



BİYOBAZLI NANOKOMPOZİTLER VE GIDA AMBALAJLAMADAKİ UYGULAMALARI

Ece Söğüt*, Atıf Can Seydim

Süleyman Demirel Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Isparta, Türkiye

Geliş / Received: 19.09.2017; Kabul / Accepted: 15.11.2017; Online baskı / Published online: 27.11.2017

Söğüt, E., Seydim, A. C. (2017). Biyobazlı nanokompozitler ve gıda ambalajlamadaki uygulamaları. *GIDA* (2017) 42 (6): 821-833 doi: 10.15237/gida.GD17084

ÖZ

Petrol bazlı plastiklerin çevreye olumsuz etkileri nedeniyle kullanımını azaltmak için biyobazlı polimerlerin kullanımı artış göstermektedir. Biyopolimerler genellikle, nanokompozit oluşturmak için en az bir boyutu nano olan zenginleştirme ajanları (nanopartiküller, dolgular) eklenerek geliştirilebilen mekanik ve bariyer özelliklere sahiptir. Nanopartiküller, mikro boyutlu hallerine oranla daha yüksek yüzey alanına sahip olup dolgu ile polimer arasındaki etkileşimi ve sonuç materyalin performansını artırır. Nanoyapılar aynı zamanda, antimikrobiyel özellikler, oksijen yakalama, enzim immobilizasyonu, uygun olmayan sıcaklık ya da oksijen seviyesini belirten sensörler gibi aktif özellikler de sağlayabilmektedir. Bu özet çalışması, polilaktik asit, polikaprolakton, polihidroksiakonat, nişasta ve kitosan gibi çok çalışılan biyobazlı nanokompozitler ve bunların gıda ambalajlama uygulamaları üzerinedir.

Anahtar kelimeler: Biyopolimer, nanokompozit, gıda ambalajlama

BIO-BASED NANOCOMPOSITES AND FOOD PACKAGING APPLICATIONS

ABSTRACT

There is growing interest in developing bio-based polymers to reduce the use of conventional nonbiodegradable petroleum-based plastics because of their adverse effect on environment. However, biopolymers usually have poor mechanical and barrier properties, which may be improved by adding reinforcing agents with at least one nanoscale dimension (nanoparticles, fillers), forming nanocomposites. Nanoparticles have proportionally larger surface area than their microscale counterparts, which favor the filler–matrix interactions and the performance of the resulting material. Nanostructures may also provide active properties such as antimicrobial properties, oxygen scavenging ability, enzyme immobilization, or indication of the degree of exposure to some detrimental factors like inadequate temperatures or oxygen levels. This review focuses on the properties of the most studied bio-based nanocomposites such as chitosan, starch, polycaprolactone, polylactic acid and polyhydroxy alconate and their food packaging applications.

Keywords: Biopolymer, nanocomposites, food packaging

* Yazışmalardan sorumlu yazar / Corresponding author;

✉ ececadg@sdu.edu.tr,

☎ (+90) 246 211 1668

☎ (+90) 246 211 1669

GİRİŞ

Kelime olarak kompozit, iki veya daha fazla farklı parçadan meydana gelen demektir. Bir kompozit, iki veya daha fazla materyalin her ikisinin de en iyi özelliklerini birleştirmek için kombine edilmesiyle elde edilir. Kompozit materyaller, tek parça halindeki konvansiyonel materyallerin kısıtlı kullanım olanaklarını genişletmek için geliştirilmiş yeni bir materyal sınıfıdır. Nanokompozitler ise, en az bir tanesi nm boyutunda (1-100 nm) materyal içeren iki veya daha fazla bileşenin meydana getirdiği materyallerdir. Genel anlamda nanokompozitler nanofaz ve polimer fazı olmak üzere 2 faz içerir ve bu fazlar inorganik-inorganik, inorganik-organik, organik-organik kombinasyonlar şeklinde olabilir. Sonuç olarak, nano boyutta bileşen içeren polimerlerin oluşturduğu materyaller polimer nanokompozitlerdir. Kullanılan polimerlerin biyolojik kaynaklardan elde edilmesi ya da doğada çözünür (biyobozunur) formda olması durumunda oluşan materyal ise biyobazlı nanokompozitler olarak adlandırılabilir (Mittal, 2011). Gıda ambalajlamada kullanılan materyallerin birçoğu doğada kolayca bozunabilir özellikte değildir ve bu yüzden küresel boyutta çevre problemlerine neden olmaktadır. Gıdanın raf ömrünü uzatıp kalitesini arttırmak için geliştirilen yeni biyobazlı materyaller aynı zamanda ambalaj atık miktarını azaltmaktadır. Ancak, biyobozunur polimerlerin kullanımı performans (kırılganlık, zayıf bariyer özellikleri gibi), işleme (düşük ısı dayanım sıcaklıkları gibi) ve maliyet gibi nedenlerden dolayı sınırlıdır. Nanoteknolojinin bu polimerlere uygulanması bu materyallerin hem özelliklerini geliştirmede hem de maliyetlerini azaltmada yeni avantajlar sağlamaktadır (Sorrentino vd. 2007). Nanokompozitler, içerisine mekanik, ısı ve bariyer özelliklerini geliştirmek amacıyla eklenen nanopartiküller ile üretilmektedir. Nanopartiküllerin homojen dispersiyonu oldukça yüksek polimer/dolgu yüzey alanı oranı sağlamak ve bu sayede moleküler hareketliliği, gevşeme davranışı ve sonucunda materyalin mekanik, ısı özellikleri değiştirilmektedir. Nanopartiküllerin zenginleştirme özelliğinin yanı sıra, antimikrobiyel aktivite, enzim immobilizasyonu, biyosensör gibi ambalaja aktif

ya da akıllı özellik sağlama gibi farklı özellikler için kullanılan yapıları da mevcuttur. Bu özet çalışması, yeni bir materyal sınıfı olan biyopolimer bazlı nanokompozitler ve bu materyallerin gıda kalitesi ve raf ömrü üzerine etkileri ile gıda ambalajlama alanındaki uygulamalarını incelemektedir.

BIYONANOKOMPOZİTLER: YÜKSEK KATMA DEĞERLİ MATERYALLER

Biyopolimerler son yıllarda en fazla ilgi gören polimerler haline gelmiştir. Bunun nedeni ise konvansiyonel polimerlerin üretiminde kullanılan petrol kaynaklarının azalmasıdır. Ayrıca, çevreye olan bilincin artması ve çevre dostu materyallerin talep edilmesi sonucunda konvansiyonel polimerlerin yerini değişen yasalarla birlikte “yeşil polimerler” ya da biyopolimerler almıştır. Polipropilen, polistiren, polietilen ve poli (metil-metakrilat) gibi bir çok polimer biyobozunur özellikte değildir ve bu materyallerin geri dönüşümü ve tekrar kullanımı zor olduğu için çevreye atık olarak geri dönmektedirler. Bu polimerlerden üretilen kompozitler de aynı şekilde kullanım sonrasında doğaya zararlı hale gelmektedir. Alternatif olarak, yenilenebilir kaynaklardan üretilen pek çok biyobozunur polimerin, polimer kompozit teknolojisi içerisinde yer alması oldukça çekici olsa da bu polimerlerin kullanımları oldukça zordur. Nanodolgu maddelerinin biyobozunur olmayan ticari polimerlere eklenmesi, bu materyallerin özelliklerini yüksek oranda geliştirmiş olsa da bu teknolojinin yüksek katma değere sahip biyobozunur polimerlerin üretilmesi için tekrar geliştirilmesi gerektiği unutulmamalıdır. Aynı zamanda, dolgu maddelerinin biyobozunur polimerlere nasıl ekleneceği, performansta istenen gelişmelerin sağlanıp sağlanamayacağı, nanomateryallerin biyobozunurluğu ne şekilde etkileyeceği gibi soruların da çalışılması gerekmektedir.

