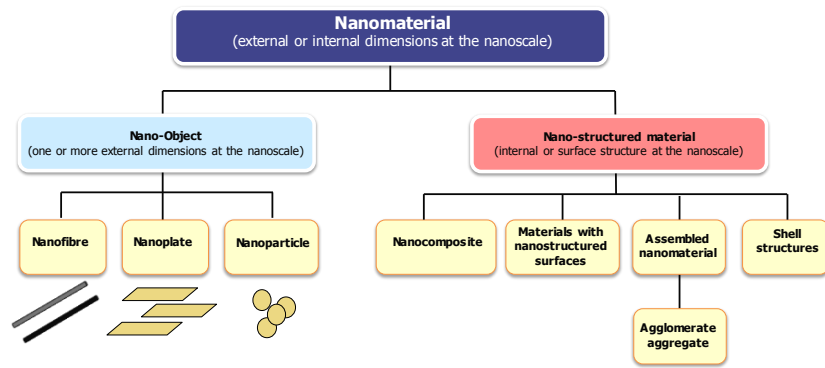


Figure 1. Classification of nanomaterials in accordance with ISO TS 27687:2008 [4] and ISO TS 80004-4:2011 [5] standards. Source: [6].

Even though research on nanotechnology has increased rapidly in the last decades, the application of nanotechnology in food and beverage packaging started to show an interest in the scientific community much more recently. Consequently, it is noteworthy to have a closer look at the evolution of worldwide research in nanotechnology in order to understand the relevancy of this field. The number of publications from the last century to nowadays was analysed in the databases included in the Web of Knowledge (WOK) platform, i.e. Web of Science and MEDLINE. One of the main outcomes of this analysis was that publications on nanotechnology have risen significantly from the beginning of this 21st Century. However, publications about nanotechnology for food and beverage packaging (from now and on, referred as food packaging) were very few at the beginning of the century and they significantly increased as of 2010 (Table 1).

Table 1. Summary of the bibliographic analyse about publications related to nanotechnology and more especially to food-packaging related publications, own realisation based on an analyse done in the WOK platform

Year	Number of publications on nanotechnology in the corresponding year ¹	N° of publications on nanotechnology in food and beverage packaging ²	Geographical research area of food packaging-related publications			
			Europe	Asia	North America	Rest
1991	2,000	-				
1998	10,000	2				
2005	50,000	13				
2010	100,000	76				
2012	125,000	108				
Total	> 900,000	440	40 %	24 %	19 %	17 %

¹ In the field “Topic”, research keywords used are: nano*. Numbers are rounded down to the inferior thousand.

² In the field “Topic”, research keywords used are: nano* AND food/beverage packaging

³It includes South America, Mid-Orient, Oceania and North Africa.

From the analysis of the publications on food packaging, it was found that several authors reviewed the application of nanotechnology in food packaging [7] [8] although some of them considered also a combined approach by looking at both packaging and food contained [9] [10] [11] [12] [2] [13] [14] [15]. It should be also pointed out that some reviews are related only to specific nanomaterials and nanoparticles like chitosan [16] [17], nano-based polymers [3] [18] or bio-nanocomposites [19].

One of the main conclusions from bibliographic research is that right now there is a clear dispersion of the data which makes really difficult to build up a comprehensive and clear state-of-the-art of the use of nanomaterials in food packaging applications. The contribution of this paper is to classify and describe this wide range of nanomaterials for food packaging applications independently of their nature, the packaging material and the way they are integrated to this material. However, such classification is

not enough to find out which of these nanomaterials are really relevant and/or will show a clear potential for food packaging. As a result of that, it was decided to use Multicriteria Decision Analysis (MCDA) for such selection.

Theoretically, the selection of the most suitable nanomaterial for the design and development of a packaging depends on, at least, three key criteria: (1) technical properties, (2) environmental impact and (3) economic performance.

On the one hand, the evaluation of technical properties should be used to classify nanomaterials in accordance with their potential applications, whenever improving technical performance of the packaging design. Besides, the environmental impact analysis of nanomaterials for food packaging should be covered by a conventional Life Cycle Assessment (LCA) combined with Risk Assessment (RA) in specific life cycle steps [6], mainly due to the safety concerns about some of nanomaterials [3] [20]. In fact, Magnuson [13] stated that the exposure to nanomaterials in the human food chain may occur at different stages during the life cycle of the food (e.g.: in agricultural operations, other industries, etc.) and not only through intentional uses in food manufacturing, whereas the toxicology literature on oral exposure to food-related nanomaterials is limited.

Finally, the economic performance can be evaluated using well-known techniques of cost-benefit analysis widely addressed in the literature [21] [22]. However it seems to be difficult to be included as most of the applications are still on an early stage of development, being difficult to find reliable data.

In spite of above mentioned criteria, technical performance must be prioritised as a first step for nanomaterial selection. To sum-up, the main objective of this paper is to compile a comprehensive map that includes all the applications of nanomaterials for food packaging. Some secondary objectives will be also covered by this paper like (a) a review of the state-of-the art of nanomaterials in food packaging, (b) a screening of nanomaterials used in food packaging applications based on their main properties and market use as well, (b) a first attempt for quick selection of the most relevant (and potential) nanomaterials for food packaging.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1 Bibliographic review

This paper has been based on the research literature, scientific reports as well as grey literature, about nanomaterials and nanoparticles for food packaging applications. The review work has been focused in three main issues for nanomaterials and nanoparticles in food packaging: (a) uses and properties, (b) current market and (c) food safety regulations. Both general reviews on nanomaterials for food packaging and nanomaterial-specific references have been considered.

First, a general search was carried out to review the applications, properties, uses and market data of nanomaterials in food packaging. Once the main nanomaterials families were identified, the search was refined to the types and sub-types of such nanomaterials. Finally, a search was carried out focusing on the food safety of nanomaterials used in food and beverage packaging. The combination of keywords used is shown in Table 2.

Table 2. Combination of keywords for the literature research carried out in this work

Type of search	Combination of keywords	
General search	«Food packaging»; «Beverage packaging»	« Nanomaterials »; « Nanoparticles »; « Metal nanoparticles »; « Carbon nanoparticles / nanotubes »; « Nanoclays »; « Nanopolysaccharides »; « Nanocomposites »; « Nanobiocomposites »; « Alginate-chitosan »; « Calcium carbonate »; « Layered Double Hydroxides »; « Quantum dots »; « Nanolaminates »
Food safety	«Nano*»	«Toxicity / safety» AND «Food/beverage packaging»

As a result of this search work, a series of articles and reports were selected as function of the data that they provide about applications, properties, and market and food safety regulations of the nanomaterials. As regards applications and properties, the

selection criteria were: types of nanomaterials, function/properties, use, type of packaging, current status, drawbacks and improvements. For market scale, the selection criteria were: type, trademark, producer, application, market share, scale, market projection and the approval for food contact use. Finally, as regards food safety, the documents selected were related to regulation issues about the risks of nanotechnology for food.

2.2 Multi-Criteria Decision Analysis

As stated above, Multicriteria Decision Analysis (MCDA) was used for a selection of the most relevant (and potential) nanomaterials for food packaging. In a multi-criteria analysis, the sequence of steps for the selection process is as follows [23]:

1. Alternative (i). The objective is to determine the set of nanoparticles and nanomaterials compatible with the objectives of packaging design.
2. Criteria (c_j). The main criterion used in this paper has been the technical performance as cited *supra*.
3. Weighting of criteria (w_j). Weights enable to quantify the importance of the criteria for the decision maker. This quantification can be accomplished by various techniques, among which Analytic Hierarchy Process (AHP), Analytic Network Process (ANP), Fuzzy Analytic Hierarchy Process (FAHP).
4. Values matrix (v_{ij}). This matrix gives the value reached by each alternative on each criterion. It can be done by expert opinions expressed in ordinal scales or by indicators.
5. Normalized values matrix (n_{ij}). The values obtained in the previous step should be expressed on a common scale. Commonly used are linear functions or value functions for normalized values in the range (0, 1).
6. Aggregation. The last step is to add the normalized values to obtain an ordering of the alternatives (Roy alpha problem) or a ranking of the alternatives (Roy beta problem).

As stated earlier, getting the value (v_{ij}) in the case of the criteria "economic performance" and "environmental impact" can be

accomplished by indicators based on cost-benefit analysis [22] [21] [24] and indicators based on combined LCA-RA approach for nanomaterials, respectively. However, it is necessary to define an index (or composite indicator) for the evaluation of alternatives according to their technical properties. Thus, in the present contribution, a specific index has been developed to obtain values of alternatives corresponding to the criterion "technical properties". Building the Normalised Index of Technical Properties (NITP_i) is performed by the following formula (equation 1):

$$NITP_i = \omega_{NI} \cdot NI_i + \omega_{NA} \cdot NA_i + \omega_{NIIn} \cdot NIIn_i \quad (1)$$

Where:

$NITP_i$: Normalised Index of Technical Properties for the nanocomposite "i"

NI_i : Normalised Indicator of Improved Properties for i-alternative (see equation 2)

NA_i : Normalised Indicator of Active Properties for i-alternative (see equation 3)

$NIIn_i$: Normalised Indicator of Intelligent Properties for i-alternative (see equation 4)

ω_{NI} : Weighting factor of "improved properties indicator" NI

ω_{NA} : Weighting factor of "active properties indicator" NA

ω_{NIIn} : Weighting factor of "intelligent properties indicator" $NIIn$

$$\omega_{NI} + \omega_{NA} + \omega_{NIIn} = 1$$

The indicators in the index correspond to the technical information gathered in this study (see section 3.2), which are calculated using the equations 2, 3 and 4:

$$NI_i = \sum_k \partial_{ik} \omega_k \quad (2)$$

Where:

NI_i : Normalized Indicator of Improved Properties for i-alternative

∂_{ik} : 1 if i-alternative has got the k-improved property; else, 0

ω_k : Weighting factor of k-improved property; $\sum_k \omega_k = 1$

$$NA_i = \sum_l \partial_{il} \omega_l \quad (3)$$

Where:

NA_i : Normalized Indicator of Active Properties for i-alternative

∂_{il} : 1 if i-alternative has got the l-active property; else, 0

ω_l : Weighting factor of l-active property; $\sum_l \omega_l = 1$

$$NIn_i = \sum_m \partial_{im} \omega_m \quad (4)$$

Where:

NIn_i : Normalized Indicator of Intelligent Properties for i-alternative

∂_{im} : 1 if i-alternative has got the m-intelligent property; else, 0

ω_m : Weighting factor of m-intelligent property; $\sum_m \omega_m = 1$

3. RESULTS

3.1 Selection of indicators for nanomaterials' classification

Nanomaterials used in food packaging cover a wide range of materials which can be either organic or inorganic, and with one, two or three dimensions in the nano-sized range. Furthermore such materials may provide different functions as a result of their intrinsic nature and depending on the matrix in which the nanomaterial is embedded. Consequently, it is necessary to define a methodology in order to classify the nanomaterials used in food packaging applications and take into account all these particularities.

A good starting point to clarify the map of nanoparticles and nanomaterials in food packaging is Han et al.'s review [18] related to the safety assessment for nanomaterials in food packaging. The authors briefly described the main potential applications of nanoparticles within the food packaging sector, distinguishing among three main groups of nanomaterials (NMs) and nanoparticles (NPs): NPs-reinforced packaging, active and intelligent food packaging and biodegradable nanocomposite food packaging. However, such brief description makes impossible to

gain insight on the current and future trends of nanoparticles and nanomaterials in food packaging.

Based on the papers, articles and reports reviewed, nanomaterials for food packaging could be classified into three main groups as function of the properties provided: (1) NMs for improved properties, (2) NMs providing active properties and (3) NMs providing intelligent functions.

Improved properties

Improved properties due to the use of nanomaterials include a wide range of physical and chemical properties. These are mainly related to: (a) mechanical properties (resistance to impact, Young's modulus and flexural modulus), (b) barrier properties against gases (mainly ingress of O₂ and loss of CO₂) as well as to moisture, (c) thermal stability, (d) UV blocking properties, (e) biodegradability, and (f) transparency.

Mechanical properties

MNs can be used to improve a wide range of mechanical properties like resistance to impact, Young's modulus and flexural modulus of the materials in which the NP is used. Some examples are silica nanoparticles [3], nanotitanium nitride, calcium carbonate nanoparticles [25] [26] [27], nanoclays [14] [15], or starch and cellulose nanocrystals [28] [29] and amorphous starch nanoparticles [30] [31].

Several types of carbon-based nanoparticles are also providing better mechanical strength for packaging applications like carbon nanofibres and carbon nanotubes [29], although the use for food packaging is still not so clear. In fact, Sanchez-Garcia [29] recognizes that the strong black colouring and the issues of non-intended migration and potential toxicity make the use of these nanomaterials more adequate for niche applications.

Chitin and chitosan nanoparticles embedded in polymer matrices produce nanocomposites with better mechanical properties as reported by several authors [32] [16] [13] [12] [28]. It should be pointed out the contribution of mechanical properties of nanoclay-based nanocomposites both in oil-based (Nylon, PA, PCL, PBS) [14] [19] [29] [33] and bio-based polymeric matrices (PLA, PHB, TPS) [19] [29] [34] [35]. This is especially relevant in case of exfoliated nanocomposites filled with layered silicates of

high aspect ratio, where usually all the mechanical properties (resistance to impact, Young's modulus, flexural modulus and heat distortion temperature) appear to be substantially enhanced [19], probably due to the creation of a three-dimensional network of interconnected long silicate layers.

Barrier properties and water vapour permeability

Many of the identified nanoparticles in this review have been oriented to enhance the barrier properties of the matrices on which these are embedded. This is the case of the use of bio-based plastics because of the poor barrier properties and weak mechanical properties shown by natural polymers, for which the use of nanoparticles can be used to improve barrier properties [19]. The most interesting nanoparticles for improving barrier properties are the nanoclays, which include a wide range of types (some of them already available as commercial products) of kaolinite [15] [3] [36], montmorillonite [14] and vermiculite [30]. Furthermore the use of commercial grades of montmorillonite clays like Cloisite® series [37] [38] [39], is a matter of interest in advanced research of new bionanocomposites like PLA, although also for oil-based materials like PET [29] based on Nanobioter™. It should be also pointed out that clays are not at nano-scale by nature, but they become nano-sized when they are dispersed in a polymer matrix, since the layers of the clays are exfoliated producing then nanocomposites [30].

Furthermore, cellulose nanocrystals, MFC¹ and starch nanocrystals have demonstrated its ability for improved barrier properties [28] [29], some of them already patented for laminates containing MFC layers aimed at food packaging applications [40].

UV blocking

Metallic nanoparticles are also able to be used in food packaging as UV blocker. The most common example is TiO₂, although research with copper, MgO and ZnO nanoparticles has been also carried out [8] [3]. Besides metallic nanoparticles, organomodified mica embedded in PCL, PHBV and PLA matrices has also shown certain UV/visible light blocking action that could be of interest in food packaging use [29].

¹ MFC usually consists of aggregates of cellulose microfibrils (Siro and Plackett, 2010)

Biodegradability

Many authors have stated that nanomaterials shows a potential for biodegradability [16] [34], although none of them have reported quantitative results.

Transparency

Nanocomposites can offer extra benefits like transparency [19]. High transparency PHB-bacterial nanocomposites were developed by Zhijiang [34] due to the presence of nano-sized spherulite and fibrils of PHB and bacterial cellulose.

Active properties

On the other hand NPs providing active functions are those able to react against changes within the packaging environment. Active properties are usually connected to prevention of microbial growth as well as to the absorption of gases like O₂.

Antimicrobial activity

Antimicrobial activity has been observed in many nanoparticles like those pertaining to metals, semi-metals and alkaline-earth metals (Ag, Zn, MgO, TiO₂, CdSe, CdTe, Au, Al₂O₃ and iron oxides) [3] [8] [41] [42] [10] [14], as well as with nisin nanopeptides or chitin/chitosan [12] [32] [16] [13].

In case of Ag, the effect of the increase of use of nanoscale silver on human health and the environment is still unclear [8]. Migration to the food has been observed [3]. However, nanosilver has a high spectrum antimicrobial to preserve the shelf life. For instance, nanosilver is selective to *Listeria monocytogenes*, *Salmonella typhimurium*, *Escherichia coli* O157:H7 [13], *Lactobacillus plantarum* [43] and *Staphylococcus aureus* [39].

In comparison with nanosilver, ZnO and MgO are expected to provide a more affordable and safe food packaging solutions in the future [3], but also a greater ability to inhibit the growth of microorganisms [18]. For instance, Emamifar et al. [43] reported the use of a nanocomposite film of PE containing nano-ZnO for orange juice packaging with a reduction of the number of *Lactobacillus plantarum*. Furthermore, MgO can be used as photocatalytic disinfecting agent [3].

It should be noted that in case of TiO₂ migration to the food has been observed. The use of TiO₂ as a photo-catalytic disinfecting material for surface coatings is under study in packaging [3].

Besides the above mentioned nanomaterials, composites based on Layered Double Silicates (LDH) are promising active food packaging systems because of the antimicrobial properties of the anions anchored to the LDH layer capable to control undesirable growth of microorganisms on the surface of foods [44].

Oxygen-scavenging

Even though most of these active properties are directly connected to antimicrobial activity, it has been reported that nanocrystalline TiO₂ can be used to obtain oxygen scavenger films [45], and nano Ag-TiO₂ particles may act as ethylene absorber in bags [46].

Some nanoclays like Aegis OX ®, which is an oxygen-scavenging barrier resin formulated for use in co-injection PET bottle applications e.g. beer, fruit juice and soft drinks, also exhibited some antimicrobial properties [14].

Self-cleaning surfaces

Few references were found related to the use of nanoparticles for producing self-cleaning surfaces. Nanosilica particles were reported as for self-cleaning films [9]. Furthermore, plastic wrap which sterilize under indoor lighting conditions based on zinc oxide has been mentioned by Han et al. [18].

Intelligent properties

NMs providing intelligent functions are a step beyond on which the NMs can be used to inform consumers and users about certain properties of the packaged food. Some examples are nano-carbon black and modified carbon nanotubes which can be used as a biosensor in response to food spoilage, whereas metal NPs like TiO₂ can be used in oxygen-sensing inks for tamper proofing [10]. Neethirajan and Jayas [11] mentioned the use of gold and platinum for food product identification using a biological fingerprint combined with recorded quality characteristics in the form of nanobarcodes.

Other authors also reported the use at lab-scale of nanocrystalline SnO₂ as a colorimetric indicator for O₂ level [47]. Cushen [48] has

mentioned the use of nanoparticles of CaCO_3 as freshness indicator for fish.

Carbon black nanoparticles are currently used in market applications like Opalfilm, where these nanoparticles are employed in biosensors capable to change colour in response to food spoilage [10] [18]. Bio-sensors to detect microorganisms, toxic substances and spoilage of foods or beverages based on carbon nanotubes have been mentioned by several authors [10] [3] [32]. The use of α -lactalbumin nanotubes has also been explored for binding of food components such as vitamins or enzymes. α -lactalbumin nanotubes could be used to encapsulate and protect nutraceuticals or to mask undesirable flavor or aroma compounds [15] [49].

However, we would like to point out that the application of CNT for food applications has been slow down as several studies suggest that CNTs are cytotoxic to human cells, at least when in contact to skin [3]. As a result of that non-intended migration likelihood and potential toxicity, make the foreseeable use of these nanomaterials more adequate for very specific and niche applications [29].

A very incipient research area of nanoparticles for food packaging is the use of quantum dots. Quantum dots are nanocrystals of inorganic semiconductors that are somewhat restricted to a spherical shape of around 2 to 8 nm diameter. Their use for pharmaceutical and medicine applications is more developed than for food packaging, although some authors have reported research on these materials for the control of pathogen and toxic substances [50] [51].

Combined functionalities

In spite of such basic classification on functionalities, it should be pointed out that some NPs may exhibit various functions at the same time. For instance TiO_2 and MgO NPs can be used as antimicrobial (active property) and blocker (improved property) against the oxidizing effects of UV radiation [8] [3]. Calcium carbonate nanoparticles can also improve mechanical and barrier properties while being antimicrobial and oxygen scavenging at the same time [25] [26] [27].

Single and multiwall carbon nanotubes (CNTs) can also provide improved and active properties. Indeed, on the one hand, they increase some mechanical properties (tensile strength, Young modulus, toughness) and enhance barrier properties like the water vapour transmission rate up to 200% in PLA [32]. On the active side properties, it has been reported at lab scale that CNTs show selective antibacterial properties against *E. coli* [12] and can be used for controlled release of an antimicrobial [29]. However, concerns about safety for food applications have to be considered [3] [29].

Chitosan nanoparticles may also have improved and active functions since active antimicrobial effects against *Staphylococcus aureus* and *L. monocytogenes* [13], as well as to fungi [16] have been observed together with enhanced mechanical and barrier properties.

It should be also pointed out the combined improved properties (mainly barrier properties) of mica nanocomposites and nanowhiskers with active antimicrobial properties as reported by Sanchez-Garcia et al. [29].

Current market applications of nanoparticles and nanomaterials in food packaging applications

One of the main conclusions achieved by performing this review is that many of the applications of nanoparticles and nanomaterials for food packaging sector are still in its infancy. A deep review of the saleable solutions of nano-based food packaging is summarized in Table 3. The main conclusion from this table is that the most common applications of nanoparticles and nanomaterials in food packaging are devoted to the use of well-known antimicrobials like Ag and ZnO metal nanoparticles. Silicon oxide nanoparticles are mainly used in form of coating [3] [42]. Clays and Ag zeolites are also widespread as commercial applications especially for PET coating of bottles [14] [3] [42] as well as intermediary solution between PA and PVOH [14] in terms of cost and barrier performance. It should be also pointed out the first commercial applications of carbon nanoparticles and nanotubes for food packaging, even though there is an increasing concern about safety issues [3] [29].

Table 3. Review of current market applications available on the market (source: own compilation)

Type	Nano-particle	Trademark (if available)	Producer	Application	Ref.	
Metal nanocomposites	SiO ₂	N/A	SIG Chromoplasts P SiO ₂	Silicon oxide coating layer by plasma deposition of less than 100nm inside PET bottles.	[3] [42]	
		N/A	Bayer Polymers	Packaging film enriched with silicate nanoparticles, which reduces the entrance of oxygen and other gasses, and the exit of moisture. Prevent food spoilage		
	Ag	Fresher Longer™	Sharper image	Antibacterial containers for fruits, vegetables, herbs, breads, cheeses, soups, sauces and meats		
		Fresh Box Silver	BlueMoon Goods	Antibacterial food containers		
		Baoxianhe	Quan Zhou Hu Zeng Nano Technology	Bactericidal containers for fruits, dry goods, vegetables, fruit juice and other		
		Nano-silver (NS)	A-DO Global	Colloid surface coating of the food container, which brings the antibacterial, antibiotic effect by Nano-silver		
		N/A	N/A	Plastic bags for food treated with silver		
		N/A	N/A	Food product identification using a biological fingerprint combined with recorded quality characteristics in the form of nanobarcode		
	Au	N/A	N/A			[10] [3] [42]
	Pt	N/A	N/A			[11] [3] [42]

	ZnO	N/A	SongSing Nano Technology	Plastic wrap which sterilize under indoor lighting	[18] [3] [42]
	TiO ₂	N/A	University of Strathclyde	UV-light activated, TiO ₂ NPs based, oxygen-sensing ink, for tamper proofing	[18] [3] [43]
Metal/clay nano-compo-sites	Silver zeolites	Zeomic Sinanen	Zeomic Co. Ltd.	Packaging film	[3] [42]
		Agion ®	Agion Technologies	Based on zeolites for a controlled release of elemental ions which attack microbes and inhibit their growth	
Clay nanocomposites	Nano-clay	Imperm ®	Nanocor Inc.	Used in multi-layer PET bottles and sheets for food and beverage packaging to minimise the loss of CO ₂ from the drink and the ingress of O ₂ into the bottle	[14] [3] [42]
		Aegis ® OX	Honeywell	Oxygen-scavenging barrier resin formulated for use in co-injection PET bottle applications e.g. beer, fruit juice and soft drinks	
		Durethan ® KU2-2601	Bayer AG	Polyamide (PA) and layered silicate barriers for applications where conventional PA is too permeable and EVOH coatings too expensive (e.g.: paperboard juice containers)	
		N/A	Southern Clay Products, Inc.	Commercial nanoclay grades for nanocomposites	

Nanopoly-sacharides	Starch	Mater-Bi ®	Novamont	Commercial pellet grades for various applications (compostable cutlery, disposable cups, waste bags, etc.)	[28]
		Ecosphere ®	Ecosynthetix	Biolatex binder	[28]
		Verdepack	New Ice Inc	Biodegradable polylactic acid and polycaprolactone obtained from polymer nanocomposites of corn plant	[11]
		N/A	Archer Daniels Midland CO		
		N/A	Sharp Interpack		
		N/A	RPC Group		
Carbon nano-particles	Carbon	Opal film	University of Southampt on, & Deutsches Kunststoff-Institut	Film that incorporates 50 nm CB NPs, to change colour in response to food spoilage	[18]
Carbon nanotube composites	Carbon nano-tubes	MWNT (Multi Wall Nano Tube)	Georgia Technology	MWNT based biosensor, to detect microorganisms, toxic proteins, or spoilage of foods and some beverages. Procuded only at lab scale. There are currently safety concerns for food applications	[3] [32]

In spite of only few commercial nanomaterials are already on the market (Table 3), it should be taken into account that market forecasts predicted an increase from 7 billion of \$ in 2008 to 20.4 billion of \$ in 2010 [11] while increases to 6 billion of \$ in 2012 [9] and 7.30 billion of \$ in 2014 are also expected [3]. Even though the values are changing as function of the author selected, it clearly seems that nanoparticles and nanomaterials with active properties will take up to 60% of the total market share [3], whereas intelligent nanoparticles/nanomaterials will only represent just a 4% of the market.

