

UNIVERSITÀ  
DEGLI STUDI  
DI PADOVA

**DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE  
CORSO DI LAUREA IN CHIMICA INDUSTRIALE**

**Innovazioni in ambito ambientale:  
l'imballaggio alimentare**

**Referente:** *Prof. Fernando Formaggio*

*Riccardo Pompei*  
*n° matricola: 1155037*

*Anno Accademico 2022/2023*

## ***INDICE***

***1.INTRODUZIONE 4***

***2.IMBALLAGGI ALIMENTARI A BASE DI AMIDO 9***

***2.1 Amido per sostituire le plastiche 9***

***2.2 Imballaggi a base di amido, gelatina e poli-lisina 11***

***2.3 Imballaggi a base di amido di manioca e antociani 13***

***2.4 Imballaggi a base di residui di amido di manioca 14***

***2.5 Imballaggi a base di fecola di maranta (Arrowroots), cera di carnauba, cellulosa e oli essenziali 15***

***2.6 Film commestibili luminescenti a base di amido 16***

***2.7 Film di amido con antiossidanti, reticolazione e rinforzo 17***

***CONCLUSIONI 19***

***BIBLIOGRAFIA 20***

## **RIASSUNTO**

Diverse sono state le problematiche ambientali relative a questo secolo: la costante crescita demografica e quindi dei beni di consumo ha implicato l'aumento di materiali da imballaggio che proteggano, conservino e permettano il trasporto in tutto il mondo di ogni tipo di bene. In ambito alimentare, in particolare, la costante richiesta di cibo è andata incontro ad una crescita rilevante della produzione di imballaggi alimentari, con potenziali ripercussioni negative sull'ambiente qualora tali materiali non vengano riciclati correttamente. Negli ultimi anni si stanno investendo tempo e fondi per poter superare questo inconveniente tramite l'utilizzo di composti più *green*, cercando di mantenere lo standard di qualità che prima veniva ampiamente coperto dai polimeri derivati dal petrolio. In questo elaborato si sono analizzati alcuni dei nuovi metodi per l'imballaggio alimentare che sfruttano sostanze riciclabili a basso impatto ambientale per sostituire i comuni imballaggi a base di petrolio. In particolare, vengono valutati parametri che possono essere presi come spunto per arrivare ad una completa sostituzione dei classici prodotti classificati come inquinanti. Sono state anche analizzate tecniche in grado di modificare questi nuovi materiali *green* per poter attuare un controllo sull'alimento e allo stesso tempo permettere al consumatore di avere una visione più critica degli alimenti e della loro origine.

## **1. INTRODUZIONE**

### **1.1 Gli imballaggi**

L'imballaggio è un'industria globale da un miliardo di persone e svolge un ruolo significativo per gli articoli essenziali per i beni di consumo che vanno dai prodotti chimici di base ai prodotti per la cura della casa e della persona, dalle bevande agli alimenti, ai dispositivi medici e molto altro. Ad oggi, le applicazioni della plastica nei settori dell'imballaggio alimentare sono aumentate rapidamente grazie ai loro vantaggi di essere commercialmente a basso costo e possedere caratteristiche congrue con le richieste di questo settore. L'uso della plastica come materiale di base nel sistema di imballaggio risentiva dei limiti dei materiali stessi, come le sostanze chimiche dannose ed i rifiuti che l'imballaggio lascia dietro di sé. L'ampio utilizzo di imballaggi in plastica ha causato seri problemi di smaltimento dei rifiuti di plastica, che, a loro volta, creano un enorme inquinamento ambientale. Nel 2018, il World Wildlife Fund ha anche riferito che Cina, Indonesia, Malesia, Filippine, Thailandia e Vietnam hanno contribuito per circa il 60% degli 8 milioni di tonnellate stimate di plastica che entrano ogni anno negli oceani del mondo. Questa minaccia per l'ambiente è fondamentalmente dovuta ad emissioni altamente tossiche, problemi di gestione del compostaggio e alterazione del ciclo dell'anidride carbonica [Ezeoha & Ezenwanne; 2013]. Inoltre, la plastica da imballaggio smaltita in molti paesi viene raramente riciclata a causa di problemi tecnici e vincoli socioeconomici. Ad esempio, in Cina, solo il 20% dei rifiuti di plastica viene riciclato rispetto a 1 milione di tonnellate di plastica generate. Inoltre, un'enorme percentuale dei materiali plastici utilizzati viene depositata nelle discariche o contribuisce a creare rifiuti ovunque, mettendo a dura prova l'equilibrio ambientale. Il modo alternativo per ridurre al minimo i rifiuti forniti dalla plastica è utilizzare composti naturali. Questi rifiuti rappresentano una parte sostanziale dei rifiuti solidi delle comunità urbane e ciò si può tradurre come un disagio ambientale in continua espansione. La sostituzione delle attuali plastiche con materiali biodegradabili rappresenta la più grande sfida in ambito ambientale che la comunità moderna deve affrontare per diminuire l'impatto che queste stanno avendo sul nostro ecosistema. Sebbene la sostituzione completa delle tradizionali plastiche a base di petrolio con plastiche biodegradabili non sia fattibile, almeno per il momento, l'applicazione di materiali biodegradabili per l'imballaggio alimentare sembra essere una soluzione pratica al problema odierno [Ataei; 2020]. Ispirati dalle crescenti preoccupazioni per la sicurezza ambientale e sanitaria, vari ricercatori hanno sviluppato imballaggi biodegradabili sicuri e affidabili. Pertanto, il materiale degli imballaggi