Biyobazlı nanokompozitlerin sınıflandırılması

Biyobazlı kompozitler bir ya da daha fazla fazı biyolojik kaynaktan elde edilmiş materyallerden oluşan kompozit materyallerdir. Nanokompozitler ise, bir boyutu en az nanometre

aralığında (1-100 nm) olan disperse partiküller kullanılarak polimerin performansını geliştirmek amacıyla bir veya daha fazla ayrı bileşenin kombine edildiği materyallerdir. Prensipte olarak, herhangi bir materyal her hangi bir şekli ile nano boyutlarına parçalanabilir ancak, son zamanlarda killer (özellikle katmanlı silika), nano karbon tüpleri gibi bazı nano materyaller ilgi odağı olmuştur. Bu durumun asıl sebebi, bu materyallerin konvansiyonel dolgu maddeleriyle karşılaştırıldığında çok az miktarlarda kullanımıyla (%10'a kadar) bile polimerin fiziksel, mekanik ve bariyer özelliklerinde eş zamanlı olarak gelişme sağlanmasından kaynaklanmaktadır (Kumar vd. 2009). Biyobazlı nanokompozitler, biyopolimere sağladığı nano boyutlu zenginleştirmeye göre sınıflandırılabilir. Bu durumdaki zenginleştirme işleminde nanodolgu maddeleri, nanopartiküller (silika, gümüş, altın gibi metal nanopartikülleri), nano tüpler (karbon nanotüpleri ve lifleri, selüloz lifleri, moleküler rijit çubuklar) ve nano katmanlar (killer, katmanlı silika, katmanlı çift hidroksitler) olarak boyutlarına göre sınıflandırılırlar. Bir nanodolgu bir polimer ile kullanıldığında, kullanılan komponentlerin doğası (nanodolgunun katmanlı-partikül/çubuk şekillerinden herhangi biri olması, organik katyon ve polimer) ve hazırlama yöntemi, farklı yapı/morfolojide kompozitlerin elde edilmesine neden olur (Alexandre ve Dubois, 2000). Biyobazlı nanokompozitler kullanılan dolgunun boyutuna göre sınıflandırılabilir gibi kullanılan nanodolgu maddesinin kimyasal yapısına göre de sınıflandırılabilir. Nanodolgu maddeleri kimyasal yapılarına göre iki ana kategoride incelenir: organik ve inorganik dolgu maddeleri. Organik nanodolgular karbon atomu içeren ve biyokütleden elde edilen dolgu maddeleri olup bu gruba karbon siyahı, selüloz bazlı nanodolgular örnek verilebilir. İnorganik nanodolgular ise kil mineralleri, katmanlı silika (mika grubu) ve diğer katmanlı mineraller olmak üzere karbon atomu içermeyen ancak doğal kaynaklardan elde edilen dolgulardan oluşur. İnorganik dolgu maddelerinden kil mineralleri, simektit grup (montmorillonit, rektorit, saponit vb.), kaolin grubu (kaolinit, haloysit), sepiolit ve vermikülit şeklinde gruplandırılmaktadır (Unalan vd. 2014). Çok sayıda biyobazlı polimer bulunmakta

olup, özelliklerine, orijinlerine ve sentezlenme metoduna göre de sınıflandırılmaktadır. Averous ve Boquillon (2004), biyopolimerleri sentezlenme şekillerine göre 4 ayrı kategoriye ayırmıştır: Zirai kaynaklardan elde edilen polimerler, mikroorganizmalardan elde edilen polimerler, biyobazlı monomerler kullanılarak kimyasal yolla sentezlenen polimerler, petrol kaynaklı monomerlerle oluşturulan polimerler.

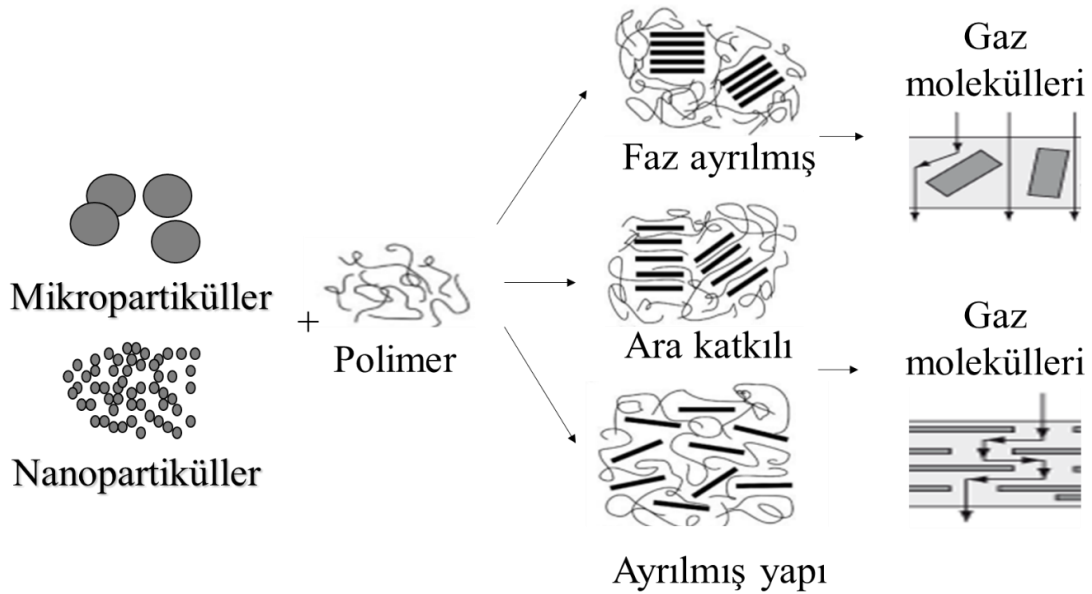
Mekanik ve bariyer özellikleri

Kullanılan bileşenin doğasına (katmanlı silika, organik katyon ya da polimer matriksi) ve kullanılan hazırlama tekniğine bağlı olarak farklı nanokompozit yapılar elde edilmektedir. Şekil 1'de katmanlı kil kullanıldığı zaman elde edilen üç ana yapı örnek olarak gösterilmiştir. Polimer, silika katmanları arasına giremediği zaman faz ayrılmış kompozit yapı oluşur ve bu yapı konvansiyonel mikrokompozit yapılar ile aynı mekanik ve bariyer özellikler gösterir. Ara katkılı yapıda, polimer silika katmanları arasına eklenerek oldukça düzenli ve mekanik dayanımı yüksek çok katmanlı bir yapı sergiler. Silika katmanlarının polimer yapı içerisinde homojen bir şekilde dağılmasıyla da tabakalar halinde ayrılmış bir yapı elde edilir (Alexandre ve Dubois, 2000).

Nanokil kullanılarak üretilen biyopolimerlerin düşük seviyelerde (<%5, ağırlıkça) bile mekanik özelliklerde gelişme sağladığı ve gelişimin dolgu maddesi miktarına bağlı olduğu gösterilmiştir. Biyobazlı nanokompozitlerin mekanik özelliklerindeki gelişim nanopartikülün yüksek hacim-alan oranı ve yüksek rijidite ile ilişkilendirilmektedir. Nanodolgu maddeleri, polimer matriks ve disperse olmuş nanodolgu maddesi arasındaki ara yüz etkileşimini artırarak mekanik dayanımı daha yüksek materyaller oluşturmaktadır. Polimer nanokompozitler oksijen, karbondioksit ve suya karşı iyi bariyer özellikleri gösterir. Nanokompozit materyallerin gaz bariyer özelliklerindeki gelişim ise nanopartiküllerin polimer matriks içerisinde dağılmış bir şekilde oluşturduğu yapının gaz moleküllerinin geçişini engellemesinden kaynaklanmaktadır. Bu şekilde, gaz molekülleri nanopartikülün etrafını dolaşarak difüze olur ve etkin difüzyon yol uzunluğu artar (Şekil 1). Müller

vd. (2014), nişasta/montmorillonit nanokompozitlerini farklı dolgu maddesi oranları (ağırlıkça % 0-25) kullanarak hazırlamış ve filmlerin mekanik özelliklerinin plastifiyan miktarına ve üretim şekline bağlı olarak geliştiğini göstermişlerdir. Qin vd. (2016), kitin nano liflerinin mısır nişastası bazlı kompozitlerin mekanik, bariyer ve optik özelliklerini önemli ölçüde geliştirdiğini gözlemlemişlerdir. Biyopolimerlerin mekanik özelliklerinde sağlanan gelişme diğer çalışmalar tarafından da gösterilmiştir (Tang vd. 2012; Rhim, 2011). Nanokompozitlerin geçirgenlik özelliklerinde azalma, nanopartikülün şekline, alan-hacim oranına ve nanokompozitin yapısına bağlıdır.