Considering current commercial applications, main uses in food packaging are related to meat and bakery products as well as for bottled water and carbonated drinks [3].

Furthermore geographic location plays an important role in the development of commercial use of nanoparticles and nanomaterials. While in the US, improved and active packaging is already being successfully applied to extend shelf-life, in Europe is coming slowly due to the legislation restrictions and the lack of knowledge about acceptability by consumers, the efficacy of such systems and the economic and environmental impact such systems may have [3] [9]. As a result of that we decided to explore which is the current situation about nanomaterials and food safety.

Approval for food contact

The use of nanomaterials for food packaging applications is regulated at European level by the European Food Safety Agency (EFSA) and by the Food and Drug Administration (FDA) in USA.

Focussing on the European Regulations, the general Framework on Food Contact Materials (EC) No 1935/2004 [52] does not mention nanoparticles to be used as food contact materials. However, the Regulation (EC) No 450/2009 on active and intelligent materials and articles intended to come into contact with food [53] and the Regulation (EU) No 10/2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food [54] already introduce the use of nanoparticles for food contact materials.

Both Regulations set that substances in particle size can exhibit chemical and physical properties that significantly differ from those at a larger scale and these different properties may lead to

different toxicological properties. Therefore these substances should be assessed on a case-by-case basis by the Authority as regards their risk until more information is known about such new technology.

Although the Regulation (EU) No 10/2011 [54] states that behind a functional barrier, non-authorized substances may be used, provided they fulfil certain criteria and their migration remains below a given detection limit, nanoparticles are not covered by this functional barrier concept. According to the Regulation (EU) No 10/2011 [54], substances in nanoform shall only be used if explicitly authorised and mentioned in the specifications in Annex I. This Annex compiles the Union list of authorised monomers, other starting substances, macromolecules obtained from microbial fermentation, additives and polymer production aids. In this positive list, only 3 substances, carbon black, titanium nitride and silicon dioxide, are authorised with reference to nanosize and the allowed size is specified in the list. In this sense, carbon black is intended to be used as additive or polymer production aid. Regarding the particle size, primary particles of 10 – 300 nm which are aggregated to a size of 100 – 200 nm which may form agglomerates within the size distribution of 300 nm – mm are authorised. The maximum use level of carbon black in the polymer is 2.5 % w/w. Furthermore, titanium nitride nanoparticle is intended to be used as additive or polymer production aid as well. It is only to be used in PET bottles up to 20 mg/kg. In the PET, the agglomerates have a diameter of 100 – 500 nm consisting of primary titanium nitride nanoparticles and primary particles have a diameter of approximately 20 nm. No migration of titanium nitride nanoparticles is allowed from the packaging to the food. Finally, silicon dioxide, it is also intended to be used as additive or polymer production aid. For synthetic amorphous silicon dioxide primary particles of 1 – 100 nm which are aggregated to a size of 0.1 – 1 µm which may form agglomerates within the size distribution of 0.3 µm to the mm size.

To sum up, in the European Union substances in nanoform can only be used when they have been subjected to risk assessment and authorised in nanoform by EFSA.

Alkaline-earth metal nanoparticles	Calcium carbonate nanoparticles	29	Antimicrobial/UV blocker	Film	Lab scale	X	X	X	48-50
		30	Filler	N/A	Lab scale			X	43
Carbon nanoparticles	Nano carbon black	31	Freshness indicator	Film	On the market			X	10,18
	Nano carbon black	32	Coating	PET bottle	On the market	X			12
Carbon nanofibres	Carbon nanofibres	33	General use	N/A	Lab scale	X	X	X	52
		34	Binder	N/A	Lab scale			X	15,75
Carbon nanotubes	α -Lactalbumin nanotubes	35	Biosensor	N/A	Lab scale			X	3,10,45
	Modified carbon nanotubes	36	General use	N/A	Lab scale	X	X	X	52
Quantum dots	Carbon nanotubes single-walled carbon nanotubes (SWCNT) and multi-WCNT	37	Antimicrobial	N/A	Lab scale	X	X	X	12,55
	Nanocrystals of inorganic semiconductors	38	Biosensor	N/A	Lab scale			X	77,78
Nanoclays	Kaolinite	39	Filler for nanocomposites	N/A	Lab scale/on the market	X	X	X	3,15,59
	Montmorillonite	40	Filler for oil-based nanocomposites	N/A	On the market	X	X		14
		41	Filler for nanocomposites	N/A	Lab scale	X	X		52
		42	Filler for PLA and chitosan nanocomposites	Films	Lab scale	X			60
		43	Filler for PLA and chitosan nanocomposites	N/A	Lab scale	X		X	61,62
		44	Filler for PLA nanocomposites	N/A	Lab scale	X			61
		45	Filler for PLA nanocomposites	N/A	Lab scale	X			61
		46	Filler barrier for paper packaging	N/A	On the market	X			53

(Continues)

		Chitosan-based nanocomposite films with silver	59	Potential application in biopolymer-based biodegradable packaging materials with additional bioactive function	Films	Lab scale	x	12,93
	Nanopeptides	Nisin nanoparticles produced from fermentation of bacteria	60	Antimicrobial	N/A	Lab scale	x	8
	Quinolone moieties	Monomers containing the quinoline moiety	61	Antimicrobial	N/A	Lab scale	x	94
	Nanolaminates	Cellulose-based polysaccharid nanolaminates	62	Laminates	N/A	Lab scale	x	17,75
		Amlylose-based polysaccharid nanolaminates	63	Laminates	N/A	Lab scale	x	
		Chitosan-based polysaccharid nanolaminates	64	Laminates	N/A	Lab scale	x	
		Protein nanolaminates	65	Laminates	N/A	Lab scale	x	
		Lipid nanolaminates	66	Laminates	N/A	Lab scale	x	
	Nanoemulsions	Phytoglycogen octenyl succinate nanoparticles with ϵ -polylysine	67	Oxygen scavenger	N/A	Lab scale	x	12
	Composites	Nanocomposite made from Nylon MXD6 and proprietary nanoclays dispersed	68	Barrier	PET bottle	On the market	x	14
		Polymerized nanoclay composite	69	Oxygen scavenger	PET bottle	On the market	x	
		PA layered silicate barrier	70	Barrier	Paperboard juice containers	On the market	x	
		PCL-montmorillonite clay nanobocomposites	71	Packaging materials in general	N/A	Lab scale	x	19

(Continues)

PHB-bacterial cellulose nanofibrils	81	Display devices, tissue engineering scaffold and food packaging	N/A	Lab scale	x	x	x	x	57
PLA-cellulose nanowhiskers nanocomposite	82	Of interest in food packaging	N/A	Lab scale	x				52
PHBV-cellulose nanowhiskers nanocomposite	83	Of interest in food packaging	N/A	Lab scale	x				52
Starch-montmorillonite	84	Food packaging	N/A	Lab scale	x				58

Source: own compilation.

Legend for properties:

- 1 Mechanical properties
- 2 Barrier properties
- 3 Less water vapour permeability
- 4 Thermal stability
- 5 UV blocking
- 6 Biodegradability
- 7 Transparency
- 8 Antimicrobial
- 9 Gas scavenger
- 10 Self cleaning
- 11 Colourimetric indicator
- 12 Tamper proofing
- 13 Encapsulation protection
- 14 Pathogen/toxic/spoilage sensor

3.2 Nanomaterials' ranking

The index calculation was made according to the technical aspects identified in Table 4. In this contribution, an equal weight distribution has been applied, since it is a general approach. Thus, the weighting factors used are the following:

$$\omega_k = 1/7 \forall k$$

$$\omega_l = 1/3 \forall l$$

$$\omega_m = 1/4 \forall m$$

Results from each one of the class of properties (improved, active and intelligent) were weighted in order to allow a comparison between the scores of each class, based on an internal expert opinion. The following factors were applied: 0.5 for improved properties, 0.3 for active properties and 0.2 for intelligent properties.

$$\omega_{NI} = 0.5$$

$$\omega_{NA} = 0.3$$

$$\omega_{NIIn} = 0.2$$

The summary of results about performance properties index inventoried for nanoparticles and nanomaterials can be seen in Table 5.

Table 5. Results of nanomaterials ranking.

Nanomaterial (NM)	Formula	Use	Type of packaging (if reported)	NM ID	NITP ₁
Calcium carbonate nanoparticles	CaCO ₃	Filler	Films	29	0.34
Chitosan nanoparticles	(1,4)-linked 2-amino-deoxy-b-d-glucan	Filler	Films	58	0.31
Carbon nanofibres	C allotope	General use	N/A	33	0.29
Carbon nanotubes	C allotope	General use	N/A	36	0.29
Cellulose nanocrystals (also called whiskers and cellulose nanofibrils)	N/A	Filler	N/A	51	0.29
PHB-bacterial cellulose nanofibrils	N/A	Display devices, tissue engineering scaffold and food packaging	N/A	81	0.29
Single wall carbon nanotubes and multi wall carbon nanotubes	C allotope	Antimicrobial	N/A	37	0.24
PCL-organic unmodified mica nanocomposites	N/A	Of interest in food packaging	N/A	72	0.24
Kaolinite	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	Filler	N/A	39	0.21
PLA-clay nanobiocomposites	N/A	Packaging materials in general	N/A	75	0.21
PHB-clay nanobiocomposites	N/A	Packaging materials in general	N/A	77	0.21
Zinc oxide	ZnO	Films	N/A	17	0.20
LDH with PCL	[M(II) _{1-x} M(III) _x (OH) ₂](A _{an}) _n · nH ₂ O	Filler	N/A	47	0.20
Titanium dioxide nanoparticles	TiO ₂	Antimicrobial/UV blocker	Films	10	0.17
Zinc oxide	ZnO	Antimicrobial/UV blocker	N/A	16	0.17
Magnesium oxide	MgO	Antimicrobial /UV blocker	N/A	28	0.17
Montmorillonite	Cloisite® 30B	Filler	N/A	43	0.17
Phytoglycogen octenyl succinate nanoparticles with <i>ε</i> -polylysine	N/A	Oxygen scavenger	N/A	67	0.17
Polymerized nanoclay composite	Aegis OX®	Oxygen scavenger	PET bottle	69	0.17
PCL-cellulose nanowhiskers nanocomposite	N/A	Of interest in food packaging	N/A	73	0.17
Silica nanoparticles	SiO ₂	Filler	N/A	1	0.14
Silica nanoparticles	SiO ₂	Barrier	Films	2	0.14
Montmorillonite	(Na,Ca) _{0.33} (Al,Mg) ₂ (Si ₄ O ₁₀)(OH) ₂ · nH ₂ O	Filler	N/A	40	0.14
Montmorillonite	Nano Bio Ter 2000	Filler	N/A	41	0.14
Cellulose nanocrystals (also called whiskers and cellulose nanofibrils)	N/A	Filler	N/A	50	0.14
MFC	N/A	Laminates	Paper laminate	52	0.14
Starch nanoparticles (amorphous)	Amylose + amylopectin	Nanobiocomposites	N/A	53	0.14
Starch nanocrystals	N/A	Filler	N/A	56	0.14
PCL-montmorillonite clay nanobiocomposites	N/A	Packaging materials in general	N/A	71	0.14

Table 5. (Continued)

Nanomaterial (NM)	Formula	Use	Type of packaging (if reported)	NM ID	NITP _i
Montmorillonite	Cloisite® 20A	Filler	N/A	44	0.07
Montmorillonite	Cloisite® Na+	Filler	N/A	45	0.07
Vermiculite	Nanolok™	Filler barrier	Paper-based packaging	46	0.07
Starch nanoparticles (amorphous)	Ecosphere® starch nanoparticles	Binder for paper coating	N/A	54	0.07
Starch nanoparticles (amorphous)	Maier-Bi® starch nanoparticles	Pellets	N/A	55	0.07
Chitin nanoparticles	N/A	Filler	N/A	57	0.07
Polysaccharid nanolaminates	Cellulose-based	Laminates	N/A	62	0.07
Polysaccharid nanolaminates	Amlylose-based	Laminates	N/A	63	0.07
Polysaccharid nanolaminates	Chitosan	Laminates	N/A	64	0.07
Protein nanolaminates	N/A	Laminates	N/A	65	0.07
Lipid nanolaminates	N/A	Laminates	N/A	66	0.07
Nanocomposite made from Nylon MXD6 and proprietary nanoclay's dispersed	Imperm®	Barrier	PET bottle	68	0.07
PA layered silicate barrier	Durethan® KU2-2601	Barrier	Paperboard	70	0.07
PBS-clay nanobiocomposites	N/A	Barrier	Paperboard juice containers	74	0.07
PLA-clay nanobiocomposites	N/A	Packaging materials in general	N/A	78	0.07
TPS-clay nanobiocomposites	N/A	Of interest in food packaging	N/A	80	0.07
PLA-cellulose nanowhiskers nanocomposite	N/A	Packaging materials in general	N/A	82	0.07
PHBV-cellulose nanowhiskers nanocomposite	N/A	Of interest in food packaging	N/A	83	0.07
Starch-montmorillonite	N/A	Food packaging	N/A	84	0.07
Titanium dioxide nanoparticles	TiO ₂	Oxygen-sensing inks	N/A	11	0.05
Gold	Au	Biosensor	N/A	22	0.05
Platinum	Pt	Biosensor	N/A	23	0.05
Nanocrystalline SnO ₂	nc-SnO ₂	Colourimetric indicator	Film	27	0.05
Calcium carbonate nanoparticles	CaCO ₃	Freshness indicator	N/A	30	0.05
Nano carbon black	C (amorphous)	Biosensor	Film	31	0.05
α-Lactalbumin nanotubes	C allotropic	Binder	N/A	34	0.05
Modified carbon nanotubes	C allotropic	Biosensor	N/A	35	0.05
Quantum dots: nanocrystals of inorganic semiconductors	N/A	Biosensor	N/A	38	0.05

Source: own compilation.

4. DISCUSSION

The Normalised Index of Technical Properties (NITP_i) calculated estimates the potential of a nanomaterial for its subsequent use for packaging design, based on equations 1 to 4. It should be pointed out that all the properties have exactly the same weight as this is difficult to determine which one of the properties is better than the others. This is mainly due to the fact that it will depend on the addressed property. Such weighting also directly depends on the preferences of each individual, sector, company. Therefore it was decided to use the same weight for all the fourteen properties identified. However, the results from each one of the class of properties (7 improved, 3 active and 4 intelligent) were weighted in order to allow a comparison between the scores of each class, based on an internal expert opinion. Details on the weighting factors are provided in Section 3.2.

Furthermore, is really difficult to estimate to what extent the nanomaterials will improve the properties against existing conventional materials. Even though this can be done based on quantitative properties, the use of different metrics as well as the possibility that such results may change as a result of the different uses, make this a big challenge. Therefore, it was decided to keep the same level of improvement, so the results are based on a 0-1 approach. 0 means that no additional property/improvement has been reported, whereas 1 means that something was reported.

Looking at the results from Table 5, it is clear that the number of properties of the nanomaterial, the higher score is obtained. As a result of that, nanoparticles like CaCO₃ and chitosan capable to combine different properties (improved and active) have obtained the highest score together with nanoclays (kaolinite), carbon-based nanofibres/nanotubes as well as nanobiocomposites based on bio-based plastics like PLA and PHB. These results are aligned with current trends on the use of nanomaterials, by prioritising the versatility instead of the improvement level provided. It should be also pointed out the fact that the nanomaterial itself results more important than the group in which is included. This explains the fact that some kinds of nanoclays (e.g.: montmorillonite) and nanocomposites are not on the top of the ranking.

Even though the results obtained, it should be taken into account that other properties could be also included (e.g.: better printability, etc.). However, the ranking method used focused at the most common ones in accordance with the literature.

One of the main conclusions that can be drawn from Table 4 and 5 (see also supplementary material for further details) is that four of the nanoparticles in the top ten are used as fillers to produce nanocomposites (calcium carbonate, chitosan, cellulose nanocrystals and kaolinite).

Other important outcome from this research work is that none of the particles have shown a combination of the three main groups of properties (i.e.: improved, active and intelligent at the same time). As commented above in Chapter 3.1., combined properties are observed for improved and active ones like chitosan, ZnO, MgO, carbon nanotubes, as well as in some kinds of nanoclays (e.g.: PCL-organomodified mica nanocomposites, Aegis OX[®] and PCL-cellulose nanowhiskers nanocomposites). Combined active and intelligent properties as well as combined improved and intelligent properties were not found.

Even though some carbon-based nanomaterials like nanofibres and nanotubes are in the top of the rank, readers should take into account the comments made in Chapter 3.1. about this kind of material. This is mainly due to several studies suggested that CNTs are cytotoxic to human cells, at least when in contact to skin [3]. Sanchez-Garcia [29] recommends that carbon-based materials should be more adequate for niche applications due to the issues of non-intended migration and potential toxicity. Consequently such aspects requires from further and comprehensive research before considering carbon-based materials as an alternative for food packaging applications.

Other important outcome from the ranking is the fact that metal nanoparticles are not on the top of the rank. The most relevant ones are ZnO and TiO₂, and surprisingly nanosilver is below. This is probably due to the fact that Ag only acts as antimicrobial, whereas UV blocking properties were reported for ZnO and TiO₂. Finally it should be considered that not all the same nanomaterials and nanoparticles are giving the same properties, and therefore the same score in the rank. This is mainly due to the fact that such properties directly depend on the final applications and properties.

Consequently scoring nanomaterials have to be done in a case-by-case basis. Further improvements aimed at a weighted evaluation of the improvement level of properties should be based on the specific cases.

5. CONCLUSIONS (AND FUTURE RESEARCH PERSPECTIVES)

Food and beverage sector is seeking for materials able to improve (at a low cost) not only technical performance but also to add active and intelligent properties. Although in many cases nanomaterials for food packaging are still in an early stage of development, it is a promising market niche for future packaging applications. However, decision-making is difficult mainly due to the continuous research in this area that has driven to a huge amount of scientific papers and in some cases grey literature available. In this paper a comprehensive map for a first overview on the nanomaterials that are being developed as well as the main technical performance has been provided. This will help companies as well as researchers to compare all of them in an easy way. Main conclusions that can be extracted from this work are:

- The map provides a full overview of existing nanomaterials so as their main properties (focusing on technical, active and intelligent performance) and final applications.
- One nanoparticle can contribute to completely different properties, although the method applied is valuating more its versatility instead the increase level of the concrete property.
- In most cases there is no identification of the final packaging application the nanomaterial has been applied or even the product. Film and barrier applications for bottles are the only cases this information has been reported in the consulted bibliography.
- The available up-to-date nanomaterials have been ranked as shown in Table 5.
- Main properties that nanomaterials are able to provide to the packaging are: barrier properties, antimicrobial activity, mechanical properties and less water vapour permeability. Other properties such as UV blocking, gas

scavenger, biodegradability among others are less common.

Moreover, several future research perspectives can be drawn from this paper:

- Considerer patents for an extended research.
- The decision-making procedure suggested in this paper should be further improved and tested in a case-by-case basis. The aim is that the method will be able assess to what extent the property is improved.

ACKNOWLEDGEMENTS

The research leading to these results has received funding from the European Union's Seventh Framework Programme managed by REA Research Executive Agency <http://ec.europa.eu/research/rea> (FP7/2007-2013 NMP 2011.1.1-1) under grant agreement n° 280759 Nanobarrier.

REFERENCES

1. Platt D. The Future of Global Packaging. Market Forecasts to 2014.
2. Sonkaria S, Ahn S, Khare V. Nanotechnology and its impact on food and nutrition: a review. *Recent Patents on Food, Nutrition and Agriculture* 2012; 4, pp. 8-18, DOI: 10.2174/2212798411204010008
3. Silvestre C, Duraccio D, Cimmino S. Food packaging based on polymer nanomaterials. *Progress in Polymer Science* 2011; 36, pp. 1766–1782, DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2011.02.003.
4. ISO/TS 27687:2008 Nanotechnologies -- Terminology and definitions for nano-objects -- Nanoparticle, nanofibre and nanoplate
5. ISO/TS 80004-1:2010 Nanotechnologies -- Vocabulary -- Part 1: Core terms
6. Dobon A (ed.) NanoSafePack: Development of a best practices guide for the safe handling and use of nanoparticles in packaging industries. Deliverable 4.1. Analysis of the consideration of physico-chemical and toxicological endpoints in LCA studies. April 2013.

7. Bradley EL, Castle L, Chaudhry Q. Applications of nanomaterials in food packaging with a consideration of opportunities for developing countries. *Trends in Food Science & Technology* 22 (2011) 604-610. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tifs.2011.01.002>
8. Duncan TV. Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: barrier materials, antimicrobials and sensors. *Journal of Colloid and Interface Science* 2011; 363, pp. 1–24, DOI: 10.1016/j.jcis.2011.07.017
9. Chaudry Q, Castle L. Food applications of nanotechnologies: An overview of opportunities and challenges for developing countries. *Trends in Food Science & Technology* 2011; 22, pp. 595-603, DOI: 10.1016/j.tifs.2011.01.001.
10. Alfadul SM, Elneshwy AA. Use of nanotechnology in food processing, packaging and safety – review. *African Journal of Food, Agriculture, Nutrition and Development (AJFAND) Online* 2010; 10(6), pp. 2719-2739
11. Neethirajan S, Jayas DS. Nanotechnology for the Food and Bioprocessing Industries. *Food Bioprocess Technol* 2011; 4, pp. 39–47, DOI: 10.1007/s11947-010-0328-2
12. Sekhon BS. Food nanotechnology – an overview. *Nanotechnology, Science and Applications* 2010; 3, pp. 1–15. DOI: <http://dx.doi.org/10.2147/NSA.S8677>
13. Magnuson, B. A., Jonaitis, T. S. and Card, J. W. A Brief Review of the Occurrence, Use, and Safety of Food-Related Nanomaterials. *Journal of Food Science*, (2011) 76: R126–R133. doi: 10.1111/j.1750-3841.2011.02170.x
14. Chaudry Q, Scotter M, Blackburn J, Bryony R, Boxall A, Castle L, Aitken R, Watkins R. Applications and implications of nanotechnologies for the food sector. *Food Additives & Contaminants: Part A* 2008; 25(3), pp. 241-258, DOI: 10.1080/02652030701744538
15. Sozer N, Kokini JL. Nanotechnology and its applications in the food sector. *Trends in Biotechnology* 2009; 27(2), pp. 82–89. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tibtech.2008.10.010>
16. Aider M. Chitosan application for active bio-based films production and potential in the food industry: Review.