alimentari a base di polimeri biodegradabili ha ricevuto un notevole interesse dall'industria alimentare, grazie alle sue proprietà ecologiche. Questi materiali sostenibili sono, a volte, consumati con il prodotto o possono essere decomposti da microrganismi senza produrre emissioni ambientali pericolose [T. Bourtoom; 2019].

I biopolimeri utilizzati per imballaggi biodegradabili possono essere classificati in base all'origine dei biopolimeri e alla loro composizione (figura 1): polisaccaridi, proteine e lipidi sono stati utilizzati come materiale primario per la preparazione di materiali di imballaggio biodegradabili (figura 2) [SN Chowdhury; 2017]. Questi nuovi sistemi presentano proprietà fisiche, meccaniche, ottiche e di barriera paragonabili ai materiali di imballaggio di origine sintetica [G. Yuan; 2016]. Per migliorarne ulteriormente la funzionalità, essi sono arricchiti con ingredienti bioattivi, come ad esempio antimicrobici, antiossidanti, vitamine e flavonoidi.

### Biomaterials for Biodegradable Films and Coatings



Figura 1 Classificazione dei biomateriali utilizzati per lo sviluppo di film e rivestimenti commestibili.

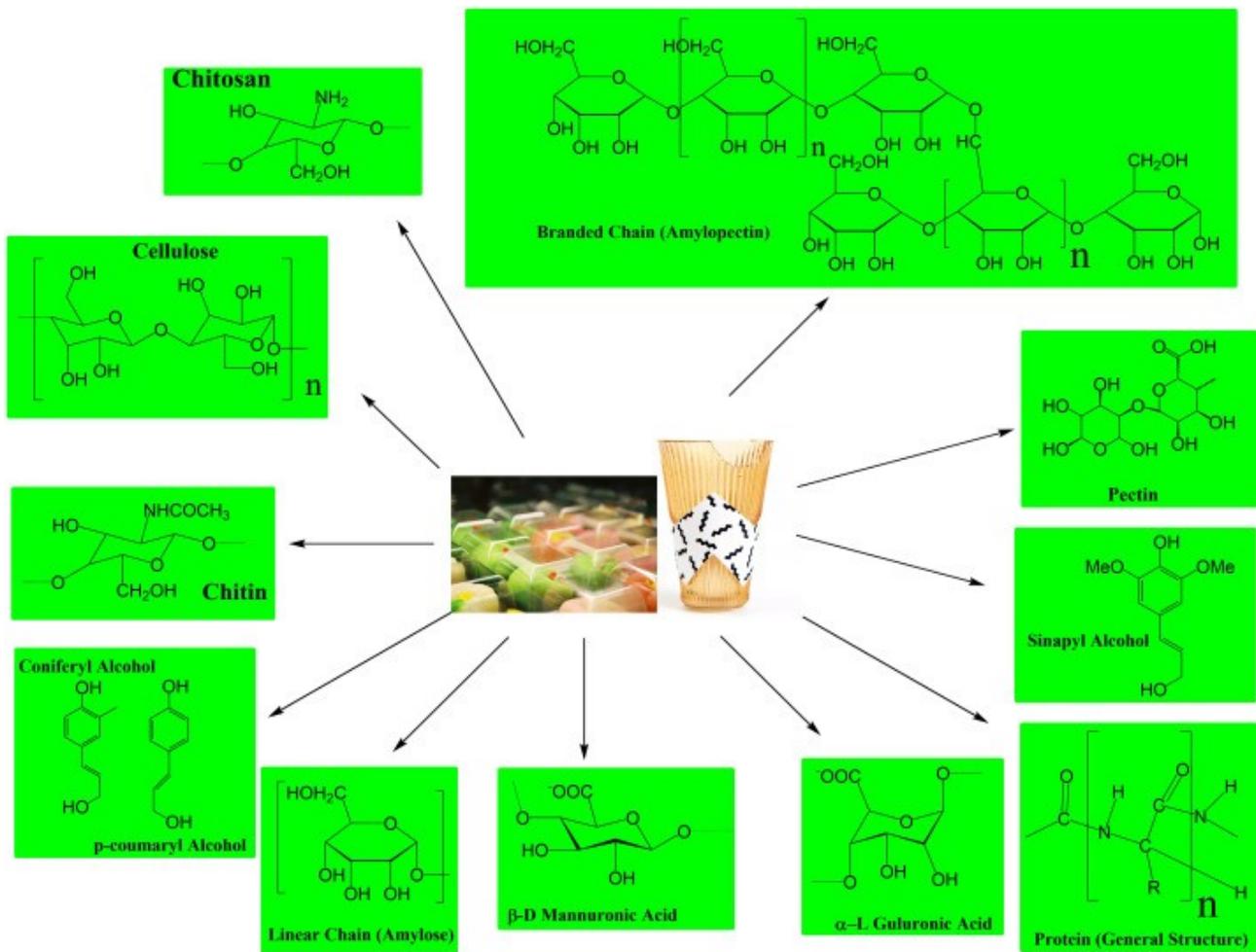
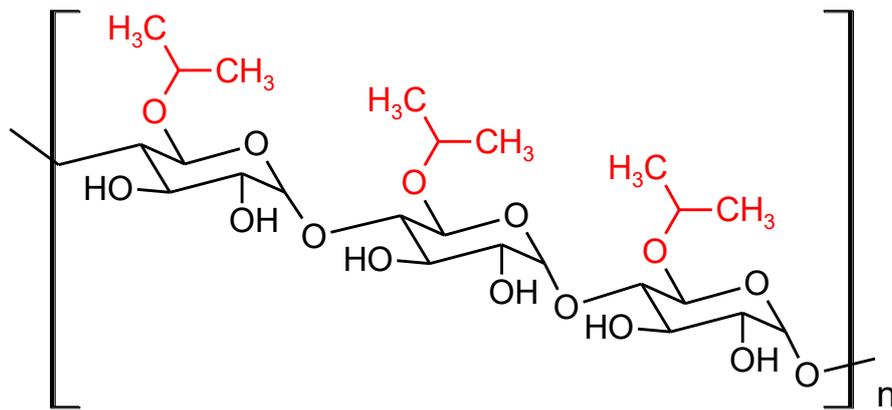


Figura 2 Struttura chimica di diversi biopolimeri coinvolti nello sviluppo di imballaggi biodegradabili.

## 1.2 Materiali biodegradabili per imballaggi alimentari

### Polisaccaridi

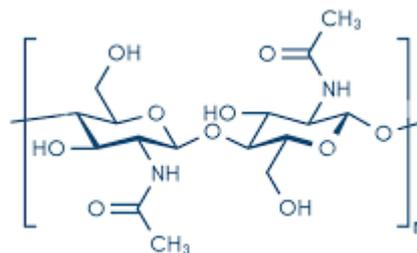
L'**amido** e i suoi derivati, come l'amilosio e l'amido idrossipropilato (figura 3) d'alto contenuto di amilosio, sono stati segnalati come materiale da imballaggio economico e con eccellente capacità di filmogeno ed elevata solubilità in acqua [B. Hassan; 2018]. Uno studio su questa materia prima ha constatato che i film con contenuti di amilosio più elevati hanno mostrato una maggiore resistenza alla permeabilità al vapore acqueo, ridotta bagnabilità e assorbimento d'acqua. Tuttavia, il tipo di amido non ha mostrato alcun effetto sulle proprietà meccaniche dei film a umidità relativa costante (53%) e le caratteristiche di bagnabilità hanno ridotto la resistenza meccanica dei film [B. Saberi ; 2018].