Genel olarak, en iyi bariyer özellikleri, iyi disperse olmuş ve yüksek alan-hacim oranına sahip partiküllerle yapılan nanokompozitlerde görülmektedir (Attaran vd. 2015; Hubbe vd. 2017). Rhim vd. (2011), modifiye edilmemiş montmorillonit (Cloisite Na⁺) kullanılarak hazırlanan agar kompozitlerinin su buharı geçirgenlik değerlerinin organik modifiye montmorillonit (Cloisite 30B, 20A) kullanılarak hazırlanan agar kompozitlerden daha düşük olduğunu göstermiştir. Benzer sonuçlar, nişasta (Romero-Bastida vd. 2016), peynir altı suyu protein izolatu (Sothornvit vd. 2010) ve soya proteini izolatu (Kumar vd. 2010) bazlı biyobazlı nanokompozitlerde de elde edilmiştir.



Şekil 1. Polimer/ Kil nanokompozitlerine ait çeşitli morfolojiler

Biyobozunurluk

Biyobozunur polimerler için, biyobozunurluk parçalara ayrılma, mekanik özelliklerin yok olması veya bazen mikroorganizmaların aktivitesi sonucu bozunma anlamına gelmektedir. Biyobozunurluk enzimler ve oksidasyonla katalizlenen hidroliz ile gerçekleşebilir. Nanokompozitlerin biyopolimerler kullanılarak hazırlanmasındaki ana neden biyobozunurluk özelliğini nanokompozitlere de taşıyabilmektir. Ray vd. (2003) PLA/organokil bazlı bir seri nanokompozit ile çalışmış ve 2 hafta içerisinde PLA nanokompozitlerin tamamen yok olduğunu

göstermişlerdir. Nanopartikülün polimer üzerinde çevre ve işleme koşullarına bağlı olarak bozunma ve dayanımı artırma gibi 2 zıt etkiye sahip olduğu bilinmelidir. Hibrid biyobazlı nanokompozitler (polimer içine gömülmüş katmanlı silika gibi) dayanımı geliştirir ve kullanılan çözücü miktarının değiştirilmesi ya da farklı yüzey modifiye dolgu maddelerinin kullanımı ile kontrol edilebilen biyobozunurluk özelliklerine sahiptir (Mittal, 2011). Bu şekildeki yenilikçi nanopartiküller son kullanım şekline bağlı olarak ambalaj sektöründe kullanılabilir.

GIDA AMBALAJLAMA MATERYALİ OLARAK BİYONANOKOMPOZİTLER

Biyopolimer filmlerin gıda ambalajlama alanındaki kullanımı, bu materyallerin zayıf mekanik özellikleri ve neme aşırı duyarlı yapıları nedeniyle sınırlıdır. Bu polimerlerin mekanik ve bariyer özelliklerinin geliştirilmesi, biyopolimer alanında nanoteknolojinin kullanılmasının ana nedenleri arasındadır. Nanoteknolojinin kullanımı ile birlikte nano boyutlu dolgu maddelerinin biyopolimerlere eklenmesiyle biyobazlı nanokompozitler ortaya çıkmıştır. Nanokompozitlerin sağladığı bazı gelişmeler gıda sektöründe potansiyel uygulamaları da beraberinde getirmiştir. Bu çalışmada, üzerinde daha çok araştırma yapılan polilaktik asit, polikaprolakton, polihidroksi alkonat, nişasta ve kitosan bazlı nanokompozitlere yer verilmiştir. Bunun dışında gıda ambalaj materyali olarak üzerinde çalışma yapılan diğer biyobazlı nanokompozitler arasında kil-selüloz asetat nanokompozitleri (Hassan-Nejad vd. 2009), organokil-peynir altı suyu tozu izolatu kompoziti (Sothornvit vd. 2010), furfural-nanoselüloz kompozitleri (Pranger ve Tannenbaum, 2008), montmorillonit-jelatin kompozitleri (Zheng vd. 2002) polibütilen süksinat (Lin vd. 2011), aljinat (Alboofetileh vd. 2016), soya proteini (Swain vd. 2012) gibi farklı biyobazlı polimerler de yer almaktadır.

Poli(laktik asit) bazlı nanokompozitler

Poli(laktik asit) (PLA), laktik asit monomerlerinin ya da siklik laktik dimerlerin polimerizasyonu ile sentetik olarak üretilen termoplastik, biyobozunur polimerdir. Laktik asit, mısır, buğday ya da gıda/ziraat endüstrisi atıkları gibi doğal karbonhidratların fermantasyonu sonucu üretilir. Günümüzde ticari ambalaj uygulamalarında kullanılan PLA verimi oldukça yüksektir ve laktit üretimi yoluyla laktik asitlerin polimerizasyonu yöntemi ile üretilmektedir (Auras vd. 2005). PLA suda çözünür olmadığından, bu polimerin kağıt sanayide kaplama materyali olarak kullanımı kısıtlanmaktadır. Ancak, PLA'nın kloroformda çözündürülerek elde edilen kaplaması su absorpsiyon değerlerini büyük oranda düşürmektedir ve yüksek nem içeriğine sahip gıdalar ya da dondurulmuş gıdaların

ambalajlamasında kullanılan malzemelerin yüzey hibrofobitesini arttırmaktadır. Kaplama çözeltilerinin kullanıldığı bir çalışmada, PLA'nın kloroformdaki çözünürlüğü için üst sınırın ağırlıkça %5 olduğu belirtilmiştir (Rhim vd. 2007). Ancak, gıda ile temas eden ambalaj malzemelerinde toksik bir çözücünün kullanılması uygun değildir. Bu yüzden, PLA içeren çalışmalarda ekstrüzyon kaplama daha uygun bir yöntemdir. Yapılan çalışmalarda, PLA polimerinin kırılabilirliğinin yüksek olduğu (Paul vd. 2003) ve nanopartikül eklendiğinde bu durumun daha büyük sorunlara yol açtığı belirtilmektedir (Plackett vd. 2006). Kakroodi vd. (2017), PLA filmlerinin gaz geçirgenliği gibi bazı özellikleri mikrofibrilasyon prosesi kullanarak geliştirildiğini göstermiştir.

Polikaprolakton bazlı nanokompozitler

Polikaprolakton (PCL), yüksek kristalleşme ve hidrofobik karaktere sahip sentetik, lineer alifatik polyester olup ϵ -kaprolaktonun halka açılımı polimerizasyonu ile üretilmektedir. ϵ -kaprolakton sentezi için başlangıç materyal, petrol kaynaklıdır. Sentetik orijinine karşın PCL kısmen biyobozunur özellikte olup düşük gerilme kuvvetine ve oldukça yüksek kopma uzaması değerlerine sahiptir. PCL diğer polimerlerle yüksek uyumluluğa sahiptir ve direk kaplama materyali olarak kullanıldığı gibi kompozit bariyer filmlerde de kullanılmaktadır. Elen vd. (2012) çinko oksit nanopartikülleri içeren PCL filmlerin gaz geçirgenlik ve mekanik özelliklerinin geliştirildiği sonucuna varmışlardır.