- LWT - Food Science and Technology 2010; 43, pp. 837–842, DOI: 10.1016/j.lwt.2010.01.021
17. Dutta PK, Tripathi S, Mehrotra GK, Dutta J. Perspectives for chitosan based antimicrobial films in food applications. *Food Chemistry* 2009; 114, pp. 1173–1182, DOI:10.1016/j.foodchem.2008.11.047
 18. Han Wei, Yu YanJun, Li NingTao, Wang LiBing. Application and safety assessment for nano-composite materials in food packaging. *Chinese Science Bulletin*. April 2011 Vol.56 No.12: 1216–1225 doi: 10.1007/s11434-010-4326-6
 19. Sorrentino A, Gorrasi G, Vittoria V. Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications. *Trends in Food Science & Technology* 2007; 18, pp. 84-95, DOI: 10.1016/j.tofd.2006.09.004
 20. Albrecht MA, Evans CW and Raston CL. Green chemistry and the health implications of nanoparticles. *Green Chem.*, 2006, 8, 417–432, DOI: 10.1039/b517131h
 21. Chen RW, Navin – Chandra D ; Prinz FBA. Cost-benefit analysis model of product design for recyclability and its application. *IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology Part, Dec, 1994, Vol.17(4), p.502(6)*. DOI: 10.1109/95.335032
 22. Daniells LM. Cost-benefit analysis for executive decision making. *Harvard Business Review*, July-August, 1980, Vol.58, p.28(1)
 23. Roy B. *Multicriteria methodology for decision aiding*. Kluwer Academic 1996 ISBN 079234166X
 24. Verghese KL, Horne R, Carre A. PIQET: the design and development of an online 'streamlined' LCA tool for sustainable packaging design decision support. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, July, 2010, Vol.15(6), p.608(13). DOI: 10.1007/s11367-010-0193-2
 25. Avella M, Cosco S, Di Lorenzo ML, Di Pace E, Errico ME, Gentile G. iPP Based Nanocomposites Filled with Calcium Carbonate Nanoparticles: Structure/Properties Relationships. *Macromol. Symp.* 2006, 234, 156–162, DOI: 10.1002/masy.200650220

Volume 93, Issue 3, December 2005, Pages 467–474
<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.10.024>

36. Cabedo, L., Luis Feijoo, J., Pilar Villanueva, M., Lagarón, J. M. and Giménez, E., Optimization of Biodegradable Nanocomposites Based on aPLA/PCL Blends for Food Packaging Applications. *Macromol. Symp.* (2006) 233: 191–197. doi: 10.1002/masy.200690017
37. Ozkoc, G. and Kemalolu, S., Morphology, biodegradability, mechanical, and thermal properties of nanocomposite films based on PLA and plasticized PLA. *J. Appl. Polym. Sci.*, (2009), 114: 2481–2487. doi: 10.1002/app.30772
38. Rhim JW, Hong SI, Ha CS. Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films *LWT - Food Science and Technology*, Volume 42, Issue 2, March 2009, Pages 612–617. <http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2008.02.015>
39. Rhim JW & Perry KWNg. Natural Biopolymer-Based Nanocomposite Films for Packaging Applications. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. Volume 47, Issue 4, 2007 411–433. DOI:10.1080/10408390600846366
40. Koga S. Gas-barrier and moisture resistant paper laminate. *Japanese Kokai Tokkyo Koho* 99-110576, 7.
41. Dallas P, Sharma VK, Zboril R. Silver polymeric nanocomposites as advanced antimicrobial agents: Classification, synthetic paths, applications, and perspective. *Advances in Colloid and Interface Science* 2011; 166, pp. 119–135, DOI: 10.1016/j.cis.2011.05.008
42. Mahalik NP, Nambiar AN. Trends in food packaging and manufacturing systems and technology. *Trends in Food Science & Technology* 21 (2010) 117–128. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tifs.2009.12.006>
43. Emamifar A, Kadivar M, Shahedi M, Soleimani-Zad S. Effect of nanocomposite packaging containing Ag and ZnO on inactivation of *Lactobacillus plantarum* in orange juice. *Food Control*, Volume 22, Issues 3–4, March–April 2011, Pages 408–413 <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodcont.2010.09.011>

44. Costantino U, Bugatti V, Gorrasi G, Montanari F, Nocchetti M, Tammaro L, Vittoria V. New Polymeric Composites Based on Poly(ϵ -caprolactone) and Layered Double Hydroxides Containing Antimicrobial Species. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2009, 1 (3), 668-677 DOI: 10.1021/am8001988
45. Xiao-e L, Green ANM, Haque SA, Mills A, Durrant JR. Light-driven oxygen scavenging by titania/polymer nanocomposite films. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2004; 162, pp. 253–259, DOI: 10.1016/j.nainr.2003.08.010
46. Li H, Li F, Wang L, Sheng J, Xin Z, Zhao L, Xiao H, Zheng Y, Hu Q. Effect of nano-packing on preservation quality of Chinese jujube (*Ziziphus jujuba* Mill. var. *inermis* (Bunge) Rehd). *Food Chemistry* 2009; 114 pp. 547–552, DOI: 10.1016/j.foodchem.2008.09.085
47. Mills A, Hazafy D. Nanocrystalline SnO₂-based, UVB-activated, colourimetric oxygen indicator. *Sensors and Actuators B* 136 (2009) 344–349. doi:10.1016/j.snb.2008.12.048
48. Cushen M, Kerry J, Morrisc M, Cruz-Romero M, Cummins E. Nanotechnologies in the food industry-Recent developments, risks and regulation. *Trends in Food Science & Technology* 24 (2012) 30-46. doi:10.1016/j.tifs.2011.10.006
49. Tarver T. Food Nanotechnology. *Food Technology Magazine*, November 2006. http://www.ift.org/Knowledge-Center/Read-IFT-Publications/Science-Reports/Scientific-Status-Summaries/Editorial/~//media/Knowledge%20Center/Science%20Reports/Scientific%20Status%20Summaries/Editorial/editorial_1106_functionalmaterialinfood.pdf (consulted October 2012).
50. Valdés MG, Valdés González AC, García Calzón JA, Díaz-García ME. Analytical nanotechnology for food analysis. *Microchim Acta* (2009) 166:1–19. DOI 10.1007/s00604-009-0165-z
51. Srinivas PR, et al. Nanotechnology Research: Applications in Nutritional Sciences. *The Journal of Nutrition*

Symposium—Nanotechnology Research: Applications in Nutritional Sciences. doi:10.3945/jn.109.115048.

52. 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. Official Journal of the European Union 13.11.2004
53. Commission Regulation (EC) No 450/2009 of 29 May 2009 on active and intelligent materials and articles intended to come into contact with food. Official Journal of the European Union 30.5.2009
54. Commission Regulation (EU) No 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food. Official Journal of the European Union 15.1.2011
55. Arreche R, Blanco M, Vázquez P. Use of new silica fillers as additives for polymers used in packaging of fruit. *Quim. Nova*, Vol. 35, No. 10, 1907-1911, 2012. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422012001000003>
56. Dallas P, Sharma VK, Zboril R. Silver polymeric nanocomposites as advanced antimicrobial agents: Classification, synthetic paths, applications, and perspective. *Advances in Colloid and Interface Science* 2011; 166, pp. 119–135, DOI: 10.1016/j.cis.2011.05.008
57. Bugatti V, Gorrasi G, Montanari F, Nocchetti M, Tammaro L, Vittoria V. Modified layered double hydroxides in polycaprolactone as a tunable delivery system: in vitro release of antimicrobial benzoate derivatives. *Applied Clay Science* 52 (2011) 34–40. doi:10.1016/j.clay.2011.01.025
58. Costantino U, Nocchetti M, Sisani M, Vivani R. Recent progress in the synthesis and application of organically modified hydrotalcites. *Z. Kristallogr.* 224 (2009) 273–281 / DOI: 10.1524/zkri.2009.1153
59. Bugatti V, Costantino U, Gorrasi G, Nocchetti M, Tammaro L, Vittoria V. Nano-hybrids incorporation into poly(ϵ -caprolactone) for multifunctional applications: Mechanical and barrier properties. *European Polymer*

Journal 46 (2010) 418–427.
doi:10.1016/j.eurpolymj.2009.11.003

60. Longano D, Ditaranto N, Cioffi N, Di Niso F, Sibillano T, Ancona A, Conte A, Del Nobile MA, Sabbatini L, Torsi L. Analytical characterization of laser-generated copper nanoparticles for antibacterial composite food packaging. *Anal Bioanal Chem* (2012) 403:1179–1186. DOI 10.1007/s00216-011-5689-5
61. Kenawy E-L, Worley SD, Broughton R. The Chemistry and Applications of Antimicrobial Polymers: A State-of-the-Art Review. *Biomacromolecules*, Vol. 8, No. 5, 2007 1359-1384. DOI: 10.1021/bm061150q

ARTÍCULO 2.

EVALUACIÓN DE LA RECICLABILIDAD DE ENVASES DE PLÁSTICO CON NANOREFUERZOS

Sánchez, C., Hortal, M., Aliaga C., Devís A., Cloquell-Ballester V.A. 2014. *Recyclability assessment of nano-reinforced plastic packaging*. Waste management, 12, 2647–2655.

RECYCLABILITY ASSESSMENT OF NANO-REINFORCED PLASTIC PACKAGING

C. Sánchez^{a,*}, M. Hortal^a, C. Aliaga^a, A. Devis^a, V.A. Cloquell-Ballester^b.

^a Sustainability Divison. Packaging, Transport & Logistics Research Institute. Albert Einstein 1. 46980 Paterna, Valencia, Spain. E-mail address csanchez@itene.com, mhortal@itene.com, caliaga@itene.com, adevis@itene.com

^b Dpto. Proyectos de Ingeniería. Universitat Politècnica de València. Camino de Vera. 46022 Valencia, Spain. E-mail address cloquell@dpi.upv.es

ABSTRACT

Packaging is expected to become the leading application for nano-composites by 2020 due to the great advantages on mechanical and active properties achieved with these substances. As novel materials, and although there are some current applications in the market, there is still unknown areas under development. One key issue to be addressed is to know more about the implications of the nano-composite packaging materials once they become waste.

The present study evaluates the extrusion process of four nanomaterials (Layered silicate modified nanoclay (Nanoclay1), Calcium Carbonate (CaCO_3), Silver (Ag) and Zinc Oxide (ZnO) as part of different virgin polymer matrices of polyethylene (PE), Polypropylene (PP) and Polyethyleneterephthalate (PET). Thus, the following film plastic materials: (PE-Nanoclay1, PE- CaCO_3 , PP-Ag, PET-ZnO, PET-Ag, PET-Nanoclay1) have been processed considering different recycling scenarios.

Results on recyclability show that for PE and PP, in general terms and except for some minor variations in yellowness index, tensile modulus, tensile strength and tear strength (PE with Nanoclay1, PP with Ag), the introduction of nanomaterial in the recycling streams for plastic films does not affect the final recycled plastic material in terms of mechanical properties and material quality compared to conventional recycled plastic. Regarding PET, results show that the increasing addition of nanomaterial into the recycled

PET matrix (especially PET-Ag) could influence important properties of the recycled material, due to a slight degradation of the polymer, such as increasing pinholes, degradation fumes and elongation at break. Moreover, it should be noted that colour deviations were visible in most of the samples (PE, PP and PET) in levels higher than 0.3 units (limit perceivable by the human eye). The acceptance of these changes in the properties of recycled PE, PP and PET will depend on the specific applications considered (e.g. packaging applications are more strict in material quality than urban furniture or construction products).

KEY WORDS: Nanomaterial, composite, plastic, film, packaging, recycling

1. INTRODUCTION

Plastic production is going up and an associated overall increase in the generation of plastic waste between 2008 and 2015 of 5.7 Mt (23%) is expected. This is largely driven by a 24% rise in the packaging sector and is part of an unbroken trend of increasing plastic waste in Europe (European Commission, 2013). The use of lighter materials could, at least to some extent, solve the waste problem. Unfortunately, so far the reduction of plastic is limited because of the weak mechanical as well as poor barrier properties shown by the final plastic material. The addition of nanoreinforcements is promising for the improvement of conventional polymers' properties. A better overall performance of polymers, making them more competitive further adding environmental advantages such as reduction of waste and decrease of CO₂ emissions among others, have been found (Monteiro et al., 2011). In the case of nanoclays, they have been reported to improve thermal stability, resistance to fire and mechanical properties of several polymers like polyethylene (PE), polypropylene (PP), Nylon 6 and polylactic acid (PLA) (Silvestre et al., 2011; Duncan, 2011; Lagaron and López-Rubio, 2011; Sinha Ray and Okamoto, 2003; Baniassadi et al., 2011; Hanemann and Vinga Szabó, 2010; Akbari et al., 2007; Wang et al., 2006). Interesting antimicrobial properties have been reported when Nano-Ag is used in food and beverage packaging (PE, PP) (Silvestre et al., 2011; Tankhiwale and Bajpai, 2012; Duncan, 2011)

as well as nano-titanium dioxide (TiO₂) incorporated with polyethylene terephthalate (PET) or polylactic acid (PLA) providing not only antimicrobial properties but also ultra violet (UV) protection and enhanced strength (Silvestre et al., 2011; Duncan, 2011; Hanemann and Vinga Szabó, 2010). Additionally, experimental tests have confirmed that the application of nanofillers can be an efficient technique for the improvement of morphological, mechanical, rheological and thermal properties of recycled polymers, composites and blends (Zare, 2013). Furthermore, nanoparticles are used as components for manufacturing intelligent inks (conductive inks), active tags, disposable power sources or other product identification and anti-counterfeiting devices in the area of intelligent packaging. Last but not least and from a more general perspective, the use of nanocomposites in packaging can lead to reduction of energy requirements for production, transport and storage and to the reduction of the volume of waste to be disposed of in landfills (Silvestre et al., 2011).

As a result of the advantages that nanomaterials entail, packaging is expected to become its leading application by 2020 (Pastemart, 2003). The robust growth in demand for rigid and flexible plastic packaging based on polymeric materials especially in sectors like drinks, cosmetics, toiletries and household and personal care products (Smithers Pira, 2012) drive to the conclusion that the amount of nanocomposites in the market is about to increase substantially over the next years and as a consequence the amount of nanocomposites waste will do likewise.

Packaging waste management is regulated by the Packaging Waste Directive (94/62/EC and 2004/12/EC). Its main objective is to reduce the environmental impact associated to packaging waste generated in the European Union. With this objective, a hierarchy in the waste management strategies was set in order to boost, in this order, the reduction, reuse, recycling and valorisation of packaging waste. Within this framework, these directives also establish increasing recycling percentages for domestic waste. Concretely, it is established that 70% of domestic paper, metal, plastic and glass waste has to be prepared for reuse, recycling and valorization by 2015.

Prevention is more related to the manufacturing practices of the companies independently of the materials they use and reuse is only possible under certain circumstances (e.g. closed loop operations). Therefore, the first priority for the nanocomposites applied for packaging purposes from the waste management point of view is to ensure their recyclability when it becomes waste being mechanical recyclability the preferred treatment option for post-consumer plastic waste (Luijsterburg and Goossens, 2013). Nevertheless, materials and especially plastics reinforced with nanoparticles could have the potential to cause problems in current recycling processes especially taking into account the increasing production volume of these innovative materials. It is needed to evaluate if the presence of some amount of nanomaterials in the final recycling material streams could to some extent affect either the recycling process or the final recycled material properties.

Studies have shown that mechanical recycling of plastic composite materials and especially packaging is possible (Cornier-Ríos et al., 2007; Kers et al., 2006; Teodorescu et al., 2008). However, it is worth to note that some studies dealing with plastic composites recycling (Augier et al., 2007; Petchwattana et al., 2012; Russo et al., 2007) reported that after a certain amount of processing cycles the molecular weight distribution in the polymeric matrix is affected (becomes shorter and narrower). This affects the viscosity and the mechanical properties of the material.

Nevertheless, information regarding the recyclability of nanocomposites is still scarce because only studies in some specific materials have been carried out up to this point. For instance, Srebrenkowska and Bogova Gaeva (2011) evaluated the properties of rice hulls reinforced-PLA after various processing cycles and concluded that it can be recycled and utilized for production of new eco-materials with acceptable thermal and mechanical properties. Nevertheless, Touati et al. (2011) evaluated the effects of reprocessing cycles on cloisite 15A reinforced-polypropylene and concluded that the recyclability of this material is more complex because it strongly affects the performance of the nanocomposites in terms of structure and therefore in mechanical properties. It appears therefore that conclusions regarding the recyclability of nanocomposites and specifically nano-reinforced

packaging materials cannot be drawn yet. As a result, more studies are needed in order to obtain a more comprehensive view and adapt the existing recycling technologies to the gradually increasing production of nano-reinforced packaging materials. Moreover, final quality of the recycled plastics incorporating nanomaterials has to be assessed in order to know potential applications.

The objective of this study is to evaluate the final material main properties as well as the potential recyclability constraints in conventional recycling systems caused by packaging materials incorporating nanomaterials. The results could serve as the basis for the adaptation of technologies to the increasing production and use of these innovative materials.

This work has been focused on plastic, since this is the most common packaging material accounting for 50% of all packaged goods in Europe (Plastics Europe, 2013). Specifically, nano-reinforced films of PE, PP and PET have been selected since they are the most representative plastic packaging materials (American Chemistry Council, 2014) in the food sector (the biggest market of packaging). According to different scientific publications, market reports and industrial end-users' opinions, the most commonly used nanoreinforcements for packaging purposes are organic layered nanoclays, metal nanoparticles, metal oxide nanoparticles and carbon nanotubes. In this sense, silver, gold and zinc nanoparticles are most studied metal nanoparticles with antimicrobial function (Silvestre et al., 2011; Duncan, 2011; Tankhiwale and BajPaj, 2012). On the other hand, for mechanical and barrier properties, the polymers incorporating clay nanoparticles are among the first polymer nanomaterials that emerged in the market incorporated in a wide range of polymers such as polyolefins, polystyrene, epoxy resins polyurethane or polyethylene terephthalate. Taking all this into account four nanoparticles have been chosen: layered silicate nanoclay modified with hexadecyltrimethyl-ammonium bromide (hereafter Nanoclay1), CaCO_3 , Ag and ZnO.

Extrusion processing of different nano-reinforced plastic films containing different nanomaterial concentrations were compared with conventional recycling process of conventional recycling of packaging film without nanomaterials. Processing conditions as well as final material properties have been monitored and analysed

to identify possible changes in parameters such as discolouration, haze, smells, degradation fumes, sticking effects, increasing number of pinholes, visual appearance, material quality and mechanical properties.

2. MATERIALS AND METHODS

The evaluation of the recyclability constraints caused by plastics films reinforced with nanoparticles was carried out through experimental recycling tests where conventional recycled packaging films without nanomaterials were subjected to extrusion processing in combination with increasing concentrations of nano-reinforced plastic films. In this work only one recycling cycle was considered.

This evaluation was focussed on PE, PP and PET monolayer films used in the food sector reinforced with 4% in weight of four nanoparticles (ZnO, Ag, Nanoclay1 and CaCO₃). This percentage was decided since it is conventionally used in nano-reinforced plastics in the packaging sector (Paul and Robeson, 2008; Deshmane et al., 2007). Specifically, 6 plastic film materials were included in the study: PE + CaCO₃, PE + Nanoclay1, PP + Ag, PET + ZnO, PET + Ag and PET + Nanoclay1.

The steps detailed in the PETCORE Guide were followed in order to develop the experimental design. This Guide establishes a complete procedure to determine the influence of additives contained in plastic packaging materials and specifically in PET, such as nanoparticles, in the subsequent recycling stage carried out once they are considered packaging waste. The methodology of the experimental recycling tests is presented in Figure 1 and subsequently explained.

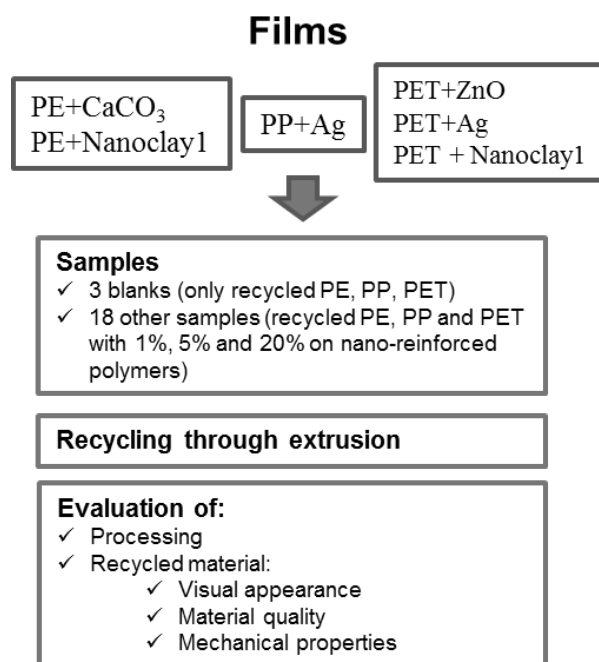


Figure 1. Methodology of the experimental recycling tests

Production of films

The six monolayer films previously defined were prepared through extrusion processing. The extrusion equipment was a model DSE 20/40D supplied by Brabender, with Plastograph model GmbH driver. This extruder comprises a double screw with a working range from 25 to 350 °C and an output of 0.5 to 20 kg/h of material. For the incorporation of nanoparticles, which are in a solid state, they were introduced through a side port of the extruder for this purpose provided with a dispenser of solids, which was gravimetrically calibrated for each nanoparticle.

Several parameters were optimized in each case to obtain films of thickness of approximately 10 microns and width of 7-8 cm: temperature profile of the extruder, extrusion screw speed, polymer feeding speed, head thickness on extruder exit and temperature inflow of nanoparticles from the solids feeding side port.

Samples preparation and recycling

Extrusion processing of conventional recycled PE, PP and PET packaging film was carried out in combination with several and increasing percentages of the six samples of nano-reinforced films previously prepared.

According to the PETCORE Guide, packaging materials and specifically PET containing additives (e.g. nanoparticles) are not supposed to exceed market shares higher than 7%. Nevertheless, concentrations of 20% should be considered in experimental recycling trials according to the Guide to account for fluctuations in concentration and cumulative effects. Additionally, the Guide also propose to carry out trials with lower percentages (from 0% to 20%) to identify the effects in recycling produced with increasing percentages of materials with additives. Therefore, four concentrations were selected in the preparation of the mixtures of conventional recycled films with nano-reinforced films (0% or blank, 1%, 5% and 20%). Therefore, 21 samples were processed. Materials containing nanoparticles have been mixed and processed with different concentrations of conventional recycled plastic pellets. The percentages of recycled plastic films and nano-reinforced films in each of the samples processed are specified in Table 1.

Table 1. Composition of the mixtures of polymers in each of the recycled samples.

	Sample	Conventional recycled pellets	Nano-reinforced film	NM in the mixture
Recycled PE samples	S1-Blank	100% PE	-	-
	S2	99% PE	1% PE + Nanoclay1	0.04 % Nanoclay1
	S3	95% PE	5% PE + Nanoclay1	0.2 % Nanoclay1
	S4	80% PE	20% PE + Nanoclay1	0.8 % Nanoclay1
	S5	99% PE	1% PE + CaCO ₃	0.04 % CaCO ₃
	S6	95% PE	5% PE + CaCO ₃	0.2 % CaCO ₃

	Sample	Conventional recycled pellets	Nano-reinforced film	NM in the mixture
	S7	80% PE	20% PE + CaCO ₃	0.8 % CaCO ₃
Recycled PP samples	S8-Blank	100% PP	-	-
	S9	99% PP	1% PP + Ag	0.04 % Ag
	S10	95% PP	5% PP + Ag	0.2 % Ag
	S11	80% PP	20% PP + Ag	0.8 % Ag
Recycled PET samples	S12-Blank	100% PET	-	-
	S13	99% PET	1% PET + ZnO	0.04 % ZnO
	S14	95% PET	5% PET+ ZnO	0.2 % ZnO
	S15	80% PET	20% PET + ZnO	0.8 % ZnO
	S16	99% PET	1% PET + Ag	0.04 % Ag
	S17	95% PET	5% PET + Ag	0.2 % Ag
	S18	80% PET	20% PET + Ag	0.8 % Ag
	S19	99% PET	1% PET + Nanoclay1	0.04 % Nanoclay1
	S20	95% PET	5% PET + Nanoclay1	0.2 % Nanoclay1
	S21	80% PET	20% PET + Nanoclay1	0.8 % Nanoclay1

Samples of PE and PP were processed in a benchtop twin screw extruder (batch mixer DSM Xplore with 15 cc volume capacity). Subsequently, laboratory dogbone shapes were obtained (microinjection machine 4cc DSM Xplore) for the subsequent evaluation of mechanical properties (Figure 2). PET samples were processed in a Brabender DSE 20 40D twin screw extruder obtaining films. Prior to the extrusion processing, the mixtures grinded to a particle size of 5 mm (mill Retsch SM 2000). Moreover, PET was dried (dryer Wittmann Drymax E30) to ensure proper processability and avoid the degradation of the

polymer into the extruder (170°C during 4 hours). It should be noted that six dogbone shapes of each PE and PP sample were needed to carry out the recycling material evaluation tests. Therefore, three injection batches (1,2,3) of two dogbones shapes (a,b) were prepared for each one of these samples.

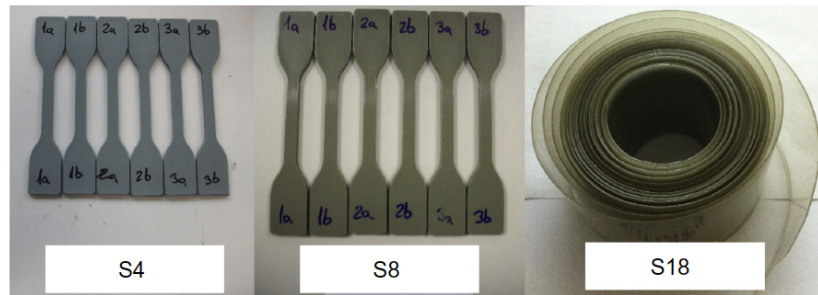


Figure 2. Dogbone shapes of processed PE (sample 24) and PP (sample S8) and film of processed PET (sample S18)

Evaluation of processing

Processing conditions were registered during the extrusion of the different samples. Specifically, the parameters measured have been: discolouration, haze, smells, degradation fumes, sticking effects and increasing number of pinholes.

Evaluation of recycled material

The recycled material obtained in the 21 extrusion processes was evaluated in terms of visual appearance, material quality and mechanical properties.