**Figura 3. Struttura molecolare dell'amido idrossipropilato.**

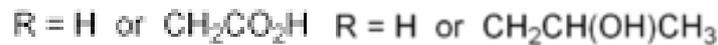
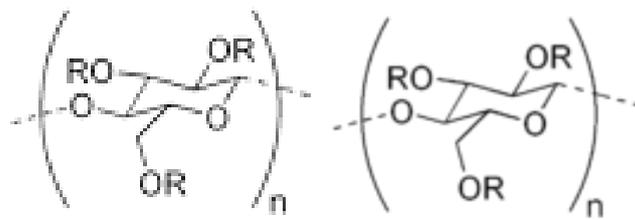
**La chitina** (figura 4) è un biopolimero naturale abbondantemente presente nell'esoscheletro di crostacei, pareti cellulari di funghi e altri composti biologici simili.

La chitina è un polimero composto da monomeri di  $\beta$ -(1-4)-2-acetammido-D-glucosio. La sua struttura, simile alla cellulosa, è caratterizzata dall'aver un gruppo acetammidico in posizione 2 di ogni monomero [C. Hui; 2019]. Il chitosano viene ottenuto per deacetilazione parziale o completa della chitina. Sia il chitosano che la chitina sono polimeri biodegradabili dotati di eccellente capacità filmogena e attività antimicrobica [G. Yuan ; 2016]. Come altri polisaccaridi, i film e i rivestimenti di chitosano riflettono scarse proprietà di barriera all'acqua; possiedono comunque una buona resistenza meccanica e barriera all'  $O_2$  e  $CO_2$ .



**Figura 4. Struttura molecolare della chitina**

**La cellulosa e i suoi derivati** come la carbossimetilcellulosa (CMC), l'idrossipropil cellulosa (HPC) (figura 5), la cellulosa\_batterica (BC) possiedono buone proprietà filmogene. Ne risultano film biodegradabili, atossici e trasparenti con eccellenti proprietà meccaniche, termiche e di barriera per ossigeno e prodotti oleosi [BF Achachlouei; 2018]. Il suo uso in combinazione con altri biopolimeri, come il chitosano e le proteine, fa migliorare le proprietà di barriera ai gas. Tuttavia, la scarsa solubilità e l'indigeribilità della cellulosa sono ancora problematiche nella commercializzazione di film e rivestimenti commestibili di cellulosa [Amin, U; 2021].



*Figura 5. Strutture molecolari di carbossimetil cellulosa (sinistra) e idrossipropil cellulosa (destra)*

## Proteine

I film di **proteine** del siero di latte forniscono un'ottima resistenza meccanica e proprietà di barriera ai gas a bassa umidità relativa, ma si indeboliscono con un aumento di questa [B. Hassan; 2018]. Inoltre, i rivestimenti contenenti proteine del siero di latte presentano anche eccellenti proprietà di barriera all'aroma e ai lipidi. Questi rivestimenti sono considerati economici, affidabili e rinnovabili e hanno un mercato potenziale per i rivestimenti di diversi prodotti alimentari (ad esempio fette di prosciutto) [B. Hassan; 2018].

La **gelatina** è una proteina denaturata ottenuta per parziale idrolisi termica del collagene. Film e rivestimenti a base di gelatina possiedono una scarsa barriera all'umidità a causa della loro natura idrofila.

Tra i vari e interessanti rivestimenti sopra citati, in questo elaborato di tesi mi sono focalizzato sulle applicazioni dell'amido.

## **2. IMBALLAGGI ALIMENTARI A BASE DI AMIDO**

### **2.1 Amido per sostituire le plastiche**

Sulla base delle problematiche ambientali alimentate nel corso degli anni dall'aumento dei beni di fabbisogno primari come il cibo, si è visto negli ultimi tempi una veloce richiesta dell'utilizzo di prodotti a basso impatto ambientale. Infatti, materiali polimerici di sintesi si classificano come inquinanti di alto livello, se non vengono riciclati o smaltiti correttamente. La sostituzione della plastica per l'imballaggio alimentare rientra in questa richiesta poiché negli ultimi decenni si è assistito ad un tasso di crescita annuale del 5% nel consumo di quest'ultima [Sadeghizadeh-Yazdi; 2019]. Attualmente la plastica risulta essere il materiale più utilizzato al mondo per il