Polihidroksi alkonat bazlı nanokompozitler

Polihidroksialkonatlar (PHA) mikroorganizmalar tarafından enerji ve karbon kaynağı olarak üretilen biyopolimerlerdir. Polihidroksibütirat (PHB) ve hidroksibütiratın (HB) kopolimerleri, hidroksivalerat (HV), poli(hidroksibütirat-kovaleerat) (PHB/V) bu gruba örnek olarak verilebilir. PHB, yüksek kristalli filmler oluşturur ve bu yüzden hidroksivaleratın daha uzun alkil zincirlerini içeren kopolimerlerden üretilen filmler mükemmel sertlik ve kuvvette olmasına rağmen oldukça kırılmandır. Yüksek oranda hidrofobik karakterde oldukları için suya dayanıklı film oluşturma ve kaplama özellikleri gösterir. PHA filmleri, LDPE'nin su buharı geçirgenlik

değerlerine yakın değerlere sahip olduğu için gıda ambalaj materyali olarak oldukça uygundur. PHA ların dezavantajı zayıf gaz bariyer özellikleridir ve üretim maliyetlerinin yüksek olmasıdır. Bunun yanı sıra, PHB polimeri ısı düzensizlik göstermekte ve yüksek sıcaklarda hızlı/ani bir şekilde bozulması PHB'nin ticari kullanımını kısıtlamaktadır (Ray ve Bousmina 2005). Dasan vd. (2017) nanokristal selüloz kullanarak hazırladıkları PLA/PHBV polimer filmlerinde oksijen bariyer özelliklerinin geliştirildiğini göstermişlerdir.

Nişasta bazlı nanokompozitler

Nişasta, doğada yaygın olarak bulunan bir polisakkarit olup bir çok bitkinin karbon kaynağıdır. Nişasta, yapısal olarak farklı iki fraksiyon olan amiloz (lineer) ve amilopektini (dallanmış) oluşturmak için birbirine bağlanan glikoz ünitelerinden oluşmaktadır. Önemli bir gıda bileşeni olmasının yanında, nişasta, kağıt endüstrisi tarafından kağıdın mukavemetini geliştirmek amacıyla sıklıkla kullanılan bir biyopolimerdir. Ağırlıkça %20-30 konsantrasyona kadar türevlendirme şekline bağlı olarak sıcak suda çözünmektedir ve kaplama yöntemi ile lif bazlı ambalaj malzemelerinin üzerine uygulanabilmektedir. Nişastanın yapısı ve nanopartiküllerle olan etkileşimi sonucu kompleks nanokompozit sistemler oluşmaktadır. Nişasta makro ölçekten moleküler ölçeğe kadar çok seviyeli yapılara sahiptir: nişasta granülleri (mm), yarı kristal ve amorföz çok molekülü yapılar (100 µm), kristalin bölgeler (10 nm) ve lineer amiloz ile dallanmış amilopektin (nm) zincirleri. Bu sayede, nanopartiküllerin kompleks çok seviyeli bir yapı olan nişasta içerisine eklenmesiyle pek çok farklı uygulama alanı olan nişasta bazlı nanokompozitler elde edilmektedir. Farklı nano-dolgu ve farklı hazırlama teknikleri kullanılarak üretilen pek çok nişasta bazlı nanokompozit çalışması bulunmaktadır (He vd. 2012; Gao vd. 2012; Raquez vd. 2011).

Kitosan bazlı nanokompozitler

Kitosan, kitinden elde edilen bir polisakkarittir. Kitin, selülozdan sonra doğada en yaygın bulunan ikinci doğal polisakkarittir ve deniz ürünleri endüstrisi yan ürünlerinden çok aşamalı prosesler

yardımıyla ekstrakte edilebilmektedir. Kitinin moleküler yapısı, β -1,4-glikozidik bağıyla bağlı 2-asetamid-2 deoksi- β -D-glikoz üniteleridir. Asetoamido gruplarının aminlere deasetilasyonu ile kitin, asidik koşullarda suda çözünebilir kitosana, 2-amino-2-deoksi-D-glikoz, dönüştürülür. Kitosanın zayıf asitlerde çözündürülmesi NH_2 gruplarının NH_3^+ 'ya deprotonizasyonuna neden olur, böylece molekül katyonik hale gelir. Katyonik karakter sayesinde polimer daha fazla türevlendirmesine izin verir ve gıda bileşenlerinde ya da kaplama işlemlerinde istenen etkileşimler sağlanır. Kitosan, oldukça yüksek viskoz, kalın film çözeltileri verir. Bu şekilde selüloz substratları üzerine kaplama, transparan, esnek, düşük oksijen geçirgenliğine sahip ve yarı kristallenebilir, kendi kendine film oluşturabilir özellikte filmler elde edilebilir. Kitosanın sudaki maksimum çözünürlüğü molekül ağırlığına bağlı olarak ağırlıkça %1-10 oranındadır. Artan konsantrasyonla birlikte çözelti konsantrasyonu hızlı bir şekilde artmaktadır ve bu durum kitosanın işlenebilirliğini azaltmaktadır. Özellikle kaplama proseslerinde kalın bir bariyer katmanı konvansiyonel yöntemlerle elde edilememektedir. Kitosan bazlı nanokompozitlerle ilgili yapılan pek çok çalışma bulunmaktadır (Zamudio-Flores vd. 2010; Chang vd. 2010; Ramirez vd. 2017). Kitosan filmlerin mekanik ve ısı özelliklerini geliştirmek için kil nanopartikülleri (Grigoriadi vd. 2015), gümüş ve altın nanopartikülleri (Youssef vd. 2014), çinko oksit nanopartikülleri (Youssef vd. 2015), çok katmanlı karbon nano tüpler (Hernández-Vargas vd. 2013) ve grafen oksit nano levha (Ahmed vd. 2017b) gibi partiküller kitosan filmlere eklenmiştir.

BİYONANOKOMPOZİTLERE KAZANDIRILAN ÖZELLİKLER

Antimikrobiyel özellik

Bazı nanopartiküllerin ya da nanokompozitlerin, gelişimi engelleyici etki (Ahmed vd. 2017a) göstermeleri, antimikrobiyel madde taşıyıcı olarak kullanılabilmesi (Bi vd. 2011) ya da direkt antimikrobiyel etkiye sahip filmler oluşturmaları gibi (Reesha vd. 2015) özellikleri, bu partiküllere olan ilgiyi arttırmaktadır. Nanokompozit antimikrobiyel sistemlerde nano boyutlu

antimikrobiyel ajanın yüzey reaktivitesi mikroorganizmaların daha etkin bir şekilde inhibe edilmesini sağlamaktadır (Ben-Sasson vd. 2013). Antimikrobiyel etkinin sağlanması için nanokompozitlerde yaygın bir şekilde kullanılan bileşenler; metal iyonları (gümüş, bakır, altın, paladyum), metal oksitler (TiO₂, ZnO, MgO), organik modifiye nanokiller (Ag-zeolit, montmorillonit), doğal biyopolimerler (kitosan), doğal antimikrobiyel ajanlar (nisin, thymol, karvakrol, antibiyotik), enzimler (peroksidaz, lizozim) ve sentetik antimikrobiyel lerdir (EDTA, benzoik, propiyonik asit). Gümüş nanopartikülleri, polimerlere fonksiyonellik kazandırmak amacıyla yaygın olarak kullanılan nanopartiküller arasındadır. Bunun nedeni, optik, elektrik, katalitik özellikler, termal stabilite ve antimikrobiyel özellik gibi üstünlükler sağlamasıdır (Dallas vd. 2011). Bakır iyonları mikroorganizmalara ve virüslere karşı etkili ve enzim bileşeni olarak yaşam için zorunludur. Ben-Sasson vd. (2013), bakır nanopartikülleri içeren antimikrobiyel yüzey özelliklerine sahip nanokompozit membran geliştirmiş ancak, bakırın gıda ile temasta bulunduğu toksik olması ve oksidasyona katalitik etkisi nedeniyle gıdalardaki biyokimyasal bozulmayı hızlandırmasından dolayı gıda ambalaj sanayinde kullanılmamaktadır. TiO₂, ZnO ve MgO gibi metal oksitleri, sahip oldukları yüksek aktivite ve stabilite sayesinde antimikrobiyel filmlerinin hazırlanmasında kullanılmaktadır. Bu metal oksitler, bir ışık kaynağından enerji absorbe ederek katalitik aktivite oluşturması sayesinde fotokatalist olarak kullanılmaktadır. Bir fotokatalist ultraviyole radyasyona maruz bırakıldığında oldukça reaktif oksijen türlerini üretir ki bu durum antimikrobiyel aktivite mekanizmalarından birisi olduğu belirtilmiştir (Dong vd. 2011). Mineral killerin biyosit taşıyıcı olarak kullanımı üzerine yapılan çalışmalar arasında en çok Ag, Cu, Zn, Mg gibi inorganik biyositlerin taşındığı çalışmalar bulunmaktadır. Biyosidal metaller kil yapısı içerisine, iyon değişimi yoluyla iyon yükü kazandırmak için eklenmektedir. *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* ve *Candida albicans* türlerinin Magnezyum fosforik kullanılarak etkin bir şekilde inhibe edildiği gösterilmiştir (Chandrasekaran vd. 2011).