Visual appearance

Appearance indicators were analysed in recycled films and shapes. Specifically, the parameters measured have been: colour deviations (spectrophotometer CM-2600 Konica-Minolta in reflectance mode) and black spots and surface irregularities (visual analysis). Colour deviations (DE*) were calculated comparing blanks samples (S1, S8 and S12) with samples made with the same polymer using the following formula (ISO 11664-4:2008/CIE S 014-4/E:2007):

$$DE^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

where:

L= lightness

a*, b*= chromaticity coordinates

Material quality

Recycled PE and PP dogbone shapes and PET films were subjected to the tests specified in the PETCORE Guide as well as those associated to the quality properties required in these polymers, which are included in the technical sheets of recycled plastics. Specifically, the parameters evaluated were melt density and melt flow index (ASTM D1238:2013 Method, melt indexer MI-3 Göttfert; test conditions 2.16 kg/190 °C for PE and 2.16 kg/230 °C for PP). Moreover, brightness (ISO 2470-1:2009) and yellowness index (ASTM E313-73 (R:1979)) were also assessed using a spectrophotometer in reflectance mode (CM-2600 Konica-Minolta; test conditions illuminant C/ 2 ° observer). Additionally, the intrinsic viscosity (IV) of PET films was calculated with the melt flow index values through the internal calibration curve of the equipment using the following equations:

$$IV = 0.0203 + 7.2173 \cdot IV_{\text{theo}}$$

$$IV_{\text{rheo}} = e^{(2.30259/5 (\log (1/MFI) [(2953/K] + 1.9508))}$$

where:

IV= correlated intrinsic viscosity

IV_{theo} = IV value calculated from the MFI value

K: test temperature in °K

MFI: melt flow index value

Mechanical properties

The mechanical properties of the PE and PP dogbone shapes and PET films were carried out with a view to make a comparison between the different material mixtures previously processed. Parameters evaluated were: tensile modulus, tensile strength, elongation at break and tear strength (ISO 527-2:2012; universal machine M350-20CT).

3. RESULTS AND DISCUSSION

Results on samples processing as well as on the quality of the recycled materials obtained in terms of visual appearance, material quality and mechanical properties are subsequently presented and discussed.

Evaluation of processing

The most important variations during the processing of the samples are listed in Table 2. As observed, processing conditions were not affected in most of the samples by the incorporation of nanoparticles into the different matrices. Concretely, discolouration, haze and sticking effects were not observed in any sample. Smells and degradations fumes only appeared when PET was mixed with Nanoclay1 due to the degradation of the clay modifier (Hexadecyltrimethyl-ammonium bromide-HDTA), which starts around 240°C (Jorda-Beneyto et al., 2013). Moreover, as observed in Figure 3, increasing number of pinholes were observed in samples processed with Ag nanoparticles because they are not melted with the polymer during processing (Ag nanoparticles degradation onset temperature is in the range of 450 °C according to Jiang et al., 2003).

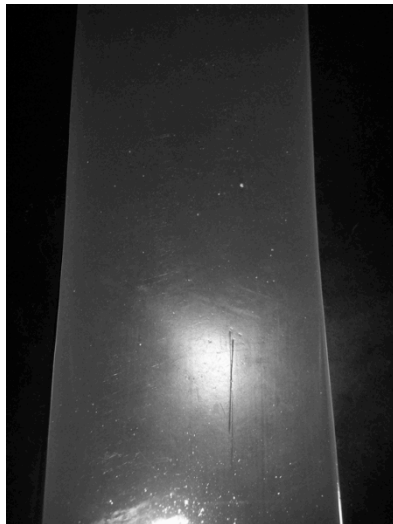


Figure 2. Pinholes observed

Table 2. Variations in processing conditions

		Discolouration	Haze	Smell	Degradation fumes	Sticking effects	Increasing pinholes
Recycled PE samples	S1-Blank	x	x	x	x	x	x
	S2	x	x	x	x	x	x
	S3	x	x	x	x	x	x
	S4	x	x	x	x	x	x
	S5	x	x	x	x	x	x
	S6	x	x	x	x	x	x
	S7	x	x	x	x	x	x
Recycled PP samples	S8-Blank	x	x	x	x	x	x
	S9	x	x	x	x	x	x
	S10	x	x	x	x	x	x
	S11	x	x	x	x	x	x
Recycled PET samples	S12-Blank	x	x	x	x	x	x
	S13	x	x	x	x	x	x
	S14	x	x	x	x	x	x
	S15	x	x	x	x	x	x
	S16	x	x	x	x	x	✓
	S17	x	x	x	x	x	✓
	S18	x	x	x	x	x	✓
	S19	x	x	✓	✓	x	x
	S20	x	x	✓	✓	x	x
	S21	x	x	✓	✓	x	x

Evaluation of recycled material

Results on visual appearance, material quality and mechanical properties are presented (Table 3, Figure 4, Figure 5 and Figure 6). Moreover, these results have been summarized in Table 4, also including the potential effects that the changes identified in the recycled materials could have in processability and industrial applications. Values obtained in the parameters previously mentioned are subsequently discussed for the combinations of polymers and nanoparticles analysed in the present study: PE+Nanoclay1, PE-CaCO₃, PP-Ag, PET-ZnO, PET-Ag and PET-Nanoclay1.

Table 3. Visual appearance of recycled films and dogbone shapes: black spots and surface irregularities.

		Black spots	Surface irregularities
Recycled PE samples	S1-Blank	NO	NO
	S2	NO	NO
	S3	NO	NO
	S4	NO	NO
	S5	NO	NO
	S6	NO	NO
	S7	NO	NO
Recycled PP samples	S8-Blank	NO	NO
	S9	NO	NO
	S10	NO	NO
	S11	NO	NO
Recycled PET samples	S12-Blank	NO	NO
	S13	NO	NO
	S14	NO	NO
	S15	NO	NO
	S16	NO	NO
	S17	NO	NO
	S18	NO	NO
	S19	NO	NO
	S20	NO	NO
S21	NO	NO	

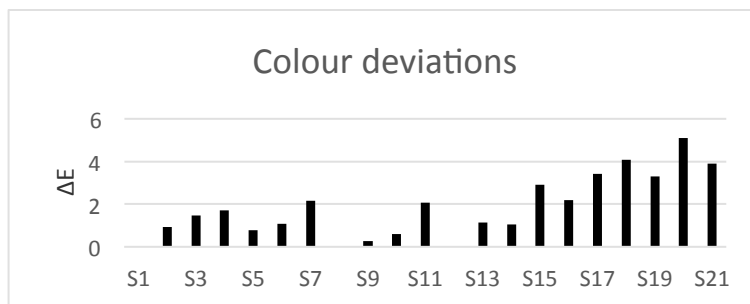


Figure 3. Colour deviations

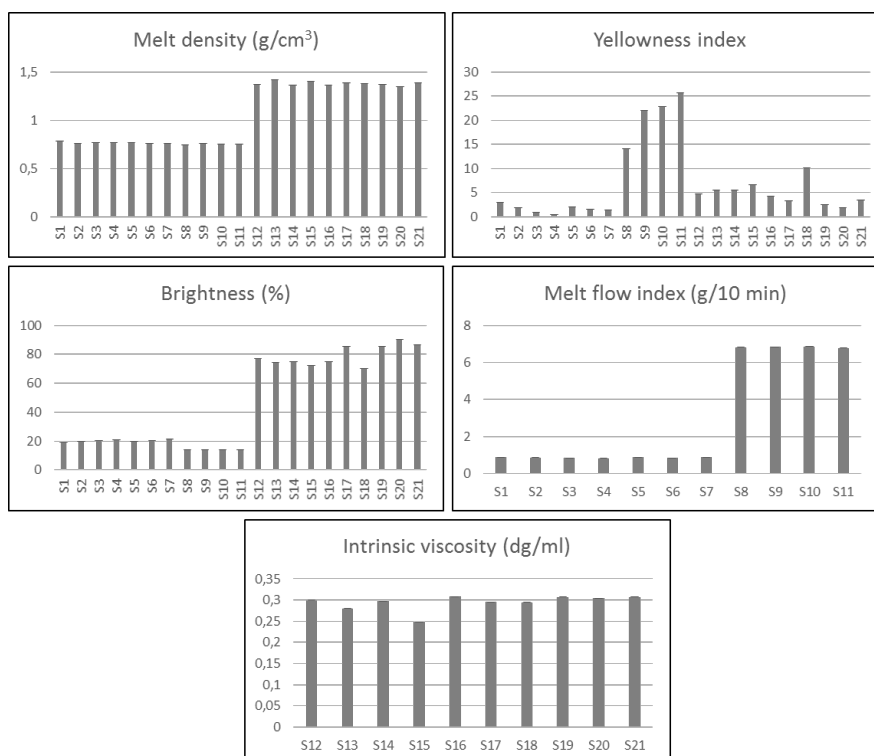


Figure 4. Quality parameters analysed

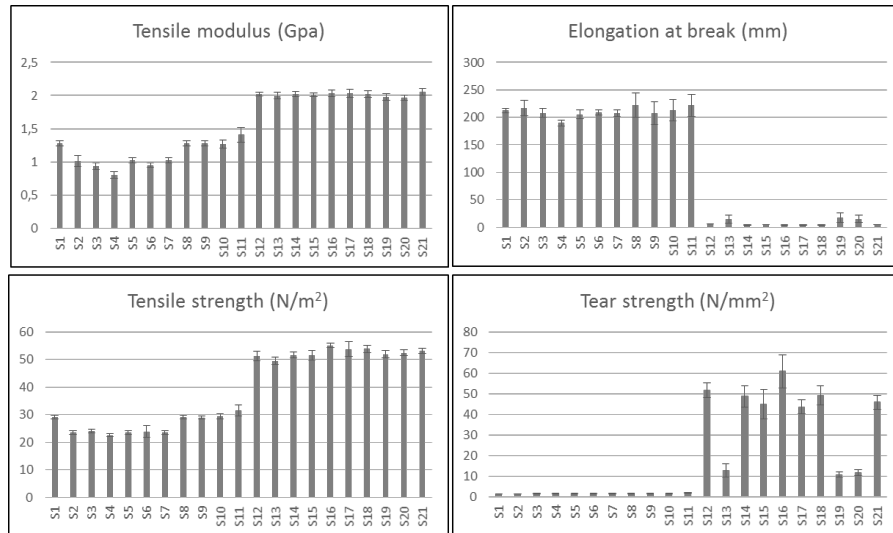


Figure 5. Mechanical properties analysed

Table 4. Summary of the evaluation of recycled materials.

		Reduction on visual appearance	Effects	Reduction of quality	Effects	Change mechanical properties	Effects
Recycled PE samples	S1-Blank	-	Restrictions in applications that require Transparency (e.g. food packaging).	-	Restrictions in polymer processability	-	Restrictions for the use of the materials in similar application that virgin polymer
	S2	Med		Low		Low	
	S3	Med		Low		Low	
	S4	Med		Low		Low	
	S5	Med		Low		Low	
	S6	Med		Low		Low	
	S7	Med		Low		Low	
- Recycled PP samples	S8-Blank	-		-		-	
	S9	Low		Med		No	
	S10	Low		Med		No	
	S11	Med		Medium		No	
Recycled PET samples	S12-Blank	-		-		-	
	S13	Med		Low		Med	
	S14	Med		Low		Low	
	S15	High		Medium		Low	
	S16	Med		Low		Low	
	S17	High		Med		Low	
	S18	High		Med		Low	
	S19	High		Med		Med	
	S20	High		Med		Med	
	S21	High		Med		Low	

Med: Medium

Nano-reinforced PE

PE + Nanoclay1 (S2-S4). Black spots and surface irregularities were not observed in any of the samples. Nevertheless, colour deviations from 0.93 to 1.72 units were identified between blank and samples. It should be noted that differences higher than 0.3 units are perceivable by the human being (Chromatic Notes, 2012). Therefore, these found variations should be taken into account in the use of the materials in study in specific applications. Regarding material quality, no significant changes in melt density, melt flow index and brightness can be observed. Therefore,

processability can be assured even in the sample with 20% of PE + Nanoclay1 (S4). Nevertheless, reductions in yellowness index can be identified. Initially, the colour of clays favours the increase of yellowness. Therefore, this decrease should be due to the combination of colours between clays and recycled PE, which is not transparent. Finally and regarding mechanical properties, no significant changes in elongation at break and tear strength could be observed. Nevertheless, reductions in tensile modulus and tensile strength (Figure 7) were visible although values are in the same range and therefore no restrictions for current applications of recycled PE are initially expected.

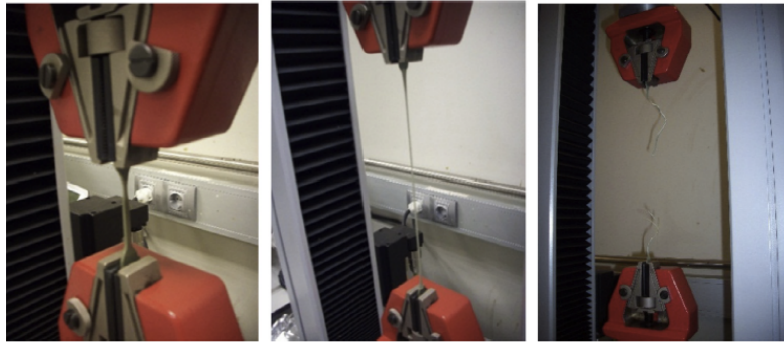


Figure 7. Sample of recycled PE at the beginning, during and in the end of the tensile strength test.

PE + CaCO₃ (S5-S7). Black spots and surface irregularities could not be observed in any of the samples. Nevertheless, colour deviations higher than 0.3 units were identified. Regarding material quality, no significant changes in melt density, melt flow index and brightness could be observed. Therefore, processability can be assured even in the sample with 20% of PE + CaCO₃ (S7). Nevertheless, reductions in yellowness index could be identified, although in lower levels than in the case of samples of PE with Nanoclay1 (combination of colours between the nanoparticle and recycled PE). Finally and regarding mechanical properties, no significant changes in tensile modulus, elongation at break and tear strength could be observed. Nevertheless, a reduction in tensile strength was identified between blank (S1) and PE-CaCO₃ samples (S5-S7) similarly to the case of samples of PE-CaCO₃.

To sum up, neither the introduction of Nanoclay1 nor CaCO_3 in the recycling process of PE have the potential to decrease the quality of the polymer in ranges able to avoid its use in current applications. Nevertheless, it should be noted that these substances generates colour deviations higher than the limits perceivable by the human eye. Therefore, application of these recycled materials in sectors where transparency is required could be restricted. Additionally, the presence of these substances produces decreases in yellowness index. Nevertheless, this decrease is not a negative effect since it demonstrates that degradation of PE is not potentiated by these nanoparticles. In fact, the most important processing variables (pressure and torque) remained stable during the complete extrusion process, which justifies the absence of degradation in processed nano-reinforced polymers. Moreover, degradation was also discarded since increases in yellowness index and high reductions in mechanical properties were not found.

Nano-reinforced PP

PP + Ag (S8-S11). Black spots and surface irregularities were not observed in any of the samples. Nevertheless, colour deviations higher than 0.3 units could be observed in S10 and S11. Regarding material quality, no significant changes in melt density, melt flow index and brightness were identified. Therefore, processability can be assured even in the sample with 20% of PP + Ag (S11) although a slight rugosity could be observed in the surface of this sample. Similarly, no significant changes were identified in mechanical properties (tensile modulus, tensile strength, elongation at break and tear strength). Nevertheless, visible variations in yellowness index appeared between blank sample (S8) and samples with Ag (S9-S11). These differences should be due to the combination of colours between the nanoparticle (Ag) and the recycled PP. Degradation was discarded as the cause of the increase in yellowness since not variations in processing conditions and final mechanical properties appeared (degradation generally implies reductions in tensile modulus, tensile strength, elongation at break and tear strength).

Nano-reinforced PET

PET + ZnO (S13-S15). Black spots and surface irregularities were not observed in any of the samples. Nevertheless, colour deviations higher than 0.3 units were identified in all of them. Regarding material quality, no significant variations could be observed in melt density and intrinsic viscosity. Only in the sample S15 (20% of PET + ZnO) a higher reduction of intrinsic viscosity was shown although this variation is not initially in a range to cause significant problems in processability. Nevertheless, variations could be observed in brightness and yellowness index. Brightness decreases with the increase of percentage of nano-reinforced PET due to the effect of zinc. And yellowness index increased with higher levels of ZnO. This increase in yellowness index could be due to a slight degradation of the polymer. This fact is supported by the observed decrease in tear strength and elongation at break. Nevertheless, the variations observed in these mechanical properties are not initially in ranges to restrict the use of S13, S14 and S15 in the same applications of the blank material (S12). Finally, no significant variations could be observed in the other two mechanical parameters measured (tensile modulus and tensile strength).

PET + Ag (S16-S18). Black spots and surface irregularities were not observed in any of the samples. Nevertheless, colour deviations higher than 0.3 units were identified in all of them. Regarding material quality, no significant variations could be observed in melt density and intrinsic viscosity. Nevertheless, variations could be observed in brightness and yellowness index. Brightness decreased with the increase of percentage of nano-reinforced PET due to the effect of Ag. And yellowness index increased with higher levels of Ag. Similarly to samples with ZnO, this increase in yellowness index could be also due to a slight degradation of the polymer. This fact is supported by the observed decrease in elongation at break. Nevertheless, the variations observed are not initially in ranges to hinder the application of S16, S17 and S18 in the products where blank material (S12) could be used. Finally, no significant variations were observed in the other mechanical parameters measured (tensile modulus, tear strength and tensile strength).

PET + Nanoclay1 (S19-S21). Black spots and surface irregularities were not observed in any of the samples but colour deviations higher than 0.3 units were identified in all of them. Regarding material quality, no significant variations could be observed in melt density and intrinsic viscosity. Nevertheless, variations could be observed in brightness and yellowness index. Brightness increased with the higher percentages of nano-reinforced PET due to the effect of Nanoclay1. And yellowness index decreased with higher levels of this nanoparticle. This decrease in yellowness index could be due to the combination of colours between recycled PET and nanoclays but not initially to the degradation of the polymer (degradation is more associated to increases in this parameter). This conclusion is supported by the results of the mechanical properties, which do not show significant reductions in tensile modulus, tensile strength and elongation at break. In fact, increases in this last parameter could be observed in S19 and S20 in comparison with the blank (S12).

To sum up, the introduction of nanoparticles in PET recycling generates visible variations in colour. These found variations should be taken into account in the use of the materials in study in specific applications, especially those that require transparency in the material (e.g. food packaging). Moreover, also changes in the mechanical properties could be observed. They are due to a slight degradation of the polymer that also increases values of yellowness index. Nevertheless, these variations do not initially represent quality decreases in ranges able to avoid its use in current applications.

4. CONCLUSIONS

The experimental recycling tests show that smells and degradation fumes appear in the processing of PET reinforced with Nanoclay1, as well as increasing number of pinholes when this polymer is reinforced with Ag. Moreover, colour deviations were visible in most of the samples in levels higher than the limit perceivable by the human eye. Additionally, regarding material quality, slight changes in brightness and yellowness index were observed (brightness especially in nano-reinforced PET and yellowness in nano-reinforced PE, PP as well in PET with Ag).

Finally, also several mechanical properties suffered variations: tensile modulus (PE with Nanoclay1, PP with Ag), tensile strength (PE with Nanoclay1), elongation at break (PET with Ag) and tear strength (PE with nanoclay1 and PP with Ag).

The acceptance of these changes in the properties of recycled PE, PP and PET with the progressive integration of nano-reinforced polymers in the packaging sector will depend on the specific applications considered (e.g. packaging applications are more strict in terms of material quality and mechanical properties than urban furniture or construction sector). Nevertheless, even if current applications accept these properties, it should be also taken into account that the increasing amount of nanoparticles in the packaging sector as well as the cumulative effects of these particles in the materials could amplify these variations.

Therefore, new research activities should be focused on the adaptation of current recycling technologies to the increasing presence of these substances in the materials (e.g. development of industrial processes able to remove nanoparticles from melt polymers). Besides, additional studies on how subsequent recycling cycles could affect final product quality would be appreciated. Moreover, attention should be paid to other alternative valorization technologies able to treat nano-reinforced materials in case that they are not adapted to material recycling (e.g. energy recovery and organic recycling).

5. ACKNOWLEDGEMENTS

The research leading to these results has received funding from the European Union under the call Research For SME Association, SME-2011-2 Theme of the European Commission's 7th Framework Programme managed by REA-Research Executive Agency <http://ec.europa.eu/research/rea> ([FP7/2007-2013] [FP7/2007-2011]) under grant agreement n° 286362.

6. REFERENCES

Akbari, Z., Ghomashchi, T., Moghadam, S., 2007. Improvement in Food Packaging Industry with Biobased Nanocomposites. *International Journal of Food Engineering* 3 (4), 1556-3758. Available from: <http://www.degruyter.com/view/j/ijfe.2007.3.4/ijfe.2007.3.4.1120/ijfe.2007.3.4.1120.xml>

American Chemistry Council, 2014. Plastic Packaging. Available from: <http://www.plasticpackagingfacts.org/Plastic-Packaging>

ASTM D1238: 2013 Method. Standard test method for melt flow rates of thermoplastics by extrusion plastometer.

ASTM E313-73 (R1979). Indexes of Whiteness and Yellowness of Near-White, Opaque Materials.

Augier, L., Sperone, G., Vaca-Garcia, C., Borredon, M.E., 2007. Influence of the wood fibre filler on the internal recycling of poly(vinyl chloride)-based composites. *Polymer Degradation and Stability* 92 (7), 1169-1176.

Baniassadi, M., Laachachi, A., Hassouna, F., Addiego, F., Muller, R., Garmestani, H., Ahzi, S., Toniazzo, V., Ruch, D., 2011. Mechanical and thermal behavior of nanoclay based polymer nanocomposites using statistical homogenization approach. *Composites Science and Technology* 71 (16), 1930-1935.

European Commission, 2013. Green Paper on a European Strategy on Plastic Waste in the Environment. COM (2013) 123. Available from: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=COM:2013:0123:FIN:EN:PDF>

Chromatic Notes, 2012. Understanding Science and Technology of Color, 2008. Available from: <http://drnsg.wordpress.com/2012/08/08/color-match-visual-versus-numerical-passfail/>

Cornier-Ríos, H., Sundaram, P.A., Celorie, J.T., 2007. Effect of recycling on material properties of glass-filled polyethylene terephthalate. *Polymers and the Environment* 15 (1), 51-56.

Deshmane, C., Yuan, C., Perkins, R.S., Misra, R.D.K., 2007. On striking variation in impact toughness of polyethylene-clay and polypropylene-clay nanocomposite systems: The effect of clay-polymer interaction. *Materials Science and Engineering* 458 (1-2), 150-157

Duncan, T. V., 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.

Hanemann, T., Vinga Szabó, D., 2010. Polymer-Nanoparticle Composites: From Synthesis to Modern Applications. *Materials* 3 (6), 3468-3517.

ISO 527-2:2012 Plastics. Determination of tensile properties. Part 2: Test conditions for moulding and extrusion plastics.

ISO 2470-1:2009. Paper, board and pulps. Measurement of diffuse blue reflectance factor. Part 1: Indoor daylight conditions (ISO brightness).

ISO 11664-4:2008 (CIE S 014-4/E:2007). Colorimetry. Part 4: 1976 L*a*b* Colour Space.

Jiang, Q., Zhang, S., Zhao, M., 2003. Size-dependent melting point of noble metals. *Materials Chemistry and Physics* 82 (2003), 225–227.

Jorda-Beneyto, M., Ortuño, N., Devis, A., Aucejo, S., Puerto, M., Gutiérrez-Praena, D., Houtman, J., Pichardo, S., Maisanaba, S., Jos, A., 2013. Use of nanoclay platelets in food packaging materials. Technical and cytotoxicity approach. *Food Additives & Contaminants: Part A*. In press. Available from: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/19440049.2013.874045#preview>

Kers, J., Kulu, P., Goljandin, D., Mikli, V., 2006. Reuse of reinforced acrylic plastic waste in new composite material development. 5th International DAAAM Baltic Conference: Industrial engineering – adding innovation capacity of labour forces and entrepreneurs (20-22 April 2006, Tallinn Estonia). Available from: <http://innomet.ttu.ee/daaam06/proceedings/Materials%20Engineering/51Kers.pdf>

Lagaron, J. M., López-Rubio, A., 2011. Nanotechnology for bioplastics: opportunities, challenges and strategies. *Trends in Food Science & Technology* 22 (11), 611-617.

Luijsterburg, B., Goossens, H., 2013. Assessment of plastic packaging waste: Material origin, methods, properties. *Resources, Conservation and Recycling*. In press. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921344913002176>

Monteiro, H., Capparelli, L.H., Habig, T., 2011. Nanocomposites in Food Packaging-A review. Advances in diverse Industrial Applications of Nanocomposites. Dr. Boreddy Reddy (Ed.), ISBN: 978-953-307-202-9, InTech. Available from:

<http://www.intechopen.com/books/advances-in-diverse-industrial-applications-of-nanocomposites/nanocomposites-in-food-packaging-a-review>

Pastemart and Smartech Global Solutions, 2003. Press release. Available from:

<http://www.plastemart.com/upload/literature/Polymer-Nanocomposites-grow-globally-in-USA.asp>

Paul, D.R., Robeson, L.M., 2008. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer* 49 (15), 3187–3204

Petchwattana, N., Covavisaruch, S., Sanetuntikul, J., 2012. Recycling of wood-plastic composites prepared from poly(vinyl chloride) and wood flour. *Construction and Building Materials* 28(1), 557-560.

PETCORE Guide. Guidelines on acceptability of additives and barrier materials in the PET waste stream for an effective recycling of PET. PETCORE Association. Available from: <http://www.petcore-europe.org/content/030203-petcore-publishes-its-guidelines-acceptability-additives-and-barrier-materials-pet-wa>

Plastics Europe, 2013. Packaging. Available from: <http://www.plasticseurope.org/use-of-plastics/packaging.aspx>.