confezionamento di cibi. Questo processo di confezionamento è essenziale poiché impedisce agli alimenti di essere infettati da microbi, prolungandone così la durata; la vera durata di conservazione del prodotto è regolata non solo dal controllo microbiologico ma anche dal controllo chimico-fisico dei prodotti. L' imballaggio alimentare è una branca essenziale nel settore dell' industria alimentare. Oggi esso è alla ricerca di imballaggi biodegradabili leggeri per ridurre se non eliminare l' utilizzo dei materiali e di conseguenza ridurre rifiuti e costi di trasporto [Helen Onyeaka; 2022]. Il processo di biodegradazione tutt' ora utilizzato è ingegnerizzato dall' attività di microrganismi presenti nell' ambiente. Durante questo processo questi microrganismi consumano la plastica reimmettendo nell' ambiente anidride carbonica, acqua e biomassa così da chiudere il ciclo del processo biologico [EPI Environmental Products Inc Vancouver Canada; 2014]. Tuttavia, ci sono alcune limitazioni in questo processo, in primis la durata. Infatti, enormi quantità di plastica ci metterebbero secoli prima di essere completamente rimossi, anche perché alcuni tipi non sono riciclabili. Va poi ricordata la contaminazione di creature marine e terrestri durante la foto decomposizione (meccanismo nel quale si vanno a generare molecole organiche a catena corta che possono essere usate sia come fonte di energia per batteri acquatici ma anche come inquinanti che si depositano negli organismi acquatici) . Inoltre, numerosi studi hanno evidenziato come la plastica causi lesioni o morte alla vita marina interrompendo così l' ecosistema e portando in alcuni casi anche ad un fenomeno di estinzione di specie [Helen Onyeaka; 2022].

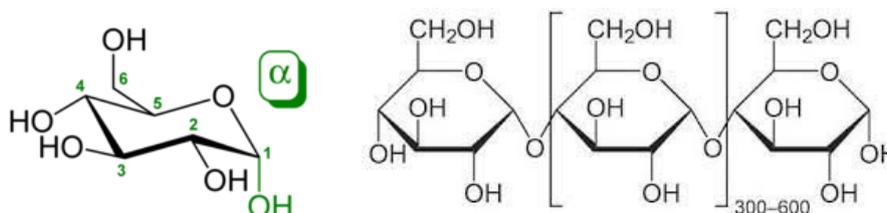
Per risolvere il problema del degrado prolungato causato dalla plastica sono in corso studi per l' impiego di materiali facilmente biodegradabili da utilizzare come materiali da imballaggio per l' industria alimentare. Tra tutti i biopolimeri, i film a base di amido stanno riscuotendo un enorme successo poiché si distinguono per la l' abbondanza di materia prima (amido) e per il loro basso costo [Jiménez; 2012]. L' uso di film a base di amido nei prodotti alimentari è supportato dalle loro proprietà intrinseche, che includono biodegradabilità, commestibilità ed abbondanza, per non parlare della loro capacità in termini di conservazione ambientale. Questo perché una volta depositati essi si degradano in maniera autonoma creando un nuovo prodotto agricolo [Xu Y.X.; 2005]. L' amido è pertanto un ottimo materiale biodegradabile per l' imballaggio alimentare, ottenibile facilmente da grano, mais, riso, patate e legumi [Kolybaba M.; 2006]. Esso è un polimero ad elevato peso molecolare, costituito da unità di glucosio collegate tra loro tramite un legame  $\alpha$ -glicosidico (figura 6). Inoltre, vi è la copresenza di una componente a struttura ramificata, l' amilopectina, ed un' altra lineare, l' amilosio, le cui concentrazioni variano a seconda dell' origine dell' amido (figura 7).

È ampiamente considerato un sostituto sostenibile della plastica per gli imballaggi alimentari. Inoltre, vari alimenti, come frutta, verdura, spuntini e prodotti secchi, possono essere confezionati utilizzando

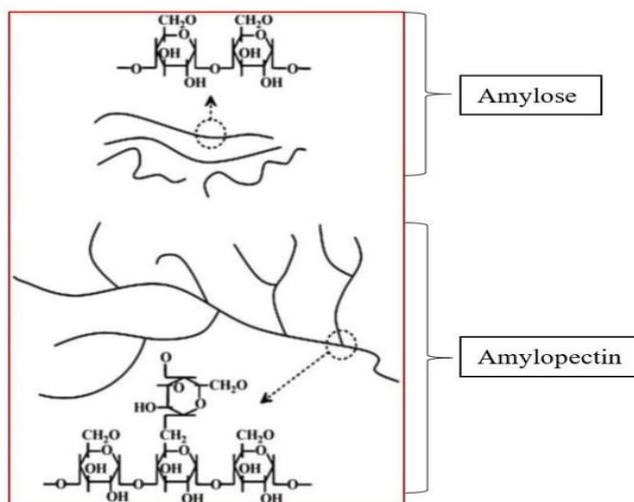
l'amido come pellicola biodegradabile. I tre modi in cui l'amido può essere utilizzato nella produzione di film biodegradabili sono i seguenti:

- i) aggiunta di piccole quantità ad altre plastiche, per migliorare la biodegradabilità dei tradizionali materiali a base di amido;
- ii) preparazione di compositi di amido il cui contenuto di amido costituisca più della metà della massa;
- iii) estrusione di miscele di amido granulare in processi di preparazioni biodegradabili [Flieger, M.; 2003].

In questo elaborato verranno esposte nuove tecniche di utilizzo dell'amido per il food packaging industriale, valutando la possibilità di una lenta e inesorabile transizione verso un'industria più ecosostenibile. Qui di seguito sono riportate alcune delle ricerche fatte negli ultimi 5 anni di metodi e/o lavorazioni di film a base di amido.



**Figura 6. Strutture molecolari dell'anomero  $\alpha$  del D-glucosio (a sinistra) e di una catena lineare di amido (amilosio).**



**Figura 7. Strutture di amilosio (sopra) e amilopectina (sotto)**

## 2.2 Imballaggi a base di amido, gelatina e poli-lisina

Si sono sviluppati film commestibili di amido/gelatina (con aggiunta di glicerolo come plastificante) nei quali è stata incorporata l' $\epsilon$ -polilisina ( $\epsilon$ -PL) per la creazione di un film edibile antimicrobico da

potersi applicare direttamente sulla superficie dell'alimento.  $\epsilon$ -PL che ha la capacità di legarsi alle membrane cellulari microbiche, cariche negativamente, attraverso l'attrazione elettrostatica con le catene laterali di Lys, cariche positivamente. La conseguente disgregazione della struttura della membrana batterica provoca la morte cellulare [Ye; 2013].

Inoltre,  $\epsilon$ -PL decompone liberando lisina, che è un amminoacido proteico e per di più uno di quelli essenziali [Yuan; 2019]. I film di amido/gelatina (S/G) sono stati preparati con la tecnica di estrusione soffiata, ad una temperatura relativamente bassa (120 °C) per evitare che l' $\epsilon$ -PL si potesse degradare [Cheng Yue; 2020]. Il soffiaggio temperatura al di sotto di 120 °C consente di ottenere film S/G stabili e con un procedimento in continuo (Fig. 8). Queste temperature sono considerevolmente inferiori alla tipica temperatura di processo di estrusione per altri film di biopolimeri. Pertanto, la miscela S/G potrebbe essere un substrato promettente per la produzione di imballaggi antimicrobici commestibili caricati con  $\epsilon$ -PL [Cheng Yue; 2022].



**Figura 8. Processo in continuo di formazione di film stabili S/G.**

È stato osservato mediante analisi reologica che la soffiatura del film S/G in assenza di  $\epsilon$ -PL è impraticabile per l'elevata viscosità del composto [Xie; 2012]. Infatti, l' $\epsilon$ -PL agisce da plastificante andando a instaurare dei legami idrogeno tra i gruppi amminici di  $\epsilon$ -PL e le molecole di amido permettendo così l'estrusione. La natura idrofila di  $\epsilon$ -PL potrebbe aver interrotto le interazioni tra le catene polimeriche di amido e gelatina, indebolendo così gli intrecci intramolecolari e intermolecolari [Cheng Yue; 2022]. Essendo un piccolo polimero idrofilo, è concepibile che  $\epsilon$ -PL possa essere facilmente sparpagliato nelle matrici di amido/gelatina. Ciò ha creato le condizioni per l'instaurarsi

di nuove interazioni intermolecolari tra  $\epsilon$ -PL ed i componenti di base (amido e gelatina), lubrificando così le catene macromolecolari e migliorandone la mobilità [Zhang; 2015].

In base ai risultati visti tramite microscopia elettronica a scansione (SEM) si è visto che  $\epsilon$ -PL ha promosso la gelatinizzazione dell'amido producendo strutture più uniformi rispetto al film di S/G. Questo fenomeno potrebbe essere spiegato in parte dall'effetto di plastificazione di  $\epsilon$ -PL dovuto alla sua compatibilità con l'amido, che era coerente con i risultati dell'analisi reologica [Kowalczyk; 2020].