Kullanılan nanokilin mikrobiyal gelişimi inhibe etme mekanizması amino grupları ile bu grupların yük etkileşimi sonucu hücrenin membran bütünlüğünün bozulması ve esansiyel bileşenlerin hücre tarafından kullanılamamasıdır.

Antioksidan özellik

Nanopartiküller ambalaj materyaline reaktif partiküller olarak eklenebilir. Oksijen tutucuların gıda ambalajının içerisine eklenmesi ambalaj ortamında oksijen seviyesini düşük tutmada oldukça kullanışlı bir uygulamadır. Örneğin, nano boyutlu titanyum oksidin başarılı bir oksijen tutucu olduğu ve oksijene duyarlı gıdaların ambalajlanması için uygun olduğu gösterilmiştir (Tulsyan vd. 2017). Ancak titanyum oksidin en önemli dezavantajı ise UVA ışığa ihtiyaç duymasındır. Nanosensörler çevresel değişimlere (depolama odasındaki sıcaklık ve nem değişimi, oksijen seviyesinde artış), bozunma ürünlerine ya da mikrobiyal kontaminasyona cevap verebilen özellikindedir (Gontard vd. 2017). Nanosensörlerle gıda ambalajında oluşabilecek kimyasal bileşenler, patojenler ve toksinler belirlenebilmektedir. Azot veya vakum altında paketlenme gibi oksijensiz ambalajlama sistemlerinde oksijen olup olmadığını belirlemek amacıyla geri dönüşümsüz ve toksik olmayan oksijen sensörlerinin geliştirilmesi üzerine yapılan çalışmalar artmaktadır. Mihindukulasuriya ve Lim (2013) yaptıkları çalışmada UV ile aktive olan ve oksijen varlığını tespit edebilen titanyum oksit nanopartikülleri kullanarak oksijen sensörü geliştirmiştir. Aktif bileşenler olan titanyum oksit, gliserol ve metilen mavisi elektro-eğirme yöntemi ile poli(etilen oksit) liflere enkapsüle edilerek taşıyıcı şeklinde kullanılmıştır. Lopez-Cordoba vd. (2017) biberiye nanopartikülleri eklenmiş nişasta filmlerin mekanik ve antioksidatif özelliklerinde gelişme sağlandığını göstermişlerdir. Gutierrez vd. (2017) nano kil ve antioksidan aktiviteye sahip yaban mersini ekstraktını kombine ederek hem aktif ambalaj üretmiş hem de ambalaj materyalinin termoplastik özelliklerini geliştirmişlerdir.

Nano boyutlu enzim immobilizasyon sistemleri

Enzimler, gıda sanayinde pek çok farklı alanda kullanılmaktadır. Bazı durumlarda, enzimlerin

direkt kullanımı işleme koşullarına ya da inhibisyona neden olabilecek bileşenlere duyarlı olmasından dolayı (bu durumda enzimin inaktivasyonu gerçekleşir ya da enzim daha kısa ömürlü olur) yasal olarak sınırlıdır. Uygun taşıyıcılar kullanılarak immobilize edildiği zaman enzimlerin pH ve sıcaklık değişimlerine, denatürasyona neden olan diğer bileşenlere karşı direnci ve ortam koşullarına adapte olma, tekrar kullanılabilirlik ya da kontrollü salınım gibi özellikleri geliştirilebilmektedir (Mihindukulasuriya ve Lim, 2014). Laktaz ya da kolesterol redüktaz gibi enzimlerin ambalaj materyallerine eklenmesi enzim kaynaklı sağlık problemleri olan tüketicilerin sorunlarına cevap vermektedir (Fernández vd. 2008). Killer gibi inorganik destek maddeleri protein adsorpsiyonu için yüksek etkileşime sahiptir ve etkin bir enzim taşıyıcısı olduğu ile ilgili çalışmalar mevcuttur (Benucci vd. 2018; Sun vd. 2017). Silika nanopartikülleri glutamat ve laktat dehidrogenazı immobilize etmek için modifiye edilmiş ve immobilize edilen enzimlerin mükemmel aktivite göstererek modifiye silika nanopartiküllerin biyosensör uygulamalarında kullanılmasına olanak sağlamıştır (Qhobosheane vd. 2001). Caseli vd. (2007) ters iyon yüklü materyallerin karşılıklı adsorpsiyon yöntemini kullanarak glukoz oksidazı kitosan filmler içerisine immobilize etmiş ve enzim aktivitesinin solüsyon halindeki aktivite ile aynı olduğunu göstermiştir. Elektro-eğirme yöntemi pek çok materyalden nanolif üretmek için kullanılabilir basit ve hızlı bir tekniktir. Üretilen liflerin poroz yapısı ve yüksek spesifik yüzey alanları bu nanolifleri mükemmel bir enzim desteği yapıp immobilize enzimlerin katalizleme yeteneğini arttırmaktadır (Ren vd. 2006).

BİYO BAZLI NANOKOMPOZİT GIDA AMBALAJLARININ TAŞIDIĞI RİSKLER

Gıda ambalajında kullanılan nano boyutlu dolgular, daha derin araştırmalar sonucu kullanılmalı, gerekli sağlık ve etik sorumluluklar alınmalıdır. Gıdalarda bulunan ve zararsız olduğu düşünülen proteinler, karbonhidratlar gibi bileşenlerden nanometre boyutundaki partiküllere kadar tüm bileşenlerin uygun seviyelerde toksik etki yaratabileceği unutulmamalıdır. Herhangi bir kimyasal bileşenin insan vücuduna ya da çevreye

olan zararları bu maddeye maruz kalınan konsantrasyon kullanılarak ve gıda ambalajında, ya da havada/suda/toprakta vb. gibi maruz kalındığı şekli ile belirlenmelidir. Aynı zamanda, nanopartiküllere maruz kalma olasılığı ve vücuda alma şekli (teneffüs etme ya da sindirme gibi), bu bileşenlerin potansiyel toksisiteleri düşünülerek incelenmelidir (Borm vd. 2006). Bu yüzden, kullanılacak olan herhangi nano boyuttaki materyal kullanılmadan önce uygun düzenlemeler kontrol edilmelidir. Gıdalarla temasta bulunan tüm materyaller ile ilgili genel bir düzenleme bulunmaktadır (Regulation (EC) No. 1935/2004). Nano materyaller açısından bakıldığında aktif (Regulation (EC) 450/2009 European Commission, 2009) ve akıllı ambalajlar ve revize edilmiş haliyle gıdayla temasta bulunan plastikler (Regulation (EU) 2016/1416 European Parliament and Council, 2011) için Avrupa Komisyonu'nun ilgili düzenlemeleri daha spesifik bir açıklama getirmektedir. Nanopartikül düzenlemelerdeki şartlarda açık bir şekilde yer alıyorsa bu durum o nanomateryalin kullanılabilirliği anlamına gelir. Bu düzenlemelerde nanopartikül olarak belirtilen tek materyal katkı maddesi ve polimer katkısı olarak kullanılan titanyum nitrittir. Ek olarak, nanopartikül olarak belirtilmese de boyutları 100 nm ve aşağısında olarak verilen silikon dioksit ve çinko oksit de düzenlemede yer almaktadır. Aktif ambalajlardan gıdaya salınan bileşenler (antimikrobiyel ajan olarak nano gümüş kullanımı gibi) için ise gıda katkı maddeleri ile ilgili düzenlemelere bakılması gerekmektedir (European Commission, 2009).