Russo, G. M., Nicolais, V., Di Maio, L., Montesano, S., Incarnato, L., 2007. Rheological and mechanical properties of nylon 6 nanocomposites submitted to reprocessing with single and twin screw extruders. *Polymer Degradation and Stability* 92(10), 1925-1933.

Silvestre, C., Duraccio, D., Cimmino, S., 2011. Food packaging based on polymer nanomaterials. *Progress in Polymer Science* 36(12), 1766-1782.

Sinha Ray, S., Okamoto, M., 2003. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science* 28(11), 1539-1641.

Smithers Pira. 2012. Global packaging industry expected to reach \$820 billion by 2016. Press release. Available from: <https://www.smitherspira.com/market-reports/global-packaging-industry-expected-to-reach-820-billion-by-2016.aspx>

Srebrenkowska, V., Bogova Gaeva, G., 2011. Biocomposites based on Poly (Lactic Acid) and Their Recyclability. *Quality of Life 2* (1-2), 21-32.

Tankhiwale, R., Bajpai, S.K., 2012. Preparation, characterization and antibacterial applications of ZnO-nanoparticles coated polyethylene films for food packaging. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 90, 16-20.

Teodorescu, F., Condurache, D., Teodorescu, H., and Grejdenescu, R., 2008. Some aspects regarding the recycling of advanced fibres reinforced polymer matrix composites. 6th international DAAAM Baltic Conference: Industrial engineering (24-26 April 2008, Tallinn, Estonia). Available from: <http://innomet.ttu.ee/daaam08/Online/Materials%20Engineering/Teodorescu%20F.pdf>

Touati, N., Kaci, M., Bruzard, S., Grohens, Y., 2011. The effects of reprocessing cycles on the structure and properties of isotactic polypropylene/cloisite 15A nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability* 96(6), 1064-1073.

Wang, Z., Xie, G., Wang, X., Guicum, L., Zhang, Z., 2006. Rheology enhancement of polycarbonate/calcium carbonates nanocomposites prepared by melt-compounding. *Materials Letters* 60(8), 1035-1038.

Zare, Y., 2013. Recent progress on preparation and properties of nanocomposites from recycled polymers: A review. *Waste Management* 33 (3), 598-604.

ARTÍCULO 3.

ANÁLISIS DE CICLO DE VIDA DE NANOMATERIALES APLICADOS A ENVASE: CASO DE ESTUDIO DEL NANOCARBONATO CÁLCICO COMO REFUERZO EN FILMS DE POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD

Sánchez, C., Dobón A., Araque E., Hortal, M., Fito C., Jordá M., Cloquell V.A. 2015. *LCA of nanomaterials in packaging: a case study of nano-sized calcium carbonate as filler for LDPE films*. Journal of Cleaner production (approved for publication, under modification)

LCA of nanomaterials in packaging: a case study of nano-sized calcium carbonate as filler for LDPE films

Carmen Sanchez^{1*}, Antonio Dobon¹, Eva Araque¹, Mercedes Hortal¹, Carlos Fito¹, Maria Jordá¹, Vicente A. Cloquell²

¹ Packaging, Transport and Logistics Research Center – ITENE, Parque Tecnológico. C/Albert Einstein 1, Paterna, Valencia 46980, Spain

² School of Design Engineering. Universitat Politècnica de València. Camino de Vera, s/n. 46022 Valencia, Spain.

Abstract

The aim of this paper is the environmental assessment of a nano-sized calcium carbonate as a filler for LDPE films at 4 wt%, and its comparison with neat LDPE. It is also intended to compare the single release of the equivalent amount of nano-sized calcium carbonate to freshwater, in terms of ecotoxicity impacts based on the scientific consensus method USEtox™. For such purpose, Life Cycle Assessment (LCA) methodology was used for both neat LDPE films and LDPE/CaCO₃ (4 wt%) nanocomposite film. The practical implementation of LCA for nanomaterials implied solving three main challenges. The first one was to solve the problem of a comparative assessment of different packaging materials showing different mechanical properties, by considering the same functional unit applying Ashby's index. The second challenge was to provide an inventory for calcium carbonate production process, a novelty in the available scientific literature. The third challenge was to effectively apply USEtox™ method for a quantitative estimation of interim characterisation factors for nano-sized calcium carbonate. Moreover a comparison of the single release of this nanoparticle versus its production by High Gravity Reactive Precipitation (HGRP) and its use as an additive for film manufacturing at 4 wt% has been carried out. All these three challenges were successfully overcome, including a set of estimated interim characterisation factors for the ecotoxicity in freshwater of nano-sized calcium carbonate in accordance to USEtox™ method. These characterisation factors, which were in the range of 7.2E-46 to 2.9E-58, reflected the high EC50 values

(100 mg/L) measured for nano-sized calcium carbonate under experimental conditions with the freshwater organisms *Daphnia magna* and *Pseudokirchneriella subcapitata*. The main conclusion that can be drawn from the LCA is that the use of nano-sized calcium carbonate does not show significant environmental impacts during its production and its application during the processing of plastic film products. Additionally, results clearly reflect the fact that the use of nanomaterials can contribute to the overall saving of environmental impact (around -40% in non-toxicity related impact categories) together with a reduction of raw material use (-38.320 wt%). In terms of ecotoxicity impacts, it has been estimated that a single release of nano-sized calcium carbonate to freshwater is lower by far than the impact caused during its production and use as filler for films. To sum up, this paper demonstrates that practical & quantitative implementation of life cycle assessment of nanomaterials is possible considering a case-by-case basis.

Keywords: calcium carbonate, filler, ecotoxicity, nanomaterial, life cycle assessment, LDPE

1 Introduction

Global plastic production rose to 288 million tonnes in 2012. Packaging is the largest application sector representing 39.4% of the total plastics demand in Europe. Besides, packaging dominates the waste generated from plastics, covering 62.2% of the total. Other applications like building and construction, electrical and electronic products and agriculture count for 5 till 6% each (Plastics Europe, 2013).

Light weighting of plastics is a key issue these days, mainly due to the environmental concerns regarding plastics like the waste generated and the use of non-renewable sources. In an attempt to boost plastic reduction, packaging material prevention measures are on the top of the objectives defined at European level by the Directive on packaging and packaging waste 94/62/EC (Council Directive, 1994) and kept in the amended Directive 2004/12/EC (Council Directive, 2004). In 2005 the European Commission's Thematic Strategy on the prevention and recycling of waste established new aims and objectives for EU waste policy. Additionally, it put forward a vision of a EU "recycling society" as its long-term goal (European Commission, 2005). Promoting waste prevention means improving research and development into new materials that are more sustainable and more reusable. In addition, waste prevention is important for short-lived and single-use products like plastic bags by gradual phasing out or prohibition (BIO Intelligence Service, 2013). Up to date, significant reductions on the amount of plastic material have been achieved. However, novel reductions are very difficult to get without compromising product protection.

Nanotechnology and the continuous innovations in that field are explained by the promising properties of the nanomaterials and the engineered nanomaterials (ENMs) that incorporate such particles (Brito de Figueredo et al, 2012). Plastic nanocomposites offer the packaging industry cost savings and waste reductions, due to the smaller amounts of polymer that need to be used to attain packaging materials with identical or even better mechanical attributes (i.e. resistance to impact, Youngs' modulus and flexural modulus). Some nanomaterials applied for that purpose are silica (Silvestre et al, 2011), calcium carbonate nanoparticles (Avella et al., 2006, Avella et al, 2007; Li et al., 2003), nanoclays (Chaudry et

al, 2008; Sozer et al, 2009), starch and cellulose nanocrystals (Le Corre et al, 2010; Sanchez-Garcia et al, 2010) and amorphous starch (Andersson, 2008; de Azeredo, 2009). Historically, CaCO_3 has been used to merely reduce the cost of the expensive resins. Indeed, more than 80% of the fillers used in thermoplastics are based on calcium carbonate minerals (Hankook, 1995). Such wide use of CaCO_3 as filler within plastic industry is because of its low cost and abundance. It is also available globally in a variety of particle shapes, purities, and micro and nano sizes (Ersoy and Taşdemir, 2012). Nowadays, the raw material industries supply many different kinds of engineered calcium carbonate particulates that are mainly produced by chemical precipitation from calcium hydroxide (Sahebian et al., 2009). The use of precipitated calcium carbonate has been extensively investigated. It has been reported enhancements on viscosity and crystallinity (Sahebian et al., 2009), as well as mechanical properties like stiffness, dimension stability (Ersoy and Taşdemir, 2012), yield stress (Sahebian et al., 2009; Chan et al., 2002), and improvements on surface smoothness and high gloss (Chan et al., 2002). Moreover, the use of nano-sized CaCO_3 could influence the barrier properties of the composite (Zebarjad and Sajjadi, 2008).

In the end, plastic nanocomposites offer the packaging industry cost savings and waste reductions, due to the smaller amounts of polymer that need to be used to attain packaging materials with identical or even better mechanical attributes (Duncan, 2011; Bauer et al., 2008). Nanocomposites may even offer environmental advantages over conventional plastics (Ray et al, 2002). Besides, some studies have shown that mechanical recycling of plastic composite materials and especially packaging is possible (Cornier-Ríos et al., 2007; Teodorescu et al., 2008). The introduction of ENMs in the recycling streams for plastic films does not affect the final recycled plastic material in terms of mechanical properties and material quality compared to conventional recycled plastic (Sanchez et al., 2014a). However, the environmental impact assessment of these plastic nanocomposites still needs some improvements like proper and adequate definition of a functional unit in the goal and scope definition phase, access to comprehensive and adequate life cycle inventory data in the inventory analysis phase, and the development and inclusion of

characterisation factors for nano-specific impacts in the subsequent Impact Assessment phase (Hischier and Walser, 2012). Moreover, incorporation of the safety concerns about the ENMs (Silvestre et al, 2011) should be through the combination of a risk assessment in specific life cycle steps (Dobon et al, 2013).

On the other hand, dozens of fully theoretical papers about the Life Cycle Assessment (LCA) considerations of nanomaterials (Kim et al. 2013; Koehler et al., 2008; Linkov and Seager, 2011) as well as the subsequent implementation of toxicity impacts have been already published (Askham, 2012; Bare, 2006; Flemström et al., 2004; Dobon et al., 2013; Gavankar et al., 2012; Grieger et al., 2012; Hischier and Walser, 2012; Klöpffer et al., 2006; Kuczynski et al., 2010; Miseljic and Olsen, 2014; Shatkin, 2008; Som et al., 2010; Wardak et al., 2008). Even though these contributions are highly relevant and valuable, none of them have addressed directly the quantitative assessment of the toxicity life cycle impacts of nanomaterials from specific characterization factors. To our knowledge, the only published example of application of calculation of characterisation factors for LCA of nanomaterials is the research developed by Eckelman et al. (2012) on aquatic ecotoxicity of carbon nanotubes based on USEtox™ method (Rosenbaum et al., 2008). There are also other examples of application of quantitative assessment of nanomaterials like those developed by Walser et al (2011) related to silver nanoparticles on t-shirts or the research of Roes et al. (2007) on polypropylene nanocomposites. However, specific characterisation factors were for toxicity were not calculated by Walser et al. (2011) and in the case of Roes et al. (2007) toxicity impacts were not covered. Therefore, there is a clear lack of practical implementation of the toxicity methods within the LCA of nanomaterials, as well as the calculation of estimated characterization factors for these purposes.

This article attempt to fill these research gaps by the development of a case study on the environmental assessment by means of LCA applied to LDPE (Low Density Polyethylene) films using nano-sized calcium carbonate as filler. A special focus has been made on the analysis of ecotoxicity impacts (freshwater), based on toxicological and risk assessment data as well as the use of the USEtox™ method (Rosenbaum et al. 2008) for the calculation of

specific characterisation factors in toxicity impact categories for nano-sized calcium carbonate. For this purpose, experimental toxicological data coming from NanoSafePack project (in which the authors were involved) was used (Fito et al, 2013). Other research challenges beyond the results of this LCA themselves, include the development of a life cycle inventory (LCI) model for the industrial production of nano-sized calcium carbonate.

2 Methodology

The LCA methodology based on ISO 14040 (ISO, 2006a) and ISO 14044 (ISO, 2006a) was selected for the evaluation. LCA is a technique aimed at analysing the environmental impact of products processes and services, although has not been widespread used in for the assessment of nanomaterials. In accordance with Sanchez et al. (2014b), nano-sized calcium carbonate is one of the most promising nanomaterials in food packaging applications. However, to our knowledge, there is not LCA published on the use of nano-sized calcium carbonate as filler material for LDPE film. As a result of that, a LCA has been developed considering ISO LCA standards and the four-step approach proposed by these standards. Throughout its four main phases (goal and scope definition, inventory analysis, impact assessment and interpretation) an LCA study helps to understand the environmental relevance of all inflows and outflows. In this study, the LCA was performed in order to highlight the potential environmental benefits that can be gained through the use of nano-sized calcium carbonate to produce LDPE nanocomposites vs neat LDPE films.

2.1 Goal and scope

The goal of this study is to perform a LCA of LDPE films filled with nano-sized CaCO_3 vs. neat LDPE films in a cradle-to-gate approach, what means that only the impacts from raw materials extraction to product ready at the delivery gate of the film manufacturer are considered. The aim is to describe the potential environmental improvements provided by the use the nanofiller in LDPE film. As a secondary goal, it is also intended to evaluate the potential environmental impacts of the filler, as well as to provide

an accurate calculation of the impacts on ecotoxicity (only for freshwater) of the nano-sized calcium carbonate by applying the USEtox™ method.

For the purpose of this LCA, nano-sized calcium carbonate particles of an average size of 107.39 nm ($\sigma = 20.618$) were considered (Hankin, 2012). These nanoparticles were produced by High Gravity Reactive Precipitation (HGRP).

With regard the polymeric matrices, a LDPE grade for blown or cast film applications in packaging was selected (Alcudia® PE-003 from Repsol). The nanocomposite was produced by melt-blending. Therefore, the nano-sized calcium carbonate filler was directly feed to the extruder, producing nanocomposite films at 4% which was the minimum amount considering previous results on nanocalcium carbonate use in different polyethylene matrices (Deshmane et al., 2007; Misra et al., 2004; Tanniru et al., 2005). On the other hand, neat LDPE of the same grade was also processed for the purpose of comparisons.

The study only focus on those impact categories identified as relevant for the LCA analysis of nanoparticles and nanomaterials (Klöppfer et al., 2006; Hischer and Walser, 2012; Dobon et al., 2013): (a) Ecotoxicity (freshwater), (b) Global Warming, (c) Cumulative Energy Demand (CED) renewable and non-renewable, (d) Eutrophication, (e) Acidification, (f) Abiotic depletion, (g) Ozone Layer Depletion, and (h) Photochemical Ozone Creation Potential (POCP).

2.2 Functional unit and reference flow

The functional unit should be measurable and aligned with the objectives of the study. Its selection is of crucial importance given that the life cycle inventory calculations and the impact results are referred to it. Finally, it was decided to use a functional unit of 1 square meter of film.

For the purpose of the environmental comparison between neat LDPE and 4% nano CaCO₃ filled LDPE, it is required to consider the improvements on the properties provided by this kind of filler. The reason is because when material properties are improved, less material is needed to fulfil the same function (Roes et al., 2007).

Consequently, in order to carry out such comparisons, these must be based on the most relevant properties (Roes et al., 2007).

A review on the state of the art on the use of nano-sized calcium carbonate in LDPE films has revealed that the most common improvement is the increase on the tensile yield strength (σ_y). For instance, Wang et al. (2007) have reported that the tensile strength and the elongation at break of nanocomposites are maintained while the tensile yield strength of nanocomposites increased evidently. Wang et al. (2007) used LDPE samples containing nano-sized calcium carbonate (cubic shape, ≈ 40 nm) in percentages from 7 to 49 wt%. Similar results were observed by Lazzeria et al. (2005) although using HDPE instead of LDPE. This author has reported that the addition of 10 vol% nano-sized calcium carbonate (average size 70 nm) to HDPE causes a rise in Young's modulus (E) and yield stress (σ_y) and is accompanied by a sharp drop in impact strength (Lazzeria et al., 2005).

Therefore, it was decided to use the tensile yield strength (σ_y) as the key property set the functional unit for this LCA. Tensile yield strength (σ_y) was considered as well in order to estimate the amount of material required to fulfil the selected function (commonly known in LCA practice as reference flow in accordance to ISO/TR 14049:2012 (ISO, 2012)). The reference flow was calculated based on Ashby (2005) material indices for product functions. Such indices have been applied for instance by Roes et al. (2007) for the LCA of polypropylene/layered silicate nanocomposites. In the case of the research presented in this paper, Ashby material index was referred to tensile yield strength (σ_y) in accordance with the Equations (1) and (2):

$$M = \sigma_y / \rho \quad (1)$$

$$C_{wt\%}(\%) = \left(\frac{\sigma_y / \rho_{[conv]}}{\sigma_y / \rho_{[nano]}} - 1 \right) \quad (2)$$

where M is the material index and $C_{wt\%}$ is the change of weight in percentage of the nanocomposite vs. conventional material. The higher M , the less material is required to fulfil the same function.

Table 1 summarizes the results obtained for the mechanical properties of both neat LDPE and nano-CaCO₃ filled (4 wt%)

LDPE films. These properties are independent on the size of the samples since only represents the inherent mechanical properties of the material itself.

Table 1. Average results of mechanical tests of LDPE films obtained. Note:
 $\rho[\text{conv}] = 920 \text{ kg/m}^3$, $\rho[\text{nano}] = 1057.907 \text{ kg/m}^3$

LDPE/CaCO ₃ (4 wt%) nanocomposite			Neat LDPE			Change of weight
σ_y (MPa)	E (GPa)	σ_{ts} (MPa)	σ_y (MPa)	E (GPa)	σ_{ts} (MPa)	$C_{wt\%}$ (%)
17.571±4.645	0.327±0.027	22.815±1.020	9.425±0.439	0.278±0.029	21.214±1.108	-38.320

$\sigma_y \equiv$ Tensile yield strength

$E \equiv$ Young modulus

$\sigma_{ts} \equiv$ Tensile strength (stress at break)

The Ashby's materials indices for both neat LDPE film and LDPE/CaCO₃ (4 wt%) nanocomposite film were applied to Equation 2, delivering a result of weight saving of -38.320 wt%. Such differences were applied to average weight per square meter coming from the measurements of size and weight of the samples made of neat LDPE film (Table 2). As stated above, the functional unit is 1 square meter of plastic, which for neat LDPE has an average weight of 0.051 kg in accordance to the measurements shown in Table 2. Consequently, the amount of LDPE/CaCO₃ (4 wt%) nanocomposite film based on the reduced weight estimated through Ashby's material index on tensile yield strength can be calculated as follows:

$$wt_{LDPE \text{ CaCO}_3 \text{ 4 wt\%}} = 0.051 - (0.051 \cdot 0.382) = 0.031518 \text{ kg} \quad (3)$$

Table 2. Size and weight measurements of samples of neat LDPE films obtained. Note: values may not add due to rounding

Material	Sample measurements					
	Sample ID	Width (cm)*	Length (cm)*	Estimated area (m ²)	Weight (g)	Estimated weight per square meter (kg/m ²)
LDPE neat	1	8.800±0	26.300±0.265	0.0231	1.189	0.051
	2	8.933±0.058	26.067±0.058	0.0232	1.185	0.051
	3	8.867±0.058	26.100±0.100	0.0232	1.165	0.050
	Avg	8.867±0.071	26.156±0.181	0.0232	1.180	0.051

Therefore, the following weights were considered in order to fulfil the desired functional unit for both systems: 0.051 kg for neat LDPE (System A) and 0.031518 kg for LDPE/CaCO₃ (4 wt%) nanocomposite film (System B).

2.3 System boundaries

The processes included in the systems boundaries include all the steps for the production and converting of the materials, which were processed at ITENE (Figure 1). Two different systems can be distinguished: System A which considers the production of neat LDPE film and System B which describes the production of the LDPE/nano CaCO₃ (4%wt) composite.

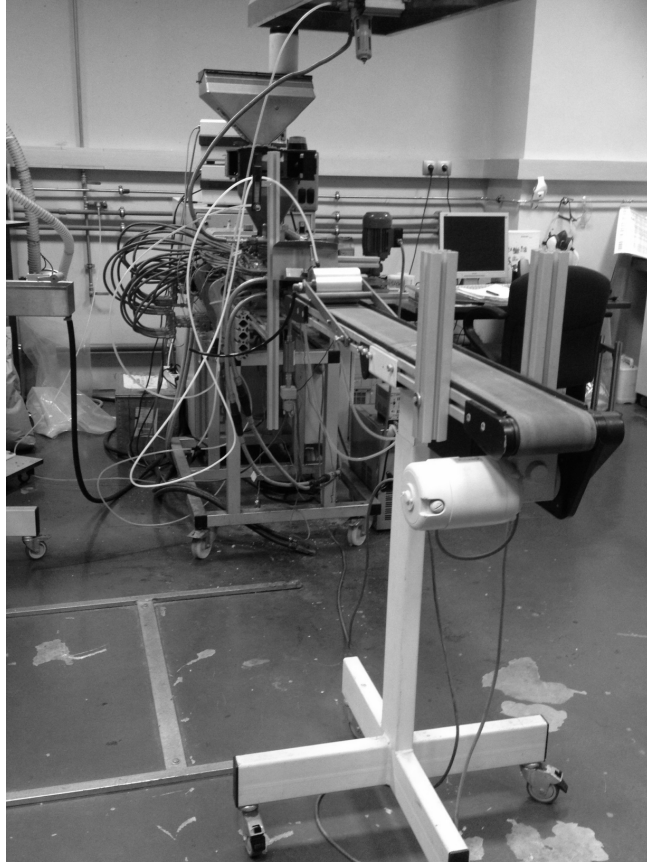


Fig 1. Extrusion equipment used at ITENE for the production of neat and 4 wt% CaCO₃ filled LDPE films.

2.3.1 System A: production of neat LDPE film

The neat LDPE film was obtained in a twin screw extruder Brabender DSE 20/40D, with Plastograph model GmbH driver, equipped with a gravimetric main feeder (Maguire MCF) and a side feeder for solids dosing (Brabender) (Figure 1). The twin screw extruder worked in a temperature profile range of 200 °C (Die) to 175 °C (feed). Extrusion speed was 60 rpm and feed speed of 2 kg at 50%. Torque was 29Nm and pressure was set at 8.9 bar. This extruder can provide directly a monolayer sheet in one step process. Flat sheet die is a flex-lip die with variable thickness from 0.2-1 mm, with a width of 10 cm. Once processed, extruded sheet is cooled down with an air knife onto a steel roll and cut in sheets. LDPE pellets used as raw material were supplied

by a local supplier over an approximate distance of 393 km. Figure 2 summarizes the system boundaries for the production of neat LDPE films.

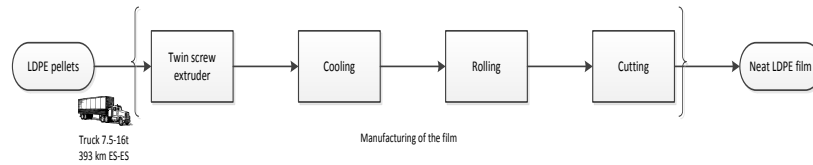


Fig 2. Life cycle system boundaries for the production of neat LDPE films (System A).

2.3.2 System B: production of LDPE/nano CaCO_3 (4%wt) composite film

The nano-filled LDPE films at 4 wt% of CaCO_3 were produced in the same equipment used for the neat LDPE film. The main difference was the feed of the nano-sized calcium carbonate particles. In this system, nano- CaCO_3 were in solid state introduced through a side port of the extruder. A solid dispenser was used and gravimetrically calibrated for this nanoparticle. The twin screw extruder worked with the same conditions of temperature profile, speed, torque and pressure as the neat LDPE. Like in System A. LDPE pellets used as raw material were also provided by a local supplier over an approximate distance of 393 km. Moreover, nano-sized calcium carbonate was acquired from a Chinese supplier located in Yingkou City (China). Transport of the nano-sized calcium carbonate was assumed to be comprised by three steps: (1) transport by truck from Yingkou City to Tianjin Port (584 km); (2) transport by ship from Tianjin Port (China) to the Port of Valencia (Spain) (17496 km); and (3) transport by delivery van from the Port of Valencia to ITENE facilities (21.5 km).

In System B, downstream processes to manufacture the precipitated nano-calcium carbonate used as a nanofiller for the film were also considered. The industrial production of nano-sized calcium carbonate is made by HGRP. This process is based in a series of sub-steps, which include (Chen & Shao, 2003): (a) the calcination of limestone in a shaft kiln that delivers quicklime; (b) treatment of the quicklime slaker to produce lime milk; and (c) the reaction of lime milk with CO_2 and a morphology controlling

agent in an Rotating Packaging Bed (RPB) reactor, followed by a series of final treatments of upgrading, filtering and drying. Readers can find a detailed description about the industrial production of nano-calcium carbonate and the calculated LCI in Section 2.6.2.