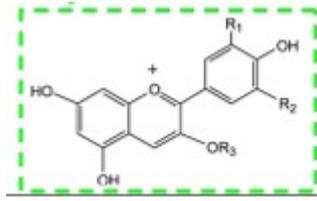
Un'ulteriore analisi sulla idrofilia superficiale, che è un parametro molto importante per determinare la qualità di un buon imballaggio alimentare, ha mostrato come l'aumento del contenuto di  $\epsilon$ -PL abbia portato a valori di WCA (angolo di contatto con l'acqua)  $>90^\circ$  il che si traduce in un buon comportamento idrofobico superficiale. È stato attribuito questo fenomeno alla ridotta disponibilità di gruppi funzionali liberi idrofili (ad es. gruppi amminici e idrossilici) sulla superficie delle pellicole [Liu Antoniou; 2015]. L'interazione di questa molecola ( $\epsilon$ -PL) con il film S/G ha promosso il riorientamento delle molecole riducendo l'esposizione di gruppi idrofili sulla superficie del film. Inoltre, la catena alifatica laterale della lisina,  $-(CH_2)_4-$ , contribuisce all'aumento dell'idrofobicità superficiale [Cheng Yue; 2022]. Considerando l'importante influenza dell'umidità sulla qualità degli alimenti e sulla crescita microbica, il WVP (proprietà di barriera al vapore acqueo) dei film è un indicatore importante delle proprietà dell'imballaggio alimentare, che è spesso influenzato dai componenti idrofobi e idrofili dei film e dalla densità delle loro strutture. I film idrofili hanno valori WVP più elevati e sono meno resistenti al vapore acqueo [Wang; 2014]. In assenza di  $\epsilon$ -PL il valore di WVP è molto alto. Al contrario, la presenza di  $\epsilon$ -PL riduce drasticamente questo parametro indicando come, in accordo con le precedenti analisi, l' $\epsilon$ -PL attenui tutti i comportamenti idrofili del film [Cheng Yue; 2022].

Anche l'attività antimicrobica migliora con l' $\epsilon$ -PL [Ye; 2013]. Per concludere, questi film S/G offrono una nuova strategia per preparare pellicole antimicrobiche commestibili nel campo dell'imballaggio alimentare.

### **2.3 Imballaggi a base di amido di manioca e antociani**

Uno studio interessante propone di preparare film di amido di manioca con aggiunta di composti fenolici (in particolare antociani (figura 9) da *Lycium Ruthenicum* (LRA, Goji nero). Questi posseggono numerose proprietà antiossidanti, fisiche e microbiche che, combinandosi con quelle dell'amido, consentono la preparazione di film ecosostenibili che fungono da rivestimento, e quindi

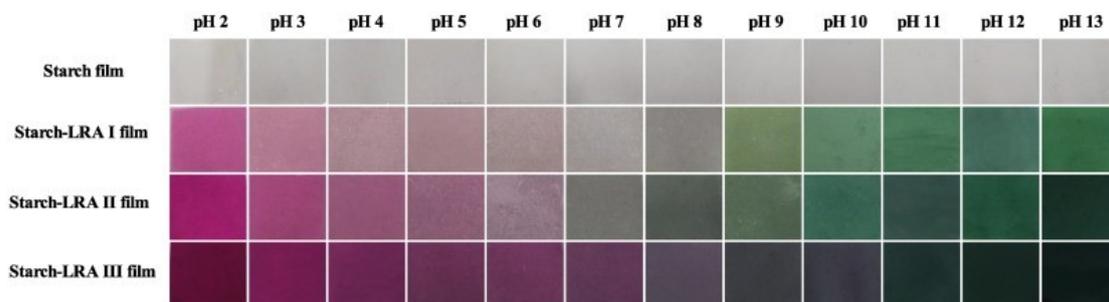
da protezione dell'alimento, ma anche da imballaggio attivo poiché la natura di questi composti prevede cambiamenti strutturali e variazioni di colore in diverse condizioni di pH. Dato che il processo di deterioramento degli alimenti è solitamente accompagnato da variazioni di pH, i film ricchi di antociani possono essere utilizzati come indicatori di pH intelligenti per monitorare la freschezza degli alimenti oltre che per prolungare la durata di conservazione degli alimenti [I. Choi; 2017] [X. Zhai; 2017].