Kontaminasyon ve migrasyon

Gıda ile ambalaj malzemesinin direkt teması moleküler bileşenlerin ve iyonların ambalajdan gıdaya istenmeyen migrasyonuna neden olabilir ve bu şekilde hem gıdada kalite kaybına hem de tüketen kişide sağlık problemlerine neden olur (Brown ve Williams, 2003). Ambalaj materyalinden migrasyon potansiyeline sahip olan bileşenler küçük monomer kalıntıları ya da oligomerler (laktik asit gibi) (Plackett vd. 2006) olup genellikle esnekliği arttırmak için kullanılan plastifiyanlar ya da diğer formülasyon katkıları gibi polimerizasyon prosesinin sonunda reaksiyona

girmeyen bileşenler olarak bulunurlar. Migrasyonun diğer kaynağı gıda ile direkt temasta bulunmayan ancak ambalajlı gıdaya yakın çevrede olan kapatma materyallerindeki yapışkanlardır (Brown ve Williams, 2003). Çevrede bulunan bileşenler ambalaj materyali tarafından absorbe edilerek sonrasında gıdaya migre olabilirler. Migrasyonun varlığı duyuşal olarak ya da kimyasal analizler yardımıyla belirlenebilir. Echegoyen ve Nerin (2013), gümüş nanopartiküllerinin 3 farklı gıda konteynirındaki migrasyon değerlerinin 1.66 ve 31.46 ng/cm² aralığında olduğunu göstermişlerdir.

İnsan sağlığı üzerine etkileri

Genel olarak, nanokompozitlerin sağladığı faydalar daha iyi bilinmekte ancak potansiyel ekotoksikolojik etkileri ve insan vücudunda göstereceği tepkiler çok fazla bilinmemekte ve incelenmemektedir. Bazı çalışmalar, nanopartiküllerin biyolojik sistemler üzerinde toksikolojik etkiler yaratabileceğini göstermektedir (Mao vd. 2016). Nanomateryallerin sahip olduğu yüksek alan-hacim oranı onları daha reaktif ve daha toksik yapmaktadır. Daha reaktif oldukları için, atma ve geri kazanım sırasında diğer bileşenlerle kolayca reaksiyona girecektir. Bazı çevreler ise, nanomateryallerin yeni alerjenler olabileceklerini, yeni toksik zararlanmalara neden olabileceklerini ve çevre tarafından daha hızlı absorbe edileceğini belirtmektedir. Gıdalarda bulunabilecek titanyum oksit nanopartiküllerinin canlı hücreleri ile etkileşime geçebileceği gösterilmiştir (Weir vd. 2012). Gümüş nanopartikülleri gibi diğer nanopartiküllerin insan sağlığı üzerine etkilerinin farklı hücreler kullanılarak belirlendiği in vitro çalışmalar artış gösterse bile nanopartiküllerin toksik etkileri henüz tam olarak anlaşılmamıştır (Elsaesser ve Howard, 2012). Gıda ambalaj materyalinde bulunan nanomateryallere maruz kalma 3 farklı yolla gelişebilir: deri ile temas, solunum yolu ya da sindirim (Alger vd. 2014). Bunun yanı sıra, nanopartiküller çevreye salınmış ve gıdaya dolaylı yollarla bulaşmış olabilir. Silvestre vd. (2011), bazı serbest nanopartiküllerin hücre duvarından geçerek oksidatif ve inflamatuvar reaksiyonlara neden olduğunu göstermiştir. Ancak, bu partiküllerin vücuda

aldıktan sonra ne olacağı ile ilgili çok az bilgi bulunmaktadır. Nanopartiküllerin kan dolaşım sistemine ulaştıktan sonra vücutta dağılımını sağlayan iki ana organ dalak ve karaciğerdir. Nanopartiküllerin hidrofilik olması onların sirkülasyon hızını şiddetli bir şekilde arttırmakta ve yüzeyleri pozitif yüklenmektedir (Silvestre vd. 2011). Çözünür olmayan nanopartiküllerin ikincil hedef organlarda birikeceği de düşünülmektedir.

SONUÇ

Biyobazlı nanokompozitlerin O₂, CO₂, su buharı ve aroma bileşenlerine karşı geliştirilmiş bariyer özellikleri, pek çok taze ve işlenmiş gıdanın raf ömrünü arttırabilmektedir. Nanodolgu, konvansiyonel dolgu maddeleri ile karşılaştırıldığında (%10-50 aralığında) çok düşük nanopartikül oranlarında (%5'den az) bile elde edilebildiği için işlenmiş gıdaların tüketimi sonrasında oluşan ambalaj atık miktarını azaltmakta ve ürünün raf ömrünü arttırarak paketlenmiş gıdayı korumaktadır. Nanokiller, metal oksitleri ya da kitosan gibi fonksiyonel biyopolimerleri içeren nanokompozitlerin üretimi yoluyla bu materyallere antimikrobiyel ya da antioksidan fonksiyonlar kazandırılarak, nanokompozitlerin kullanım alanları genişletilebilir. Eklenen fonksiyonel özellikleri ile biyobazlı nanokompozitler, aktif-akıllı ambalajlama, yüksek bariyer özellikli filmler, nanosensörler, tazelik indikatörleri, kendi kendini temizleyen ambalajlar, nano kaplamalar gibi inovatif gıda ambalajlarının üretiminde yüksek potansiyele sahiptir. Ancak, günümüzdeki gelişmeler ve yenilikler biyopolimerleri petrol bazlı plastiklerle yarışabilecek düzeye getirememiştir. Pek çok biyopolimer (kitosan, nişasta, polilaktik asit vb.) ve nanodolgu maddeleri piyasada satılmaktadır. Gıda ambalaj materyali olarak kullanılan sentetik nanokompozit materyaller mevcuttur ve yakın bir gelecekte biyobazlı nanokompozit gıda ambalaj malzemelerinin de piyasadaki payının artması beklenmektedir. Ek olarak, nanokompozitlerin gıda ile temas eden ambalaj malzemesi olarak kullanımında bazı riskler vardır. Ancak nanokompozitler için optimum koşulların belirlenmesi ve uygun migrasyon çalışmalarının yapılması gerekmektedir.