Figure 3 summarizes the system boundaries for the production of LDPE/nano CaCO_3 (4%wt) composite film. Details for the production of nano-sized calcium carbonate are provided in Figure 4 (Section 2.6.2).

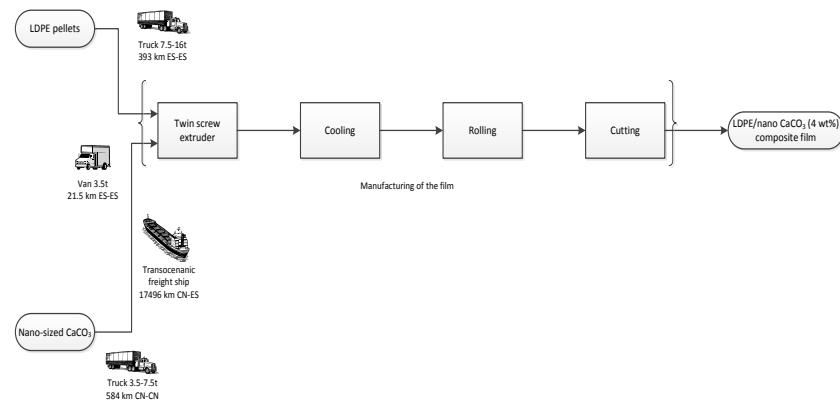


Fig 3. Life cycle system boundaries for the production of LDPE/nano CaCO_3 (4%wt) composite film (System B).

2.3.3 Electricity considerations

Country average electricity mixes from Ecoinvent Database (Dones et al. 2007) (Hischier et al. 2010) were considered in this LCA. Specifically electricity mixes from China and Spain were taken into account. The Chinese electricity mix was considered for the production of the nano-sized calcium carbonate, which was assumed to take place in China. The reason is because China is the world-leading producer of this nanomaterial by HGRP. In accordance to Chen & Shao (2003) at least five companies in China have implemented industrially this production technique. In case of the processing of the LDPE films, both neat and 4 wt% CaCO_3 filled; the production was carried out at ITENE facilities in Valencia (Spain), so that the Spanish electricity mix was considered for the extrusion process.

2.4 Cut-off rules

In accordance with ISO 14044 (ISO, 2006b), decision rules for mass contribution have been applied excluding material inputs that contribute less than 0.5% to the overall life cycle emissions. It was also assumed that the emissions related to the construction and building of infrastructures (extruder equipment, trucks, ships and delivery vans, etc.) are negligible compared to the remaining emissions associated with the production of both neat LDPE film and LDPE/CaCO₃ (4 wt%) nanocomposite film and thus have been excluded from the inventory analysis.

2.5 Allocation

According to ISO 14044, allocation should be avoided whenever possible by system expansion. System expansion means that the boundaries of the system investigated are expanded to take into account potential effects of providing use of the co-products. In this research allocation was avoided, except for the quicklime production in the shaft kiln, which is one of the first steps for the production of nano-sized calcium carbonate (please refer to Section 2.6.2 for further details). In this case, co-product allocation by mass was applied since a couple of valuable products are produced (quicklime and CO₂). The effect of this co-product allocation are minimized since it was assumed that all the CO₂ produced in the shaft kiln is not enough for the reaction with Ca(OH)₂ to produce the nano-sized calcium carbonate in a RPB reactor. Consequently an excess of 90% by volume of CO₂ was assumed in accordance with (Chen et al., 2004).

2.6 Life cycle inventory analysis

2.6.1 *Modelling of LDPE polymeric matrix*

LDPE used as polymeric matrix in both neat and nano-sized calcium carbonate filled films was modelled using the latest available LCI of LDPE already published in 2014 by Plastics Europe (2014a). This LCI provides EU average values with a representativeness of 72.3% LDPE resin production industry in Europe (Plastics Europe, 2014a). This is aligned with the origin of

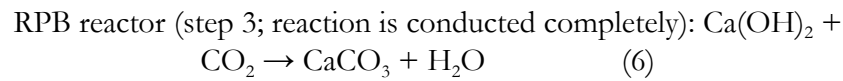
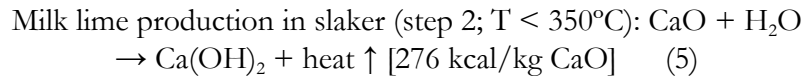
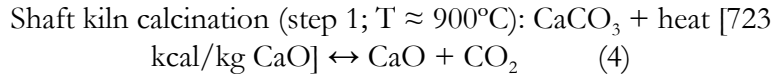
the LDPE resin processed in the extruder, which was produced in the EU and provided by a European supplier. This supplier contributed with data to the Plastics Europe LCI of LDPE (Plastics Europe, 2014a), so it can be assumed that this data is representative enough for life cycle modelling purposes within this research paper. The LCI from Plastics Europe, is based in 2011 data and comprises the following steps: extraction and refinery of crude oil and natural gas, steam cracking of hydrocarbons into lower olefins, and polymerisation of the monomers into PE, including transportation of material inputs and waste (Plastics Europe, 2014a).

2.6.2 Modelling of nano-sized calcium carbonate by High Gravity Reactive Precipitation (HGRP)

One of the main challenges of this research paper was the modelling of the production of nano-sized calcium carbonate. As previously described, HGRP has become the main industrial source for the production of this kind of nano-sized material. Indeed, at least five companies in China have implemented this technology at industrial level, with a production capacity from 3 000 up to 10 000 ton/year (Chen & Shao, 2003). The use of HGRP process was also confirmed by some of the members of NanoSafePack project consortium.

Industrial production of nano calcium carbonate by HGRP technology consists in a series of steps depicted in Figure 4 (Chen & Shao, 2003). Basically a shaft lime kiln is used where both limestone and coke are dumped from the top while air is blown from the bottom with a fan. In the kiln air reacts with the coke fuel producing a kiln gas rich in CO₂ (Chen & Shao, 2003) which provides the equilibrium to the reaction of conversion by calcination of limestone to quicklime plus CO₂ at a temperature around 900°C (Kumar et al. 2007). Both by-products are treated separately afterwards. On the one hand quicklime goes to a slaker to produce lime milk, whereas the flue gas from cement kiln is treated in order to remove coal tar, soot and SO₂ from CO₂ (Chen

& Shao, 2003)¹. Then the flue gas, mostly CO₂ and the lime milk are introduced in a RPB reactor. This reactor is based in a gas-liquid reaction to produce nano-sized calcium carbonate under centrifugal force using a rotator at a speed of several thousand rpm (Chen & Shao, 2003) (Chen et al. 2000). Limestone calcination process is an endothermic reaction, so therefore heat supply is provided by the use of coke, whereas milk lime is an exothermic reaction. All chemical reactions involved during this production process are described below (based on Chen & Shao, 2003; Chen et al., 2004; Oates, 2007; Kumar et al. 2007):



The last steps of the industrial production of nano-sized calcium carbonate consist of an upgrade of the product in a modification tank and emulsification at a fixed temperature by a surface active agent. Then the product is filtered and dried (Chen & Shao, 2003).

¹ Please take into account that coke fuel is almost comprised only by carbon, while the amount of impurities is low. A typical composition for coke (dry and ash free) is 98% of C, 0.01% of S and 0.01% of N (Bes, 2005)

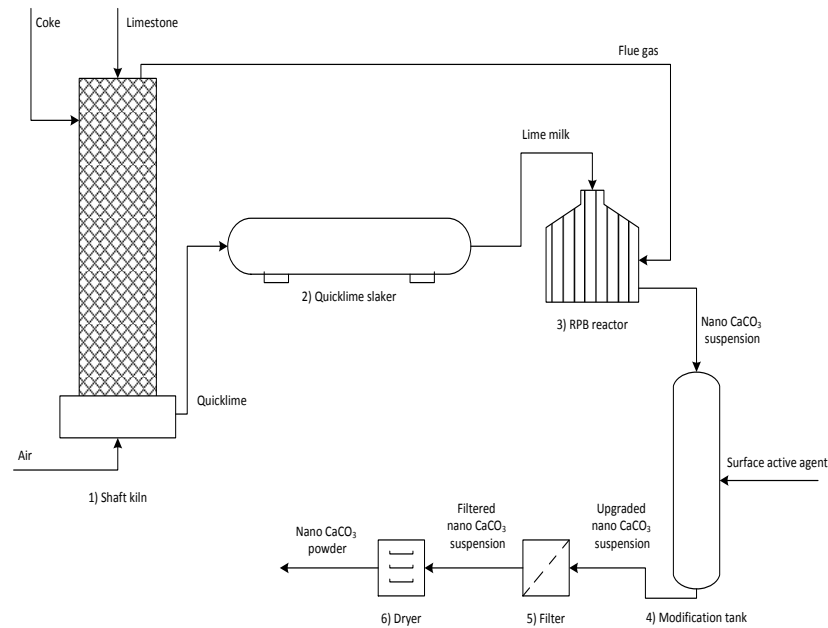


Fig 4. Industrial production of nano-sized calcium carbonate (based on Chen & Shao, 2003)

This system was modelled based on the outcomes from Bes (2005) for the shaft kiln calcination of the limestone (process 1 in Figure 4; Table 3). Low Heating Value (LHV) of coke as well as air demand were taken from Bes (2005), which are 28.7 MJ/kg of coke and 12 kg air/kg of coke, respectively for dry and ash free coke. Power consumption figures of shaft lime kiln were based on Accinelli (2011), who estimates 10.8 kWh/t CaO in a 200 ton of CaO per day industrial facility.

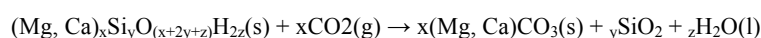
Moreover, heat production in the milk lime slaker (process 2 in Figure 4; Table 4) was based on Oates (2007), who considers the liberation of 1.156 MJ/kg CaO. The estimated concentration of lime milk output from slaker was assumed to be 5.92%wt (Chen et al., 2004). Power consumption figures for the wet slaking installation were taken from Accinelli (2011), who estimates 6.5 kWh/t CaO in a 200 ton of CaO per day industrial facility. Usually milk lime slaking takes place at a temperature of 80 to 100°C in an excess of water (Accinelli, 2011). Therefore, the equilibrium of the reaction of quicklime with water (equation 5) is displaced to the

production of calcium hydroxide, since only at temperatures above 350°C such equilibrium is displaced to the left (Oates, 2007)

Data about the reaction of CO₂ and lime milk was mainly taken from US Patent 2004/0234443 A1 (Chen et al., 2004). The main key assumption here was that the flue gas entering to RPB reactor was treated in order to enter only a mixture of CO₂ and inert gases, and preferably industrial pure CO₂ gas was allowed to be added into the reactor (Chen et al., 2004). Therefore, other gases like CO were removed prior entering the reactor. An excess of 90% by volume of CO₂ was considered in accordance to Chen et al. (2004). Moreover it has been also assumed the use of NH₄OH (ammonia solution in water) as morphology-controlling agent at a mole ratio of 0.05 to Ca(OH)₂ (Chen et al., 2004), which is used to produce 150 nm nano CaCO₃ particles with spherical shape. It was considered that the reaction took place in a RPB reactor at 30°C and rotating speed of 1440 rpm. Such selections were made, based on the recipe stated in US Patent 2004/0234443 A1 (Chen et al., 2004) to produce spherical shape-based nano CaCO₃ particles. Power consumption of the RPB reactor operating at ambient pressure (14.7 psi) was adapted from Xiao et al. (2014) on a RPB reactor used for the direct carbonation of steelmaking slag².

Energy consumption of the final processes of dewatering and drying were assumed as negligible in accordance to Baciocchi et al. (2008), who considered that the energy requirements associated to these steps in the process are negligible with respect to the other contributions in a system for CO₂ capturing from air based on lime, specifically compared to the energy requirements for the heating and drying of the feed streams in the kiln (Baciocchi et al., 2008). Upgrading of the nano CaCO₃ suspension in the modification tank was excluded from this LCI due to the lack of data.

² Direct carbonation of steelmaking slags consists in the reaction of the magnesium, calcium and silica with the dissolved CO₂ in aqueous slurry to form the carbonate precipitations. The general chemical reaction can be described as follows:



which is similar to the carbonation of lime milk to produce nano-sized calcium carbonate. This assumption is aligned with the recommendations of Klöpffer (2006) who recommends the use of data from similar technologies in case of lack of data.

Tables 3, 4 and 5 summarize key life cycle inventory data for the production of nano-sized calcium carbonate.

Table 3. Estimated LCI of a shaft kiln for the industrial production of nano-sized calcium carbonate (process 1 in Figure 4). Based on Chen & Shao, 2003; Bes, 2005; Oates, 2007; and Accinelli, 2011. Only main relevant flows are shown.

Inputs			Outputs		
Item	Amount	Unit	Item	Amount	Unit
Limestone	1 000	kg	CaO	560	kg
Coke	59	kg	CO ₂	544	kg
Air	422.28	kg	SO ₂	5.49E-09	kg
Electricity	6.048	kWh	NO ₂	7.65E-09	kg
			Coal tar	N/A	N/A
			Soot	N/A	N/A

Table 4. Estimated LCI of a lime milk slaker for the industrial production of nano-sized calcium carbonate (process 2 in Figure 4). Based on Oates, 2007; Chen et al., 2004; and Accinelli, 2011. Only main relevant flows are shown.

Inputs			Outputs		
Item	Amount	Unit	Item	Amount	Unit
CaO	560	kg	Ca(OH) ₂	740	kg
Water	1 176	kg	Heat	647.36	MJ
Electricity	3.64	kWh			

Table 5. Estimated LCI of the RPB reactor for the industrial production of nano-sized calcium carbonate (process 3 in Figure 4). Based on Chen et al., 2004; Chen et al., 2000; and Xiao et al. 2014. Only main relevant flows are shown.

Inputs			Outputs		
Item	Amount	Unit	Item	Amount	Unit
Ca(OH) ₂ (lime milk suspension in water)	1 916	kg	NanoCaCO ₃ (suspension in water)	2 356	kg
CO ₂ (90% excess by volume)	836	kg			
NH ₄ OH (ammonia solution in water)	23.65	kg			
Electricity	10.2476	kWh			

2.6.3 Life cycle inventory data for film processing

As commented above, life cycle inventory for the processing of LDPE films, both neat and 4 wt% nano CaCO₃ filled, was calculated using the Ecoinvent inventory for plastics extrusion (Hischier, 2007). The Ecoinvent inventory for film extrusion is based on the former Plastics Europe ecoprofile for plastic extrusion from 1997 and a Swiss packaging study from 1993. It has not been possible to use most up-to-date data since currently the Plastics Europe LCI for LDPE film production is not updated

anymore (Plastics Europe, 2014b). This process considers that the yield of the extrusion process is of 0.976 kg of material output per each 1 kg of material input of plastic granulate. Therefore, 1.025 kg of material are required per each 1 kg of material output in order to consider the yield (Hischier, 2007). This extrusion inventory can be directly linked with the LCI of the LDPE pellets (as well as the nano-sized calcium carbonate for the nanocomposite system), since this inventory only represents the processing of the material, not the amount of processed pellets. In accordance to Hischier (2007), transport of the plastics pellets is not included in the LCI of extrusion process. Consequently, a transport distance for the supply of input material of 393 km was estimated as of the technical datasheet of the neat LDPE supplier. Moreover, the extrusion process was also modified in order to consider the Spanish electricity mix, since the processing took place at ITENE facilities in Valencia (Spain).

2.7 Development of nano-sized calcium carbonate Ecotoxicity Characterization Factors

2.7.1 *Selection of a method for calculation of characterisation factors of nano-sized calcium carbonate*

As mentioned above one of the key challenges of this research has been the detailed and practical implementation of toxicity life cycle impact assessment methods for nanomaterials, and specifically to nano-sized calcium carbonate. In accordance to several authors, toxicity-related impact categories are still an unresolved issue for discussion for general LCA practice (Reap et al., 2008) and nanomaterials in particular (Hischier & Walser, 2012) (Ok et al., 2009) (Walser et al., 2011) (Gavankar et al., 2012).

A plenty of life cycle assessment methods (LCIA) methods have come up during the last fifteen years including specific methods for Human Toxicity and Ecotoxicity (ILCD, 2011) like USEtoxTM (Rosenbaum et al. 2008), ReCiPe (Huijbregts and van Zelm, 2009), IMPACT 2002+ (Jolliet et al, 2003; Pennington et al. 2005), TRACI (Bare et al. 2003; McKone et al. 2001), EDIP 2003 (Potting et al. 2005), CML 2002 (Huijbregts et al. 2000), MEEUP (Kemna et al. 2005), EPS 2000 (Steen, 1999), LIME (Itsubo and

Inaba, 2003), LUCAS (Toffoletto et al., 2007), Swiss Ecotoxicity 07 (Frischknecht et al., 2006), Watson (Bachmann, 2006). All these impact assessment methods underlie in different exposure methods, although with a wide heterogeneity. Indeed, generic versions of both the CalTOX (Berkeley Lab, 2013) and EUSES (EC-JRC, 2013) models have been used to conduct comparative assessments of fate and exposure in support of LCA, sustainability, and comparative risk assessments (McKone and Small, 2007).

Furthermore USEtox™ (USEtox, 2010a; Rosenbaum et al. 2008) has emerged as an alternative based on substance-specific input parameters as well as common toxicological data. USEtox™ method has been recommended as the best available characterization models for an assessment of Human toxicity and Ecotoxicity impacts (Hauschild et al., 2013). This method is based on multimedia models, which are widely used in LCIA for modelling chemical fate and human exposure and reflects the latest consensus amongst modellers, (Hauschild et al., 2013) being widely recognized for deriving characterization factors on ecotoxicity (Miseljic and Olsen, 2014). Moreover, if necessary, practitioners can calculate, check, and understand characterization factors for new chemicals (Henderson et al., 2011) as a result of the open nature of the method, which allow enter both experimental and bibliographic data. Therefore USEtox™ could in theory be applied to derive characterization factors for engineered nanomaterials, although with some limitations to metals³ and probably nanomaterials (Miseljic and Olsen, 2014). In fact, USEtox™ method has been applied for instance to produce characterization factors and quantify the ecotoxicity impacts of carbon nanotubes, based in a number of assumptions (Eckelman et al. 2012). To our knowledge, this is the only one known case study about the calculation of characterization factors of nanomaterials with USEtox™. Therefore, there is a clear lack of practical implementation of the toxicity methods within the LCA of nanomaterials, as well as the calculation of estimated

³ However, Tansg et al. (2014) have used the interim characterisation factors for Cu provided by USEtox™ for metal particles (USEtox, 2010b) in the LCA of a garden bed constructed from lumber treated with alkaline copper quaternary and micronized copper quaternary.

characterization factors for these purposes. Consequently, this paper intends to go a step ahead and fill this research gap by the calculation of characterization factors for nano-sized calcium carbonate, which is a widely used inorganic filler within plastic industry.

USEtoxTM is a method supported by UNEP-SETAC (Rosenbaum et al., 2008), which is based on three main variables: (1) the product of fate factor (*FF*), (2) the exposure factor (*XF*), and (3) the effect factor (*EF*). The fate factor (*FF*) and exposure factor (*XF*) of a chemical in a certain compartment (atmosphere, water, soil) can be calculated by solving a set of mass balance equations that describe processes such as degradation and inter-compartment transfer.

$$CF_{midpoint} = FF \cdot XF \cdot EF \quad (7)$$

This method calculates characterization factors for carcinogenic impacts, non-carcinogenic impacts, and total impacts (carcinogenics + non-carcinogenics) for chemical emissions to several compartments. In USEtoxTM, characterisation factors are expressed in units of PAF·m³·day/kg emission in case of freshwater ecotoxicity and toxicity cases/kg emission for human toxicity. In both cases these units are summarized as Comparative Toxic Units (CTU), for ecosystems (CTU_e) and humans (CTU_h). The USEtoxTM method runs with a set of data which is described in Table 6, where is also shown the minimum data requirements.

Table 6. Minimum required set of data for USEtoxTM use with inorganics/metals (Source: own compilation based on USEtox, 2010a; USEtox, 2010b; and Eckelman et al., 2012)

Factor	Parameter	Abbreviation	Unit	Required for metals and inorganics
Fate factor	Molecular weight	MW	g.mol ⁻¹	Yes
Fate factor	Partitioning coefficient between octanol and water	K _{OW}	-	No
Fate factor	Partitioning coefficient between organic carbon and water	K _{oc}	L.kg ⁻¹	No
Fate factor	Henry law coefficient (at 25°C)	K _{H25C}	Pa.m ³ .mol ⁻¹	No
Fate factor	Vapour pressure (at 25°C)	P _{vap25}	Pa	No
Fate factor	Solubility (at 25°C)	S _{ol25}	mg.L ⁻¹	No
Fate factor	Partitioning coefficient between dissolved organic carbon and water	K _{DOC}	L.kg ⁻¹	Yes
Fate factor	Partitioning coefficient between suspended solids and water	K _{PSs}	L.kg ⁻¹	Yes
Fate factor	Partitioning coefficient between sediment particles and water	K _{PSd}	L.kg ⁻¹	Yes
Fate factor	Partitioning coefficient between soil particles and water	K _{PSi}	L.kg ⁻¹	Yes
Exposure factor	Degradation rate in above-ground plant tissues	kdeg _p	s ⁻¹	No (set at 1E-20)
Fate factor	Degradation rate in air	kdeg _A	s ⁻¹	No (set at 1E-20)
Fate factor	Degradation rate in water	kdeg _w	s ⁻¹	No (set at 1E-20)
Fate factor	Degradation rate in sediment	kdeg _{sd}	s ⁻¹	No (set at 1E-20)
Fate factor	Degradation rate in soil	kdeg _{sl}	s ⁻¹	No (set at 1E-20)
Ecotoxicological effect factor	Hazardous concentration for 50% of species (also called HC50)	av _{logEC50} = HC50	mg.L ⁻¹	Yes
Human effect factor	Non-cancer disease after inhalation	ED50 _{inh,noncanc}	kg.lifetime ⁻¹	Yes
Human effect factor	Non-cancer disease after ingestion	ED50 _{ing,noncanc}	kg.lifetime ⁻¹	Yes
Human effect factor	Cancer disease after inhalation	ED50 _{inh,canc}	kg.lifetime ⁻¹	Yes
Human effect factor	Cancer disease after ingestion	ED50 _{ing,canc}	kg.lifetime ⁻¹	Yes
Exposure factor	Bioaccumulation factor in root crops	BAF _{root}	kg _{veg} .kg _{soil} ⁻¹	Yes
Exposure factor	Bioaccumulation factor in leaf crops	BAF _{leaf}	kg _{veg} .kg _{soil} ⁻¹	Yes
Exposure factor	Biotransfer factor for meat	BTF _{meat}	d.kg _{meat} ⁻¹	Yes
Exposure factor	Biotransfer factor for milk	BTF _{milk}	d.kg _{milk} ⁻¹	Yes
Fate factor	Bioaccumulation factor in fish	BAF _{fish}	L.kg _{fish} ⁻¹	Yes
Human effect factor	No Observed Adverse Effect Concentration	NOAEL	mg/kg day or mg/m ³	Optional
Human effect factor	No Observed Adverse Effect Concentration	NOAEC	mg/kg day or mg/m ³	Optional
Human effect factor	Daily dose that causes the Lowest Observed Adverse Effect Level	LOAEL	mg/kg day or mg/m ³	Optional
Human effect factor	Lowest Observable Adverse Effect Concentration	LOAEC	mg/kg day or mg/m ³	Optional

2.7.2 Exposure factor (XF)

The *XF* represents the bioavailability of a chemical, represented by the fraction of the chemical dissolved (USEtox, 2010a). USEtoxTM considers differentiated approaches for the calculation of exposure factors for Ecotoxicity and Human Toxicity (USEtox, 2010a). The *XF* for freshwater ecotoxicity is the fraction of a chemical dissolved in freshwater $FR_{w,w}$ which is calculated by the following equation (USEtox, 2010a):

$$XF = FR_{w,w} = \frac{1}{1 + \frac{(Kp \cdot SUSP + K_{doc} \cdot DOC + BAF_{fish} \cdot BIOMass)}{10^6}} \quad (8)$$

Where:

Kp \equiv Partition coefficient between water and suspended solids (l/kg)

$SUSP$ \equiv Suspended matter concentration in freshwater = 15 mg/l in USEtoxTM (fixed value)

K_{doc} \equiv Partitioning coefficient between dissolved organic carbon and water

DOC \equiv Dissolved organic carbon concentration in freshwater = 5 mg/l in USEtoxTM (fixed value)

BAF_{fish} \equiv Bioconcentration factor in fish (L/kg) = 0.8931 L/kg (calculated value from US EPA, 2013)

$BIOMass$ \equiv Concentration of biota in water = 1 mg/l in USEtoxTM (fixed value)

On the other hand, human toxicity XF have to be calculated considering a series of exposure pathways. Except for the air exposure pathway, remaining XF for humans are based on Bio-Accumulation Factors (BAF) (Table 7), which have not been found in the literature for nano-sized calcium carbonate. Therefore, it was decided to focus only on the characterisation factors for freshwater ecotoxicity.

Table 7. Set of estimated parameters for fate factor (XF) calculation of nano-sized calcium carbonate

Factor	Parameter	Abbreviation	Value	Unit	Source
Exposure factor	Degradation rate in above-ground plant tissues	kdeg _p	1 x 10 ⁻²⁰	s ⁻¹	USEtox, 2010a
Exposure factor	Bioaccumulation factor in root crops	BAF _{root}	N/A	kg _{veg} ·kg _{soil} ⁻¹	N/A
Exposure factor	Bioaccumulation factor in leaf crops	BAF _{leaf}	N/A	kg _{veg} ·kg _{soil} ⁻¹	N/A
Exposure factor	Biotransfer factor for meat	BTF _{meat}	N/A	d·kg _{meat} ⁻¹	N/A
Exposure factor	Biotransfer factor for milk	BTF _{milk}	N/A	d·kg _{milk} ⁻¹	N/A

2.7.3 Effect factor (EF)

With regard the EF , USEtoxTM method distinguishes between two types depending on Ecotoxicity and Human Toxicity (USEtox, 2010a). In case of Ecotoxicity, the EF reflects the change in the Potentially Affected Fraction (PAF) of species due to change in

concentration ($\text{PAF}\cdot\text{m}^3/\text{kg}$). Alternatively, when Human Toxicity is considered EF reflects the change in lifetime disease probability due to change in lifetime intake of a pollutant (cases/kg). The set of data used for EF calculation is shown in Table 8.

Table 8. Set of estimated parameters for fate factor (EF) calculation of nano-sized calcium carbonate

Factor	Parameter	Abbreviation	Value	Unit	Source
Ecotoxicological effect factor	Hazardous concentration for 50% of species (also called HC50)	$a_{V_{logEC50}} = \text{HC50}$	50	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	NanoSafePack own data (Fito et al, 2013) based on <i>Daphnia magna</i> and <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> tests
Human effect factor	Non-cancer disease after inhalation	$\text{ED50}_{\text{inh,noncanc}}$	1×10^{-20}	$\text{kg}\cdot\text{lifetime}^{-1}$	ECHA, 2010 and Horie, 2014
Human effect factor	Non-cancer disease after ingestion	$\text{ED50}_{\text{ing,noncanc}}$	1020.75	$\text{kg}\cdot\text{lifetime}^{-1}$	NanoSafePack own data (Fito et al, 2013) and Huang et al., 2009
Human effect factor	Cancer disease after inhalation	$\text{ED50}_{\text{inh,canc}}$	1×10^{-20}	$\text{kg}\cdot\text{lifetime}^{-1}$	Horie et al., 2014
Human effect factor	Cancer disease after ingestion	$\text{ED50}_{\text{ing,canc}}$	1×10^{-20}	$\text{kg}\cdot\text{lifetime}^{-1}$	Horie et al., 2014
Human effect factor	No Observed Adverse Effect Concentration	NOAEL	1300	$\text{mg}/\text{kg}\cdot\text{day}$	Huang et al., 2009
Human effect factor	No Observed Adverse Effect Concentration	NOAEC	N/A	$\text{mg}/\text{kg}\cdot\text{day}$ or mg/m^3 (optional)	USEtox, 2010a
Human effect factor	Daily dose that causes the Lowest Observed Adverse Effect Level	LOAEL	N/A	$\text{mg}/\text{kg}\cdot\text{day}$ or mg/m^3 (optional)	USEtox, 2010a
Human effect factor	Lowest Observable Adverse Effect Concentration	LOAEC	N/A	$\text{mg}/\text{kg}\cdot\text{day}$ or mg/m^3 (optional)	USEtox, 2010a

The ecotoxicological EF has been calculated based on NanoSafePack acute EC50 experimental assays from which were calculated chronic HC50 values in crustacean *Daphnia magna* and the freshwater microalgae *Pseudokirchneriella subcapitata* (Fito et al, 2013). This is aligned with the requirements of the USEtoxTM method, which prioritise chronic HC50 values as long as they represent measured EC50 values.

In accordance to Horie et al (2014), DNA damage caused by CaCO_3 nanoparticles was not observed, and therefore it is suggested that the direct effect of CaCO_3 nanoparticles on carcinogenesis may be little. Therefore, only ED50 non-cancer values should be included. A deep analysis of non-cancer effects revealed that the long-term effect of soluble CaCO_3 nanoparticles is small because their clearance from the lungs is rapid. Even if people inhale CaCO_3 nanoparticles, these may be cleared from the

lungs rapidly (Horie et al., 2014). Moreover, if some CaCO_3 nanoparticles were inhaled, may also influence cellular events in lung, although the effect might be not severe (Horie et al., 2014). The reason is because calcium is omnipresent element in cell. Furthermore, in a registration dossier which it has been reported to ECHA (2010), describes an LD50 value for non-cancer inhalation above 3 mg/L. This value means that this is not expected any non-cancer effect of inhalation, and the value for ED50 was set at 1×10^{-20} . As a result of that, ED50 values were completed only for the ingestion non-cancer effects based on experimental NanoSafePack data (Fito et al., 2013), which were combined with NOAEL data from Huang et al (2009). Therefore, low values for $\text{ED}_{50\text{inh,noncanc}}$, $\text{ED}_{50\text{inh,canc}}$ and $\text{ED}_{50\text{ing,canc}}$ were considered, since the less severe the effect measured, the lower the ED50 for that particular effect. In accordance with the set of data presented in Table 8, the calculated ecotoxicity EF for freshwater aquatic ecosystems was $5.00 \times 10^{-48} \text{ PAF} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$.

2.7.4 Fate factor (FF)

The FF in USEtoxTM represents the persistence of a chemical in the environment (e.g. in days). Fate factors are then calculated by the residence time of a chemical provided by a series of physico-chemical properties in days per different compartments at several scales (USEtox, 2010a). The fate factor has been calculated based on bibliographic sources as well as considering the Estimation Program Interface (EPI) SuiteTM developed by the US Environmental Protection Agency (US EPA, 2013). EPI SuiteTM is a Windows[®]-based suite of physical/chemical property and environmental fate estimation programs which have been developed by the EPA's Office of Pollution Prevention Toxics and Syracuse Research Corporation (SRC). Table 9 summarizes the parameters estimated for the calculation of the fate factor.

Table 9. Set of estimated parameters for fate factor (FF) calculation of nano-sized calcium carbonate.

Factor	Parameter	Abbreviation	Value	Unit	Source
Fate factor	Molecular weight	MW	100.09	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	US EPA, 2013
Fate factor	Partitioning coefficient between octanol and water	K_{ow}	0.0075857	-	US EPA, 2013
Fate factor	Partitioning coefficient between organic carbon and water	K_{oc}	0.3336	$\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$	US EPA, 2013
Fate factor	Henry law coefficient (at 25°C)	K_{H25C}	1×10^{-20}	$\text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	USEtox, 2010b
Fate factor	Vapour pressure (at 25°C)	P_{vap25}	1×10^{-20}	Pa	Current, 2013
Fate factor	Solubility (at 25°C)	S_{ol25}	14	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Cui et al., 2008
Fate factor	Partitioning coefficient between dissolved organic carbon and water	K_{DOC}	1×10^{-20}	$\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$	
Fate factor	Partitioning coefficient between suspended solids and water	K_{psS}	1×10^{-20}	$\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$	Based on Géber and Gómze, 2009;
Fate factor	Partitioning coefficient between sediment particles and water	K_{psd}	1×10^{-20}	$\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$	Hongzhi L., 2006;
Fate factor	Partitioning coefficient between soil particles and water	K_{psi}	1×10^{-20}	$\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$	Eckelman et al., 2007
Fate factor	Degradation rate in air	k_{degA}	1×10^{-20}	s^{-1}	USEtox, 2010b;
Fate factor	Degradation rate in water	k_{degw}	1×10^{-20}	s^{-1}	Eckelman et al.,
Fate factor	Degradation rate in sediment	k_{degSd}	1×10^{-20}	s^{-1}	2007
Fate factor	Degradation rate in soil	k_{degSi}	1×10^{-20}	s^{-1}	
Fate factor	Bioaccumulation factor in fish	BAF_{fish}	0.8931	$\text{L}\cdot\text{kg}_{fish}^{-1}$	US EPA, 2013

The partitioning coefficient between octanol and water K_{OC} was taken from the application KOWWIN from EPI Suite™, which is based on Atom/Fragment Contribution (AFC) method (US EPA, 2013) (Meylan and Howard, 1995).

In the case of K_{OC} , the application KOCWIN from EPI Suite™ was applied. KOCWIN, estimates K_{OC} with two different estimation methodologies: (1) estimation using first-order with a QSAR Molecular Connectivity Index (MCI) and (2) estimation using $\log K_{OW}$. In accordance with US EPA (US EPA, 2013), $\log K_{OW}$ estimation methodology is potentially more accurate than existing $\log K_{OW}$ QSARs for diverse structure datasets. Consequently, in this paper it was decided to use the $\log K_{OW}$ estimation to derive K_{OC} values.

The Henry law coefficient (K_{H25C}) was set at $1 \times 10^{-20} \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$, indicating negligible transfer of inorganic species from soil and water to air via volatilisation. This was done in accordance with the USEtox™ Chemical database manual for inorganics (USEtox, 2010b).

Nano-sized calcium carbonate is a solid, and therefore has a vapour pressure. However, due to their often extremely low values, measurement can be rather difficult (Current, 2013). As a

result of that a value of 1×10^{-20} was considered for the calculation of the fate factor.

The water solubility of nano-sized calcium carbonate was taken from Cui et al. (2008).

With regard the partition coefficients between water and dissolved organic carbon (K_{DOC}), suspended solid ($K_{\text{P}_{\text{SS}}}$), sediments ($K_{\text{P}_{\text{SD}}}$) and soils ($K_{\text{P}_{\text{SI}}}$), it was assumed that nano-sized calcium carbonate is a hydrophobic particle (Géber and Gömze, 2009) (Hongzhi L, 2006). Therefore K_{DOC} , $K_{\text{P}_{\text{SS}}}$, $K_{\text{P}_{\text{SD}}}$, $K_{\text{P}_{\text{SI}}}$ were set in such a way strongly favour the water column over other media. Consequently, values for above-mentioned parameters were set at 1×10^{-20} L/kg, as for instance Eckelman et al. (2007) did for carbon nanotubes. Even though, any hydrophobic substance will tend to partition out of the water column (Eckelman et al., 2007), these low values used represent the worst case scenario in order to give an absolute upper bound on ecotoxicity into the fate factor calculation.

In the absence of bibliographic data related to the bioaccumulation factor in fish of nano-sized calcium carbonate, the log BAF value delivered by BCFBAF program of EPI Suite™. This value is based on Arnot-Gobas BCF and BAF model (Arnot and Gobas, 2003) and was recalculated by the inverse logarithm of the BAF value.

3 Results and discussion

Impact assessment results were calculated following the best available impact assessment methods suggested by Hauschild (2013): Climate change (IPCC, 2007); Cumulative Energy Demand (Frischknecht et al., 2003); Eutrophication (Struijs et al. 2009) as implemented in ReCiPe; Ozone Depletion Potential (Montzka and Fraser 1999); Photochemical Ozone Creation Potential (Van Zelm et al. 2008) as applied in ReCiPe; Ecotoxicity for freshwater (USEtox, 2010a; Rosenbaum et al. 2008). The only exception was Acidification impact category, which was calculated based on CML 2002 method (Guinée, 2002).

3.1 Ecotoxicity impact assessment results based on USEtox™

As above mentioned, specific characterisation factors for nano-sized calcium carbonate were estimated in accordance with the USEtox™ method (USEtox, 2010a), following the specific requirements for

inorganics (USEtox, 2010b). These estimated characterisation factors across several compartments (Table 10) were implemented in the SimaPro model. Readers should take into account the high uncertainty associated with estimates of fate, exposure and effects for inorganics (USEtox, 2010b). As a result of that, the characterisation factors estimated for nano-sized calcium carbonate (Table 10) must be considered as interim in any case. A residence time for the water column was estimated as of 144 days.

Table 10. Estimated interim characterisation factors calculated for nano-sized calcium carbonate.

Scale	Compartment	Estimated interim ecotoxicity characterisation factor (PAF·m ³ ·day·kg ⁻¹)
Continental	Urban air	2.9E-46
Continental	Rural air	2.9E-46
Continental	Fresh water	7.2E-46
Continental	Sea water	2.9E-58
Continental	Natural soil	3.6E-46
Continental	Agricultural soil	3.6E-46

Such characterisation factors reflect the high EC50 values (100 mg/L) measured in NanoSafePack for nano-sized calcium carbonate under experimental conditions with *Daphnia magna* and *Pseudokirchneriella subcapitata* (Fito et al., 2013). Since EC50 is the statistically derived concentration of a substance in an environmental medium expected to produce a certain effect in 50% of test organisms in a given population under a defined set of conditions (IUPAC, 1997), the lowest concentration (i.e.: the lowest EC50) the highest ecotoxicity of the analysed substance.

Results for ecotoxicity were calculated in order to compare the direct release to freshwater of the equivalent amount of nano-sized calcium carbonate contained in 1 square meter LDPE/nano CaCO₃ (4%wt) composite film during product use and disposal (i.e.: 0.00126072 g) versus the production of the equivalent amount of nanoparticle as well as its use for the production of 1 square meter of film (Figure 5).

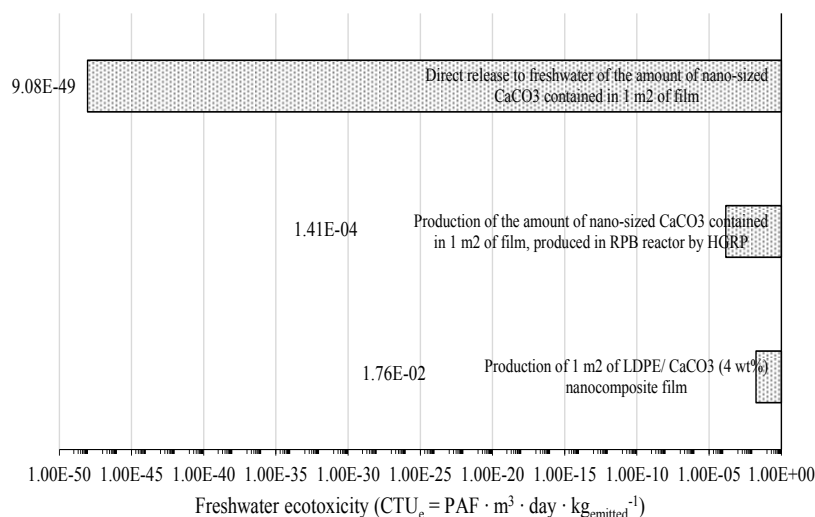


Fig 5. Ecotoxicity impacts from direct release to freshwater of nano-sized calcium carbonate vs. production of the nano-sized calcium carbonate and manufacturing of LDPE CaCO₃ 4 wt% nanocomposite film. Impacts based on interim CF for nano-sized calcium carbonate and USEtox™ model. Results are shown in logarithmic scale

As can be seen in Figure 5, the freshwater ecotoxicity impacts of the release of nano-sized calcium carbonate to freshwater are by far lower than those coming from the production of the nanoparticle itself and its use in the nanocomposite film production. These results show then the low impact caused by the release of the nanoparticle itself, since the impacts on freshwater ecotoxicity from productive processes to synthesize the nanoparticle and the use as nano-additive for plastics are not only caused by this nanoparticle. In the case of nano-sized calcium carbonate production, the main contributions to freshwater ecotoxicity are produced by other substances, particularly Vanadium (64.3%) contained in the fuel oil and the monoethanolamine (19%) coming from the production of reactive agents (ammonia solution in water) used for the HGRP process. In the case of the production of the LDPE CaCO₃ 4 wt% nanocomposite film, freshwater ecotoxicity impacts are mainly coming from Barium (19.1%), benzo(a)pyrene (17.7%) and

Antimony (12.3%) emissions during LDPE pellets synthesis and manufacturing.

No further sensitivity analyses for ecotoxicity impact were made since the lower bound for other species beyond *Daphnia magna* and *Pseudokirchneriella subcapitata* exceeds the limits for ecotoxicological assays. In accordance to NanoSafePack experimental data (Fito et al., 2013), this was the case of the freshwater microinvertebrate *Brachionus plicatilis* (> 100 ppm), or the earthworm *Eisenia fetida* (LC50 > concentration limit of 1 mg/cm² assay). In case of plants, the EC50 for seed germination of the dicotyl mustard (*Sinapis alba*), the monocotyl Sorgho (*Sorghum saccharatum*) and the dicotyl garden cress (*Lepidium sativum*) was higher than 1000 ppm of nano-sized calcium carbonate.

3.2 Non-toxicity life cycle impact assessment results

Figure 6 shows the comparative results of all remaining impact assessment categories beyond Freshwater ecotoxicity in accordance to USEtox™ method. The main conclusion that can be drawn from such results is that the use of nano-sized calcium carbonate in LDPE films allows a significant impact reduction compared to neat LDPE films. In general terms such reductions are around 40% approximately (max. 40.085% in CED non-renewable; min. 37.479% in acidification).

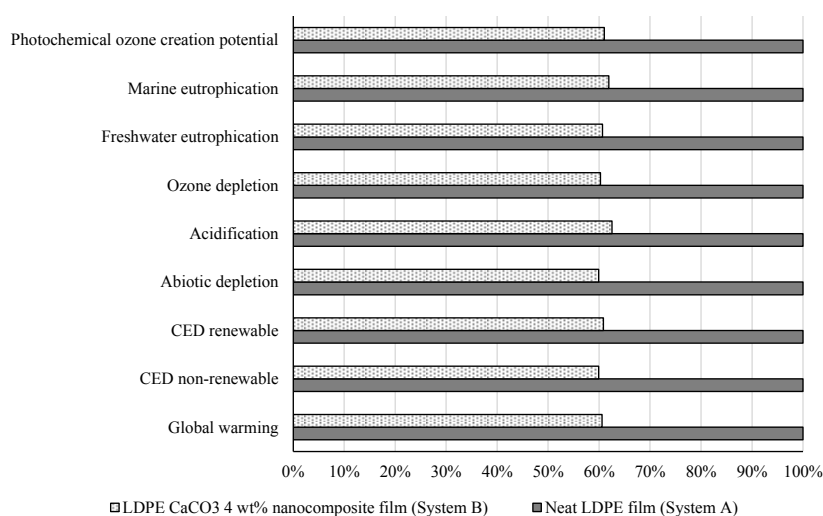


Fig 6. Relative contribution to environmental impact of neat LDPE film vs LDPE CaCO₃ (4 wt%) nanocomposite film.

An analysis of the environmental profile of such impact categories in terms of the contribution of the impacts of production and supply of the nano-sized calcium carbonate to the ITENE's production facilities, for the nanocomposite film was also carried out. This analysis revealed the small contribution of nano-sized calcium carbonate used as additive at 4 wt% to the overall impacts of the nanocomposite film production and the neat LDPE pellets (Figure 7).

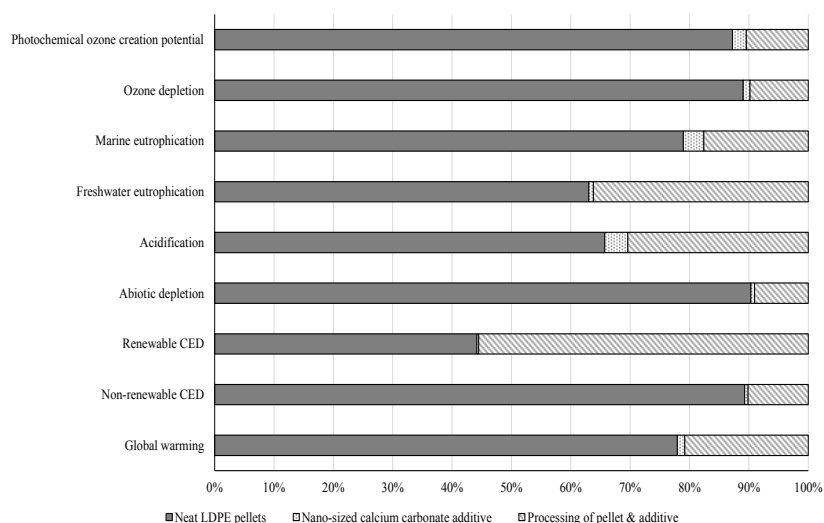


Fig 7. Relative contribution of the impacts of nano-sized calcium carbonate additive vs neat LDPE pellets and processing of these materials for System B (nanocomposite film)

4 Conclusions

The main conclusion that can be drawn from this paper is that the use of nano-sized calcium carbonate does not show significant environmental impacts during its production and processing to make plastic film products. Additionally, results clearly reflect the fact that the use of nanomaterials can contribute to the overall saving of environmental impact (around -40% in non-toxicity related impact categories) together with raw material savings (-38.320 wt%).

Furthermore, it has been demonstrated and solved the engineering problem that implies a correct selection of the functional unit when equivalent materials have to be considered in a comparative LCA. The use of Ashby's material indices based on tensile yield strength allowed to estimate that at a 4 wt% of calcium carbonate content in the film, the weight of the film can be reduced to - 38.320 wt%.

Moreover, a life cycle inventory for the production of nano-sized calcium carbonate has been produced, which is unknown in the literature. This inventory has been built based on the current state-of-the-art of production of this nano-sized material. Nano-sized calcium carbonate is industrially produced by a six step process that comprises the calcination of limestone in a shaft kiln reaction to produce quicklime which is treated by slaking. The lime milk produced after slaking is then processed by HGRP with an excess of CO₂ and ammonia solution in water to produce the desired particle morphology (150 nm spherical shape). The nano-sized calcium carbonate is then upgraded and dried to produce the commercial product. Stoichiometric relations were used to estimate this inventory. Such inventory was complemented with data coming from commercial and public LCI databases in order to generate the final life cycle model.

Other important conclusion from this paper is the practical implementation of the consensus method USEtox™ for the assessment of ecotoxicity impacts of nanomaterials, including the estimation of specific characterisation factors for nano-sized calcium carbonate. This is a step ahead since the quantitative analysis of ecotoxicity life cycle impacts of nanoparticles is, to our knowledge, almost unknown in the literature, whereas dozens of purely theoretical papers have been published in this field. The only precedent found in the literature about the quantitative assessment of ecotoxicity impacts of nanomaterials with USEtox™ was the research of Eckelman (2012) on aquatic ecotoxicity of carbon nanotubes, where specific characterisation factors were calculated. Therefore, nothing has been published to our knowledge on other more common nanoparticles, which can be found more easily in packaging materials. This is the case of nano-sized calcium carbonate for which a set of characterisation factors in accordance to USEtox™ was not available.

The estimated interim characterisation factors for nano-sized calcium carbonate were calculated based on a mix of literature data and toxicity experimental assays developed in the framework of NanoSafePack project (Fito, 2013). Due to the fact that BAF were not available, it was decided to focus the toxicity analysis to ecotoxicity impact instead on human toxicity impacts. Readers has also to take into account that the USEtox™ method only provide characterisation factors for freshwater ecotoxicity, so the estimated characterisation factors for nano-sized calcium carbonate only covers such kind of ecotoxicity impact. These values, which were in the range of 7.2E-46 to 2.9E-58, are very low. This reflect the high EC50 values (100 mg/L) measured for nano-sized calcium carbonate under experimental conditions with *Daphnia magna* and *Pseudokirchneriella subcapitata*. Then toxicity of nano-sized calcium carbonate can only be reached under very high concentrations. Indeed, the ecotoxicity of a single relase of nano-sized calcium carbonate to freshwater is lower by far that the impact caused during its production and use as filler for films.

To sum up, this paper demonstrates that practical & quantitative implementation of life cycle assessment of nanomaterials is possible and necessary for a broad picture of their environmental advantages/disadvantages. Even though this requires a huge effort in terms of data collection and experimental toxicity assays, we recommend extending this type of research to nanomaterial with high market potential, and specifically within the packaging sector. This can help scientists to know to what extent the use of nanoparticles will affect the environmental behaviour of consumer products.

Acknowledgments

The research leading to these results has received funding from the European Union under the call Research For SME Association, SME-2011-2 Theme of the European Commission's 7th Framework Programme managed by REA-Research Executive Agency <http://ec.europa.eu/research/rea> ([FP7/2007-2013] [FP7/2007-2011]) under grant agreement n° 286362. NanoSafePack.

We would like also to thank you our ITENE colleagues Ana Guillem and Luis Prats for their valuable feedback on the results

of NanoSafePack ecotoxicological assays and nano-sized calcium carbonate properties, respectively.