KAYNAKLAR

- Ahmed, J., Hiremath, N., Jacob, H. (2017a). Antimicrobial efficacies of essential oils/nanoparticles incorporated polylactide films against *L. monocytogenes* and *S. typhimurium* on contaminated cheese. *Int J Food Prop*, 20(1):53-67.
- Ahmed, J., Mulla, M., Arfat, Y.A., Thai, L.A. (2017b). Mechanical, thermal, structural and barrier properties of crab Shell chitosan/graphene oxide composite films. *Food Hydrocoll*, 71:141-148.
- Alboofetileh, M., Rezaei, M., Hosseini, H., Abdollahi, M. (2016). Efficacy of activated alginate-based nanocomposite films to control *Listeria monocytogenes* and spoilage flora in rainbow trout slice. *J Food Sci Technol*, 53(1):521-530.
- Alexandre, M., Dubois, P. (2000). Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials. *Materials Science and Engineering Reports*, 28(1-2):1-63.
- Alger, H., Momcilovic, D., Carlander, D., Duncan, T.V. (2014). Methods to evaluate uptake of engineered nanomaterials by the alimentary tract. *Compr Rev Food Sci F*, 13(4):705-29.
- Attaran, S.A., Hassan, A., Wahit, M.U. (2015). Materials for food packaging applications based on bio-based polymer nanocomposites: A review. *J Thermoplast Compo*, 30(2):143-173.
- Auras, R.A., Singh, P.A., Singh, J.J. (2005). Evaluation of oriented poly(lactide) polymers vs. existing PET and oriented PS for fresh food service containers. *Packag Technol Sci*, 18:207-216.
- Averous, L., Boquillon, N. (2004). Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. *Carbohydr Polym*, 56(2):111-122.
- Ben-Sasson, M., Zodrow, K.R., Genggeng, Q., Kang, Y., Giannelis, E.P., Elimelech, M. (2013). Surface Functionalization of Thin-Film Composite Membranes with Copper Nanoparticles for Antimicrobial Surface Properties. *Environ Sci Technol*, 48 (1):384-393.
- Benucci, I., Liburdi, K., Cacciotti, I., Lombardelli, C., Zappino, M., Nanni, F., Estia, M. (2018). Chitosan/clay nanocomposite films as supports for enzyme immobilization: An innovative green approach for winemaking applications. *Food Hydrocoll*, 74:124-131.
- Bi, L., Yang, L., Narsimhan, G., Bhunia, A.K., Yao, Y. (2011). Designing carbohydrate nanoparticles for prolonged efficacy of antimicrobial peptide. *J Control Release*, 150:150-156.
- Borm, P.J.A., Robbins, D., Haubold, S., Kuhlbusch, T., Fissan, H., Donaldson, K., Schins, R., Stone, V., Kreyling, V., Lademann, J., Krutmann, J., Warheit, D., Oberdorster E. (2006). The potential risks of nanomaterials: a review carried out for ECETOC. *Part Fibre Toxicol*, 3:11.
- Brown, H., Williams, J. (2003). Packaged product quality and shelf life. In: Food packaging technology, Coles, R., McDowell, D., Kirwan, M.J. (eds.), Blackwell/CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 65-94.
- Caseli, L., Santos, D.S., Foschini, M., Gonçalves, D., Oliveira, O.N. (2007). Control of catalytic activity of glucose oxidase in layer-by-layer films of chitosan and glucose oxidase. *Mater Sci Eng*, C27:1108-1110.
- Chandrasekaran, G., Han, H.K., Kim, G.J., Shin, H.J. (2011). Antimicrobial activity of delaminated aminopropyl functionalized magnesium phyllosilicates. *Appl Clay Sci*, 53:729-36
- Chang, P.R., Jian, R., Yu, J., Ma, X. (2010). Fabrication and characterisation of chitosan nanoparticles/plasticised-starch composites. *Food Chem*, 120:736-740
- Dallas, P., Sharma, V.K., Zboril, R. (2011). Silver polymeric nanocomposites as advanced antimicrobial agents: classification, synthetic paths, applications, and perspectives. *Adv Colloid Interfac*, 166:119-135.
- Dasan, Y.K., Bhat, A.H., Ahmad, F. (2017). Polymer blend of PLA/PHBV based bionanocomposites reinforced with nanocrystalline cellulose for potential application as packaging material. *Carbohydr Polym*, 157:1323-1332.

- Dong, C., Song, D., Cairney, J., Maddan, O.L., He, G., Deng, Y. (2011). Antibacterial study of Mg(OH)₂ nanoplatelets. *Mater Res Bull*, 46:576-582.
- Echegoyen Y, Nerín C. 2013. Nanoparticle release from nano-silver antimicrobial food containers. *Food Chem Toxicol*, 62:16-22.
- Elen, K., Murariu, M., Peeters, R., Dubois, P., Mullens, J., Hardy, A., Van Bael, M.K. (2012). Towards high-performance biopackaging: barrier and mechanical properties of dual-action polycaprolactone/zinc oxide nanocomposites. *Polym for Advan Technol*, 23(10):1422-1428.
- Elsaesser, A., Howard, C.V. 2012. Toxicology of nanoparticles. *Adv Drug Deliv Rev*, 64(2):129-137.
- European Commission, 2009. Commission Regulation (EC) No 450/2009 of 29 May 2009 on active and intelligent materials and articles intended to come into contact with food. Off. J. Eur. Union L135, 3-11.
- European Commission, 2016. Commission Regulation (EU) No 2016/1416 of 24 August 2016 on plastic materials and articles intended to come into contact with food. Off. J. Eur. Union L328, 20-29.
- Fernandez, A., Cava, D., Ocio, M.J., Lagaron, J.M. (2008). Perspectives for biocatalysts in food packaging. *Trends Food Sci Tech*, 19(4):198-206.
- Gao, W., Dong, H., Hou, H., Zhang, H. (2012). Effects of clays with various hydrophilicities on properties of starch–clay nanocomposites by film blowing. *Carbohydr Polym*, 88:321-328.
- Gontard, N., Peyron, S., Lagaron, J.M., Echegoyen, Y., Guillaume, C. (2017). Nanotechnologies for Active and Intelligent Food Packaging: Opportunities and Risks. In: Nanotechnology in Agriculture and Food Science, Axelos, M.A.V., de Voorde, M.V. (eds.), Wiley-VCH, India, pp. 177-197.
- Grigoriadi, K., Giannakas, A., Ladavos, A.K., Barkoula, N.M. (2015). Interplay between processing and performance in chitosan-based clay nanocomposite films. *Polym Bull*, 72(5):1145-1161.
- Gutierrez, T.J., Ponce, A.G., Alvarez, V.A. (2017). Nano-clays from natural and modified montmorillonite with and without added blueberry extract for active and intelligent food nanopackaging materials. *Mater Chem Phys*, 194:283-292.
- Hassan-Nejad, M., Ganster, J., Bohn, A., Pinnow, M., Volkert, B. (2009). Bio-based nanocomposites of cellulose acetate and nano-clay with superior mechanical properties. *Macromol Symp*, 280:123-129.
- He, Y., Kong, W., Wang, W., Liu, T., Liu, Y., Gong, Q., Gao, J. (2012). Modified natural halloysite/potato starch composite films. *Carbohydr Polym*, 87:2706-2711.
- Hernandez-Vargas, J., Gonzalez-Campos, J.B., Lara-Romero, J., Prokhorov, E., Luna-Barcenas, G., Avina, J.A., Gonzalez-Hernandez, J. (2013). Chitosan/MWCNTs-decorated with silver nanoparticle composites: Dielectric and antibacterial characterization. *J Appl Polym Sci*, 131(9):40214(1-13).
- Hubbe, M.A., Ferrer, A., Tyagi, P., Yin, Y.Y., Salas, C., Pal, L., Rojas, O.J. (2017). Nanocellulose in Thin Films, Coatings, and Plies for Packaging Applications: A Review. *Bioresources*, 12(1):2143-2233.
- Kakroodi, A.R., Kazemi, Y., Nofar, M., Park, C.B. (2017). Tailoring poly(lactic acid) for packaging applications via the production of fully bio-based in situ microfibrillar composite films. *Chem Eng J*, 308:772-782.
- Kumar, A.P., Depan, D., Tomer, N.S., Singh, R. (2009). P. Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization: trends and future perspectives. *Prog Polym Sci*, 34:479-515.
- Kumar, P., Sandeep, K.P., Alavi, S., Truong, V.D., Gorga, R.E. (2010). Effect of type and content of modified montmorillonite on the structure and properties of bio-nanocomposite films based on soy protein isolate and montmorillonite. *J Food Sci*, 75(5):N46-56.
- Lin, N., Yu, J., Chang, P.R., Li, J., Huang, J. (2011). Poly(butylene succinate)-based biocomposites filled with polysaccharide