References

- Accinelli P. 2011. Lime Plant Criteria. World Cement Magazine. April 2011 pp 51-56.
- Andersson C. New ways to enhance the functionality of paperboard by surface treatment – a review. *Packaging Technology and Science* 2008; 21: 339–373. DOI: 10.1002/pts.823
- Arnot JA, Gobas FAPC. 2003. A generic QSAR for assessing the bioaccumulation potential of organic chemicals in aquatic food webs. *QSAR and Combinatorial Science* 22: 337-345.
- Ashby MF. 2005. *Materials selection in mechanical design*, 3rd ed. Elsevier Butterworth-Heinemann, Burlington.
- Askham C. 2012. REACH and LCA—methodological approaches and challenges. *Int J Life Cycle Assess* 17:43–57
- Avella M, Cosco S, Di Lorenzo ML, Di Pace E, Errico ME, Gentile G. 2006. iPP Based Nanocomposites Filled with Calcium Carbonate Nanoparticles: Structure/Properties Relationships. *Macromolecular Symposium*; 234: 156–162. DOI:10.1002/masy.200650220
- Avella M, Bruno G, Errico ME, Gentile G, Piciocchi N, Sorrentino A, Volpe MG. 2007. Innovative packaging for minimally processed fruits. *Packaging Technology and Science* 2007; 20: 325–335. DOI: 10.1002/pts.761
- Bachmann T.M. 2006. *Hazardous Substances and Human Health: Exposure, Impact and External Cost Assessment at the European Scale. Trace Metals and other Contaminants in the Environment*, 8. Elsevier, Amsterdam, 564 pp.
- Baciocchi R., Storti G., Mazzotti M. 2006. Process design and energy requirements for the capture of carbon dioxide from air. *Chem Eng Process* 45: 1047–1058
- Bare, J. C., G. A. Norris, D. W. Pennington, and T. McKone. 2003. TRACI: The tool for the reduction and assessment of chemical and other environmental impacts. *Journal of Industrial Ecology* 6(3–4): 49–78.

- Bare J. 2006. Risk assessment and life-cycle impact assessment (LCIA) for human health cancerous and noncancerous emissions: integrated and complementary with consistency within the USEPA. *Hum Ecol Risk Assess* 12:493–509
- Bes A. 2005. Dynamic Process Simulation of Limestone Calcination in Normal Shaft Kilns. PhD dissertation. Faculty of Process and Systems Engineering Otto-von-Guericke-University of Magdeburg.
- Bauer C., Buchgeister J., Hischier R., Poganietz W.R., Schebek L., Warsen J. 2008. Towards a framework for life cycle thinking in the assessment of nanotechnology. *Journal of Cleaner Production* (16) 910-926.
- Berkeley Lab. 2013. Lawrence Berkeley National Laboratory. US Department of Energy. Exposure and Risk Assessment Group. CalTOX. <http://energy.lbl.gov/ied/ERA/> (accessed February 2013)
- BIO Intelligence Service. 2013. Final Report report prepared for the European Commission, DG ENV.
- Brito de Figueiredo MC, Rosa MF., Ugaya CML, Filho MSMS, Carneiro da Silva Braid AC, Luciano de Melo LF. 2012. Life Cycle Assessment of cellulose nanowhiskers. *Journal of cleaner production*. (35) 130-139
- Chan Chi-Min, Wu Jingshen, Li Jian-Xiong, Cheung Ying-Kit. 2002. Polypropylene/Calcium carbonate nanocomposites. *Polymer* (43) 2981-2992.
- Chaudry Q, Scotter M, Blackburn J, Bryony R, Boxall A, Castle L, Aitken R, Watkins R. 2008. Applications and implications of nanotechnologies for the food sector. *Food Additives & Contaminants: Part A*; 25(3): 241–258. DOI: 10.1080/02652030701744538
- Chen J., Shao L. 2003. Mass production of nanoparticles by high gravity reactive precipitation technology with low cost, *China Particology*, 1 (2), 64-69. [http://dx.doi.org/10.1016/S1672-2515\(07\)60110-9](http://dx.doi.org/10.1016/S1672-2515(07)60110-9).
- Chen J., Wang Y-H., Guo F., Wang X-M., Zheng C. 2000. Synthesis of Nanoparticles with Novel Technology: High-Gravity Reactive Precipitation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (4), 948-954.

- Chen J., Wang Y., Shen Z., Chu G, Zhu W. 2004. US Patent US 2004/0234443 A1. Calcium carbonate of different shapes and the preparation process thereof. Nov. 25, 2004.
- Cornier-Ríos, H., Sundaram, P.A., Celorie, J.T. 2007. Effect of recycling on material Properties of glass-filled polyethylene terephthalate. *Polymers and the Environment* 15 (1), 51-56.
- Council Directive 94/64/EC of 20 December 1994 on packaging and packaging waste. No L 365/10 Official Journal of the European Communities 31/12/94.
- Council Directive 2004/12/EC of 11 February 2004 amending Directive 94/62/EC on packaging and packaging waste. OJ L 47, 18/2/2004 P 0026 – 0032.
- Cui Z-G, Shi K-Z, Cui Y-Z, Binks BP. 2008. Double phase inversion of emulsions stabilized by a mixture of CaCO₃ nanoparticles and sodium dodecyl sulphate. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp*; 329:67–74.
- Current J.D. (ed) 2013. *Physics Related to Anesthesia*. PediaPress.
- de Azeredo MCH. Nanocomposites for food packaging applications. *Food Research International* 2009; 42: 1240–1253. DOI: 10.1046/j.foodres.2009.03.019
- Deshmane C., Yuan Q., Misra R.D.K. 2007. On the fracture characteristics of impact tested high density polyethylene-calcium carbonate nanocomposites. *Materials Science and Engineering A* (452-453) 592-601.
- Dobon A., Sanchez C., Le Meur A-S., Fito C., Hortal M., Araque E. 2013. NanoSafePack: Development of a best practices guide for the safe handling and use of nanoparticles in packaging industries. Deliverable 4.1. Analysis of the consideration of physic-chemical and toxicological endpoints in LCA studies.
- Dones R., Bauer C., Bolliger R., Burger B., Heck T., Röder A., Emmenegger MF., Frischknecht R, Jungbluth N., Tsch Schmid M. 2007. Life Cycle Inventories of Energy Systems; Results for Current Systems in Switzerland and other UCTE Countries. Data v2.0 (2007). Ecoinvent Report No 5. Willigen and Uster, December 2007.

Duncan T. 2011. Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors. *Journal of colloid and interface Science* (363) 1-24.

ECHA, 2010. Data from a Registration Dossier, published by ECHA at

http://apps.echa.europa.eu/registered/data/dossiers/DISS-97d91307-32ca-6360-e044-00144f67d031/AGGR-0774cad3-6baf-4c9f-bc9b-d4176ef02c67_DISS-97d91307-32ca-6360-e044-00144f67d031.html#AGGR-0774cad3-6baf-4c9f-bc9b-d4176ef02c67 (Consulted July 2014)

EC-JRC. 2013. European Commission. Joint Research Centre. Institute for Health and Consumer Protection IHCP. Retrieved from: http://ihcp.jrc.ec.europa.eu/our_activities/public-health/risk_assessment_of_Biocides/euses (accessed February 2013)

Eckelman MJ., Mauter MS., Isaacs JA., Elimenlech M. 2012. New Perspectives on Nanomaterial Aquatic Ecotoxicity: Production Impacts Exceed Direct Exposure Impacts for Carbon Nanotubes. *Environ. Sci. Technol.*, 46, 2902-2910

Ersoy S., Taşdemir M. 2012. Zinc oxide (ZnO), magnesium hydroxide [Mg(OH)₂] and calcium carbonate (CaCO₃) filled HDPE polymer composites: Mechanical, thermal and morphological properties. *Fen Bilimleri Dergisi*, 24(4) 93-104.

European Commission. 2005. Thematic strategy on the prevention and recycling of waste. COM(2005) 666 final: European Commission.

Fito C, Araque E, Planelles J. 2013. Deliverable 2.1a. Report on the Ecotoxicity profile and Environmental fate of layered nanoclays, silver NPs and metal oxide nanoparticles used in packaging applications. NanoSafePack project confidential report.

Flemström K, Carlson R, Erixon M. 2004. Relationships between life-cycle assessment and risk assessment—potentials and obstacles. Report 5379, industrial environmental informatics (IMI). Chalmers University of Technology

Frischknecht R., Jungbluth N. (Ed) 2003. Implementation of Life Cycle Impact Assessment Methods. Final report ecoinvent 2000, Swiss Centre for LCI. Duebendorf, CH, www.ecoinvent.ch

- Frischknecht, R., Steiner, R., Braunschweig, A., Egli, N., Hildesheimer, G. 2006 Swiss Ecological Scarcity Method: the new version 2006. Proceedings of the 7th International Conference on EcoBalance, Tsukuba, Japan, November 2006.
- Gavankar S, Suh S, Keller A.F. 2012. Life cycle assessment at nanoscale: review and recommendations. *Int J Life Cycle Assess* 17:295–303
- Géber R. and Gömze L.A., 2009. Investigation of Hydrophilic and Hydrophobic Properties of Different Mineral Fillers for Asphalt Mixtures. Proceedings of the 11th ECERS Conference, Krakow, 2009
- Grieger KD., Laurent A., Miselji M., Christensen F., Baun A., Olsen SI. 2012. Analysis of current research addressing complementary use of life-cycle assessment and risk assessment for engineered nanomaterials: have lessons been learned from previous experience with chemicals? *J Nanopart Res* 14:958
- Guinée J. (Ed). 2002. Handbook on Life Cycle Assessment. Operational Guide to the ISO Standards. ISBN 978-1-4020-0557-2
- Hauschild MZ., Goedkoop M., Guinée J., Heijungs R., Huijbregts M., Jolliet O., Margni M., De Schryver A., Humbert S., Laurent A., Sala S., Pant R. 2013 Identifying best existing practice for characterization modeling in life cycle impact assessment. Volume 18, Issue 3, pp 683-697
- Henderson AD., Hauschild MZ., van de Meent D., Huijbregts MAJ., Larsen HF., Margni M., McKone T., Payet J., Rosenbaum RK., Jolliet O. 2011. USEtox fate and ecotoxicity factors for comparative assessment of toxic emissions in life cycle analysis: sensitivity to key chemical properties. *Int J Life Cycle Assess* 16:701–709
- Hischier R., 2007. Life cycle inventories of Packaging and Graphical Paper. Ecoinvent Report No 11. Swis Centre for Life Cycle Inventories. Dübendorf, 2007.
- Hischier R. (ed), Althaus H-J., Bauer C., Doka G., Frischknecht R., Jungbluth N., Nemecek T., Simons A., Stuck M., Sutter J., Tsch Schmid M. 2010. Documentation of changes implemented on ecoinvent data v2.1 and v2.2. Data v2.2. (2010). Ecoinvent Report No 16. St Gallen, July 2010.

- Hischier R, Walser T. 2012 Life cycle assessment of engineered nanomaterials: State of the art and strategies to overcome existing gaps. *Science of the Total Environment* 425, 271–282
- Hankin S. 2012. Nanosafepack Deliverable 1.2. Physicochemical characterization of the specific nanoclays and metal oxide nanoparticles employed in the packaging industry.
- Hankook, M., 1995. In particulate-filled polymer composites. In: Rothon, R. (Ed.), Longman Scientific & Technical. Essex, UK.
- Hongzhi L. 2006. The Surface Modification of Nano-calcium Carbonate. *Guangdong Chemical Industry* 2006-01
- Horie M., Nishio K., Kato H., Endoh S., Fujita K., Nakamura A., Kinugasa S., Hagihara Y., Yoshida Y., Iwahashi H. 2014. Evaluation of cellular influences caused by calcium carbonate nanoparticles. *Chemico-Biological Interactions* 210, 64–76
- Huang S., Chen J.C., Hsu C.W., Chang W.H., 2009. Effects of nano calcium carbonate and nano calcium citrate on toxicity in ICR mice and on bone mineral density in an ovariectomized mice model. *Nanotechnology* 20, 375102. doi:10.1088/0957-4484/20/37/375102
- Huijbregts MAJ, Thissen U, Guinee JB, Jager T, Kalf D, Van de Meent D, Ragas AMJ, Wegener Sleeswijk A, Reijnders L. 2000. Priority assessment of toxic substances in life cycle assessment. Part I: calculation of toxicity potentials for 181 substances with the nested multi-media fate, exposure and effects model USESLCA. *Chemosphere* 41(4):541–573.
- Huijbregts, M.A.J., Van Zelm, R. 2009. Ecotoxicity and human toxicity. Chapter 7 in: Goedkoop, M., Heijungs, R., Huijbregts, M.A.J., Struijs, J., De Schryver, A., Van Zelm, R. (2009): ReCiPe 2008 A life cycle impact assessment method which comprises harmonised category indicators at the midpoint and the endpoint level. Report I: Characterisation factors, first edition.
- ILCD 2011. European Commission-Joint Research Centre - Institute for Environment and Sustainability: International Reference Life Cycle Data System (ILCD) Handbook-Recommendations for Life Cycle Impact Assessment in the European context. First edition November 2011. EUR 24571 EN. Luxembourg. Publications Office of the European Union; 2011

- IPCC, 2007. Climate Change 2007. IPCC Fourth Assessment Report. The Physical Science Basis. Retrieved from: <http://www.ipcc.ch/ipccreports/ar4-wg1.htm> (July 2014)
- ISO. 2006a. ISO 14040:2006 Environmental management - Life cycle assessment - Principles and framework
- ISO. 2006b. ISO14044:2006 Environmental management - Life cycle assessment - Requirements and guidelines
- ISO. 2012. ISO/TR 14049:2012 Environmental management — Life cycle assessment — Illustrative examples on how to apply ISO 14044 to goal and scope definition and inventory analysis. Second edition 2012-06-01
- Itsubo N. Inaba A. 2003. A New LCIA Method: LIME has been completed. *Int J LCA* 8 (5) 305 (2003).
- IUPAC, 1997. IUPAC Compendium of Chemical Terminology 2nd Edition (1997). Retrieved from: <http://old.iupac.org/goldbook/M03807.pdf> (July 2014)
- Joliet, O., Margni, M., Charles, R., Humbert, S., Payet, J., Rebitzer, G., Rosenbaum R. 2003. IMPACT 2002+: A New Life Cycle Impact Assessment Methodology. *International Journal of Life Cycle Assessment* 8 (6): 324-330.
- Kemna, R., Van Elburg, M., Li W., Van Holsteijn, R. 2005. MEEUP – Methodology Report. EC, Brussels. (Final version, 28-11-2005).
- Kim HC., Fthenakis V. 2013. Life Cycle Energy and Climate Change Implications of Nanotechnologies A Critical Review. *Journal of Industrial Ecology*, 17: 528–541.
- Klöpffer W, Curran MA, Frankl P, Heijungs R, Köhler A, Olsen SI. 2006 Nanotechnology and Life Cycle Assessment. A Systems Approach to Nanotechnology and the Environment. Synthesis of Results obtained at a Workshop. Nanotechnology and Life Cycle Assessment Workshop. Washington, DC: Woodrow Wilson International Center for Scholars p. 34.
- Koehler A., Som C., Helland A., Gottschalk F., 2008. Studying the potential release of carbon nanotubes throughout the application life cycle. *J. Cleaner Prod.* 16, 927–937.

- Kuczenski B., Geyer R., Boughton B. 2010. Tracking toxicants: towards a life-cycle aware risk assessment. *Environ Sci Technol* 45: 45–50
- Kumar GS., Ramakrishnan A., Hung Y-T. 2007. Lime Calcination, in: Wang LK., Hung Y-T., Shamas NK. *Advanced Physicochemical Treatment Technologies. Handbook of Environmental Engineering Volume 5*, pp 611-633
- Lazzeria A., Zebarjad SM., Pracella M., Cavalierd K., Rosad R. 2005. Filler toughening of plastics. Part 1—The effect of surface interactions on physico-mechanical properties and rheological behaviour of ultrafine CaCO₃/HDPE nanocomposites. *Polymer* 46, 827–844. doi:10.1016/j.polymer.2004.11.111
- Le Corre D, Bras J, Dufresne A. 2010. Starch Nanoparticles: A Review. *Biomacromolecules*; 11: 1139–1153. DOI: 10.1021/bm901428y
- Li XH, Tjong SC, Meng YZ, Zhu Q. 2003. Fabrication and properties of poly(propylene carbonate)/calcium carbonate composites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*; 41: 1806–1813. DOI: 10.1002/polb.10546
- Linkov I, Seager T. 2011. Coupling multi-criteria decision analysis, life-cycle assessment, and risk assessment for emerging threats. *Environ Sci Technol* 45:5068–5074
- McKone, T., Bennett, D., Maddalena, R. 2001. CalTOX 4.0 Technical Support Document, Vol. 1. LBNL - 47254, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, CA.
- McKone T., and Small MJ. 2007. Integrated Environmental Assessment. Part III: Exposure Assessment. *Journal of Industrial Ecology*. Volume 11, Number 1: 4-7
- Meylan W.M. and Howard P.H. 1995. Atom/fragment contribution method for estimating octanol-water partition coefficients. *J. Pharm. Sci.* 84: 83-92
- Miseljic M., Olsen SI. 2014. Life-cycle assessment of engineered nanomaterials: a literature review of assessment status. *J Nanopart Res* 16:2427 DOI 10.1007/s11051-014-2427-x
- Misra R.D.K., Nerikara, K Bertrandb, D. Murphy. 2004. Some aspects of surface deformation and fracture of 5–20% calcium

carbonate-reinforced polyethylene composites. *Materials Science and Engineering A* (384) 284–298.

Montzka SA, Fraser PJ. Controlled substances and other source gases. Chapter 2 in scientific assessment of ozone depletion: 1998, Global Ozone Research and Monitoring Project— report no. 44, World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland

Oates J.A.H. 2007. *Lime and Limestone: Chemistry and Technology, Production and Uses*. Wiley-VCH Verlag GmbH. ISBN: 9783527295272. Online ISBN: 9783527612024. DOI: 10.1002/9783527612024

Ok Z. D., Benneyan J.C., Isaacs J.A. 2009. Nanotechnology Environmental, Health, and Safety Issues: Brief Literature Review Since 2000. 2009 IEEE International Symposium on Sustainable Systems and Technology. Publisher IEEE. 50-54.

Pennington, D.W., Margni, M., Ammann, C., Jolliet, O. 2005. Multimedia fate and human intake modeling: Spatial versus nonspatial insights for chemical emissions in Western Europe. *Environmental Science and Technology* 39 (4), 1119-1128.

Plastics Europe. 2013. *Plastics-The facts 2013*. An analysis of European latest plastics production, demand and waste data.

Plastics Europe. 2014a. *Eco-profiles and Environmental Product Declarations of the European Plastics Manufacturers*. High-density Polyethylene (HDPE), Low-density Polyethylene (LDPE), Linear Low-density Polyethylene (LLDPE). PlasticsEurope. April 2014. Retrieved from: <http://www.plasticseurope.org/plasticssustainability/eco-profiles.aspx> (June 2014)

Plastics Europe. 2014b. *Plastics Europe ecoprofiles*. Retrieved from: <http://www.plasticseurope.org/plasticssustainability/eco-profiles.aspx> (July 2014)

Potting, J., Trukenmüller, A., Christensen, F.M., Van Jaarsveld, H., Olsen, S.I., Hauschild, M.Z. 2005. Human toxicity. In: Hauschild, M.Z. and Potting, J. *Spatial differentiation in life cycle impact assessment – the EDIP2003 methodology*. Environmental News no. 80. The Danish Ministry of the Environment, Environmental Protection Agency, Copenhagen. Chapter 8

- Reap J., Roman F., Duncan S., Bras B. 2008. A survey of unresolved problems in life cycle assessment Part 2: impact assessment and interpretation. *Int J Life Cycle Assess* 13:374–388
- Roes AL., Marsili E., Nieuwlaar E., Patel MK, 2007. Environmental and Cost Assessment of a Polypropylene Nanocomposite. *J Polym Environ* 15:212–226. DOI 10.1007/s10924-007-0064-5
- Rosenbaum RK, Bachmann TM, Gold LS, Huijbregts MAJ, Jolliet O, Juraske R, Köhler A, Larsen HF, MacLeod M, Margni M, McKone TE, Payet J, Schuhmacher M, van de Meent D, Hauschild MZ. 2008. USEtox—the UNEP-SETAC toxicity model: recommended characterization factors for human toxicity and freshwater ecotoxicity in life cycle impact assessment. *Int J Life Cycle Assess* 13(7):532–546
- Sahebiana S., Zebarjada S.M., Vahdati J., Khakia, Sajjadia S.A. *Journal of Materials Processing Technology*, 209 pp 1310–1317
- Sanchez C., Hortal M., Aliaga C., Cloquell V. A. 2014a. Recyclability Assessment of nano-reinforced plastic packaging. *Waste Management* (article in press)
- Sanchez C., Dobon A., Ramos M., Cloquell VA. 2014b. Nanomaterials: a Map for Their Selection in Food Packaging Applications. *Packag. Technol. Sci.*. doi: 10.1002/pts.2076
- Sanchez-Garcia MD, Lopez-Rubio A, Lagaron JM. (2010). Natural micro and nanobiocomposites with enhanced barrier properties and novel functionalities for food biopackaging applications. *Trends in Food Science & Technology*; 21(11): 528–536. DOI: 10.1016/j.tifs.2010.07.008
- Scharlach K., Kaminsky W. 2007. PE/CaCO₃-nanocomposites synthesized by in-situ polymerization. *J Zhejiang Univ Sci A* 8(7):987-990
- Shatkin JA. 2008. Informing environmental decision making by combining life-cycle assessment and risk analysis. *J Ind Ecol* 12:278–281
- Silvestre C, Duraccio D, Cimmino S. 2011. Food packaging based on polymer nanomaterials. *Progress in Polymer Science* 2011; 36: 1766–1782. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2011.02.003.

- Som C, Berges M, Chaudhry Q, Dusinska M, Fernandes TF, Olsen SI, Nowack B. 2010. The importance of life cycle concepts for the development of safe nanoproducts. *Toxicology* 269(2–3):160–169
- Sozer N, Kokini JL. 2009. Nanotechnology and its applications in the food sector. *Trends in Biotechnology*; 27(2): 82–89. DOI: 10.1016/j.tibtech.2008.10.010
- Ray SS, Yamada K, Okamoto M, Ueda K. 2002. Polylactide-Layered Silicate Nanocomposite: A Novel Biodegradable Material. *Nano Lett.* (2) 1093-1096.
- Steen, B. 1999. A systematic approach to environmental priority strategies in product development (EPS). Version 2000 – Models and data of the default method. CPM report 1999: 4 and 5. Centre for Environmental Assessment of Products and Material Systems, Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden.
- Struijs J, van Wijnen HJ, van Dijk A, Huijbregts MAJ. 2009. Ozone layer depletion. Chapter 4. In: GoedkoopM, Heijungs R, Huijbregts MAJ, De Schryver A, Struijs J, Van Zelm R. ReCiPe 2008. A life cycle impact assessment method which comprises harmonized category indicators at the midpoint and the endpoint level.
- Tanniru M., Misra R.D.K., Berbrand K., Murphy D. 2005. The determining role of calcium carbonate on surface deformation during scratching of calcium carbonate-reinforced polyethylene composites. *Materials Science and Engineering A* (404) 208–220.
- Tsang M., Meyer D., Hawkins T., Ingwersen W., Sayre P. 2014. Life cycle assessment for emerging materials: case study of a garden bed constructed from lumber produced with three different copper treatments. *Int J Life Cycle Assess* 19:1345–1355. DOI 10.1007/s11367-014-0726-1
- Teodorescu, F., Condurache, D., Teodorescu, H., and Grejdenescu, R. 2008. Some aspects regarding the recycling of advanced fibres reinforced polymer matrix composites. 6th international DAAAM Baltic Conference: Industrial engineering (24-26 April 2008, Tallinn, Estonia). Available from: <http://innomet.ttu.ee/daaam08/Online/Materials%20Engineering/Teodorescu%20F.pdf>

- Toffoletto L, Bulle C, Godin J, Reid C, Deschênes L. 2007. LUCAS—a new LCIA method used for a Canadian-specific context. *Int J Life Cycle Assess* 12(2):93–102
- US EPA, 2013. Estimation Program Interface (EPI) Suite. Exposure Assessment Tools and Models. US Environmental Protection Agency. Retrieved from: <http://www.epa.gov/opptintr/exposure/pubs/episuite.htm> (July 2014)
- USEtox, 2010a. USEtox™ User manual. February, 2010
- USEtox, 2010b. USEtox™ - Chemical database: inorganics - February, 2010. Retrieved from: http://www.usetox.org/sites/default/files/support-tutorials/database_inorganics.pdf (May 2014)
- van Zelm R., Huijbregts MAJ., van de Meent D., 2009. USES-LCA 2.0—a global nested multi-media fate, exposure, and effects model. *Int J Life Cycle Assess* 14:282–284.
- Walser T, Demou E, Lang DJ, Hellweg S. 2011 Prospective Environmental Life Cycle Assessment of Nanosilver T-shirts. *Environ Sci Tech*; 45: 4570–8.
- Wang W-Y., Zeng X-F., Wang G-Q., Chen J-F. 2007. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 106, 1932–1938. DOI 10.1002/app.26833
- Wardak A, Gorman ME, Swami N, Deshpande S. 2008. Identification of risks in the life cycle of nanotechnology-based products. *J Ind Ecol* 12(3):435–448
- Xiao L-S., Wang R., Chiang P-C., Pan S-Y., Guo Q-H., Chang E.E. 2014. Comparative Life Cycle Assessment (LCA) of Accelerated Carbonation Processes Using Steelmaking Slag for CO₂ fixation. *Aerosol and Air Quality Research*, 14: 892–904.
- Zebarjad, S.M., Sajjadi, S.A. 2008. On the strain rate sensitivity of HDPE/CaCO₃ nanocomposites' *Mater Sci Eng A*, 475, 365-367.