- nanocrystals: Structure and properties. *Polym Composite*, 32(3):472-482.
- Lopez-Cordoba, A., Medina-Jaramillo, C., Pinos-Hernandez, D., Goyanes, S. (2017). Cassava starch films containing rosemary nanoparticles produced by solvent displacement method. *Food Hydrocoll*, 71:26-34.
- Mao, X., Nguyen, T.H.D., Lin, M., Mustapha A. (2016). Engineered Nanoparticles as Potential Food Contaminants and Their Toxicity to Caco-2 Cells. *J Food Sci*, 81(8):T2107-T2113.
- Mihindukulasuriya, S.D.F., Lim, L.T. (2013). Oxygen detection using UV-activated electrospun poly (ethylene oxide) fibers encapsulated with TiO₂ nanoparticles. *J Mater Sci*, 48:5489-5498.
- Mihindukulasuriya, S.D.F., Lim, L.T. (2014). Nanotechnology development in food packaging: A review. *Trends Food Sci Tech*, 40(2):149-167.
- Mittal, V. (2011). Bio-nanocomposites: future high value materials. In: *Nanocomposites with biodegradable polymers. Synthesis, properties and future perspectives*, Mittal, V. (ed.), Oxford University Press, Oxford/UK, pp. 17-46.
- Müller, P., Kapin, E, Fekete, E. (2014). Effects of preparation methods on the structure and mechanical properties of wet conditioned starch/montmorillonite nanocomposite films. *Carbohydr Polym*, 113:569-576.
- Paul, M.A., Alexandre, M., Degee, P., Henrist, C., Rulmont, A. and Dubois, P. (2003). New nanocomposite materials based on plasticized poly(L-lactide) and organo-modified montmorillonites: thermal and morphological study. *Polymer*, 44:443-50.
- Plackett, D.V., Holm, V.K., Johansen, P., Plackett, D.V., Holm, V.K., Johansen, P., Ndoni, S., Nielsen, V., Sipilainen-Malm, T., Södergård, A., Verstichel, S. (2006). Characterization of L-poly lactide and L-poly lactide-polycaprolactone co-polymer films for use in cheese packaging applications. *Packag Technol Sci*, 19:1-24.
- Pranger, L., Tannenbaum, R. (2008). Biobased nanocomposites prepared by in situ polymerization of furfuryl alcohol with cellulose whiskers and montmorillonite clay. *Macromol*, 41:8682-8687.
- Qhobosheane, M., Santra, S., Zhang, P., & Tan, W. H. (2001). Biochemically functionalized silica nanoparticles. *Analyst*, 126(8):1274-1278.
- Qin, Y., Zhang, S., Yu, J., Yang, J., Xiong, Y., Sun, Q. (2016). Effects of chitin nano-whiskers on the antibacterial and physicochemical properties of maize starch films. *Carbohydr Polym*, 147:372-378.
- Ramirez, O., Bonardd, S., Saldías, C., Radic, D., Leiva, A. (2017). Biobased Chitosan Nanocomposite Films Containing Gold Nanoparticles: Obtainment, Characterization, and Catalytic Activity Assessment. *ACS Appl Mater Inter*, 9(19): 16561-16570.
- Raquez, J.M., Nabar, Y., Narayan, R., Dubois, P. (2011). Preparation and characterization of maleated thermoplastic starch-based nanocomposites. *J Appl Polym Sci*, 122:639-647.
- Ray, S.S., Bousmina, M. (2005). Poly(butylene succinate-co-adipate)/montmorillonite nanocomposites: effect of organic modifier miscibility on structure, properties, and viscoelasticity. *Polymer*, 46(26):12430-12439.
- Reesha, K.V., Panda, S.K., Bindu, J., Varghese, T.O. (2015). Development and characterization of an LDPE/chitosan composite antimicrobial film for chilled fish storage. *Int J Biol Macromol*, 79:934-942.
- Ren, G.L., Xu, X.H., Liu, Q., Cheng, J., Yuan, X.Y., Wu, L.L., Wan, Y. (2006). Electrospun poly(vinyl alcohol)/glucose oxidase biocomposite membranes for biosensor applications. *React Funct Polym*, 66(12):1559-1564.
- Rhim, J.W. (2011). Effect of clay contents on mechanical and water vapor barrier properties of agar-based nanocomposite films. *Carbohydr Polym*, 86:691-9.
- Rhim, J.W., Lee, S.B., Hong, S.I. (2011). Preparation and characterization of agar/clay nanocomposite films: the effect of clay type. *J Food Sci*, 76(3):N40-48.
- Rhim, J.W., Ng, P.K.W. (2007). Natural biopolymer-based nanocomposite films for packaging applications. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 47(4):411-433.

- Romero-Bastida, C.A., Tapia-Blácido, D.R., Méndez-Montealvo, G., Bello-Pérez, L.A., Velazquez, G., Alvarez-Ramirez, J. (2016). Effect of amylose content and nanoclay incorporation order in physicochemical properties of starch/montmorillonite composites. *Carbohydr Polym*, 152:351-360.
- Silvestre, C., Cimmino, S. (2011). Food packaging based on polymer nanomaterials. *Prog Polym Sci*, 36:1766-1782.
- Sinha Ray, S., Yamada, K., Okamoto, M., Ueda, K. (2003). Biodegradable polylactide/montmorillonite nanocomposites. *J Nanosci. Nanotechnol*, 3:503-510.
- Sorrentino, A., Gorrasi, G., Vittoria, V. (2007). Potential perspectives of bionanocomposites for food packaging applications. *Trends Food Sci Tech*, 18(2):84-95.
- Sothornvit, R., Hong, S.I., An, D.J., Rhim, J.W. (2010). Effect of clay content on the physical and antimicrobial properties of whey protein isolate/organo-clay composite films. *LWT- Food Sci Technol*, 43:279-284.
- Sun, J., Yendluri, R., Liu, K., Guo, Y., Lvov, Y., Yan, X. (2017). Enzyme-immobilized clay nanotube–chitosan membranes with sustainable biocatalytic activities. *Ply Chem Chem Phys*, 19:562-567.
- Swain, S.K., Priyadarshini, P.P., Patra, S.K. (2012). Soy Protein/Clay Bionanocomposites as Ideal Packaging Materials. *Polym Plast Technol Eng*, 51(12): 1282-1287.
- Tang, X.G., Kumar, P., Alavi, S., Sandeep, K.P. (2012). Recent advances in biopolymers and biopolymer-based nanocomposites for foodpackaging materials. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 52:426-442.
- Tulsyan, G., Richter, C., Diaz, C.A. (2017). Oxygen Scavengers Based on Titanium Oxide Nanotubes for Packaging Applications. *Packag Technol Sci*, 30(6):251-256.
- Unalan, İ.U., Cerri, G., Marcuzzo, E., Cozzolino, C.A., Farris, S. (2014). Nanocomposite films and coatings using inorganic nanobuilding blocks (NBB): current applications and future opportunities in the food packaging sector. *RCS Adv*, 4:29393-29428.
- Weir, A., Westerhoff, P., Fabricius, L., Hristovski, K., von Goetz N. 2012. Titanium dioxide nanoparticles in food and personal care products. *Environ Sci Technol*, 46(4):2242-50.
- 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. *J Photoch Photobio A*, 162:253-259.
- Youssef, A.M. Abdel-Aziz, M.S., El-Sayed, S.M. (2014). Chitosan nanocomposite films based on Ag-NP and Au-NP biosynthesis by *Bacillus Subtilis* as packaging materials. *Int J Biol Macromol*, 69:185-191.
- Youssef, A.M. Abou-Yousef, H., El-Sayed, S.M., Kamel, S. (2015). Mechanical and antibacterial properties of novel high performance chitosan/nanocomposite films. *Int J Biol Macromol*, 46:25-32.
- Zamudio-Flores, P.B., Torres A.V., Salgado-Delgado R., Bello-Pérez L.A. (2010). Influence of the oxidation and acetylation of banana starch on the mechanical and water barrier properties of modified starch and modified starch/chitosan blend films. *J Appl Polym Sci*, 115:991-998.
- Zheng, J.P., Li, P., Ma, Y.L., Yao, K.D. (2002). Gelatin/montmorillonite hybrid nanocomposites. I. Preparation and Properties. *J Appl Polym Sci*, 86:1189-1194.