**Figura 9. Struttura di base degli antociani.**

I film per imballaggio attivi e intelligenti sono stati sviluppati con successo incorporando diverse quantità di LRA nella matrice di amido. Grazie alla formazione di legami idrogeno intermolecolari tra gruppi idrossilici dell'amido e gli LRA, il contenuto di umidità e il WVP migliorano notevolmente a causa dell'impossibilità dei gruppi idrofili (-OH) dell'amido di interagire con le molecole di acqua esterne (in particolare film con elevato contenuto di antociani, circa 4% di LRA) [A. Ashrafi; 2018].

Si è pure riscontrato che la trasmissione di luce UV-visibile, che tende ad accelerare la degradazione delle molecole, è inibita dalla presenza di LRA. È stato riportato che i composti fenolici possiedono un buon potenziale di assorbimento dei raggi UV grazie ai loro numerosi anelli aromatici [A. Ashrafi, M; 2018] [X. Wang; 2019]. È stato anche studiato l'effetto colorimetrico degli LRA. Film con LRA hanno un notevole cambiamento di colore variando il pH da 2 a 13). I colori sono rosso/viola in soluzioni acide, verdi nelle soluzioni alcaline (figura 10) [L. Prietto; 2017].



**Figura 10. Cambi di colore dei film di amido-LRA dopo essere stati immersi in diverse soluzioni tampone (pH da 2 a 13) per 1 min. I film i-iii hanno contenuto di LRA rispettivamente 1, 2, 4%.**

I film di amido-LRA non solo possono essere utilizzati come film di imballaggio attivi per prolungare la durata di conservazione degli alimenti (ad es. oli vegetali), ma possono anche essere applicati come film di imballaggio intelligenti per monitorare la freschezza degli alimenti (ad es. carne di maiale, gamberetti e pesce) in tempo reale.

#### **2.4 Imballaggi a base di residui di amido di manioca**

Sono state sviluppate pellicole a base di residui di amido di manioca (amido gelatinizzato GS) per riutilizzarlo e ridurre così i costi di scarto. Per migliorare le proprietà finali dei campioni, si è valutata la sostituzione parziale e/o totale dell'amido nativo con il residuo GS [Luchese,CL; 2021]. Sono state valutate le caratteristiche generali per poterlo ritenere adatto ad un utilizzo nell'industria degli imballaggi alimentari.

Il GS, sottoprodotto della lavorazione dell'amido di manioca, ha consentito di ottenere strutture continue per lo sviluppo di successo del settore dell'imballaggio e dimostrato il suo alto potenziale di agire come sostituto delle materie prime amidacee. Si è osservato come l'utilizzo del GS non sia dannoso nella produzione di film, che ovviamente dovranno essere modificati da agenti esterni per poter essere utilizzati commercialmente come pellicole da imballaggio. Pertanto, l'utilizzo di sottoprodotti industriali per realizzare imballaggi a base di biopolimeri è una strategia sostenibile per ridurre i problemi ambientali e ridurre al minimo gli sprechi alimentari senza competere per le fonti alimentari [Luchese,CL; 2021].

Si è anche studiato l'effetto dell'idrolisi acida sulle proprietà termomeccaniche, sulla biodegradabilità e sul tasso di assorbimento d'acqua di film sottili a base di amido di manioca. Questo processo di idrolisi acida con HCl ha portato notevoli miglioramenti sull'amido di manioca, dall'aumento della cristallinità relativa dell'amido, dovuta all'idrolisi selettiva delle regioni amorfe da parte dell'acido, al miglioramento dell'orientazione dei cristalliti in una forma cristallina più stabile [Amaraweera,SM;2021]. Ciò ha portato ad un aumento della resistenza alla trazione e ad una diminuzione della rottura per allungamento, rendendo il film di amido meccanicamente più resistente, poiché l'aumento della cristallinità ha ridotto le zone amorfe presenti nel granulo di amido nativo [Zhang, 2019]. Anche l'assorbimento di acqua (problematica presente da anni negli studi condotti nell'utilizzo di amido) diminuisce con la cristallinità poiché le zone amorfe dell'amido sono più facilmente permeate dall'acqua. Pertanto, l'amido diventa più idrofobico [Amaraweera,SM; 2021].

Il tasso di biodegradabilità viene misurato attraverso la generazione di CO<sub>2</sub> in ambienti aerobici e la generazione di CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> in ambienti anaerobici [Janssen e Moscicki; 2009]. Dopo aver valutato la perdita di peso dei film preparati dopo 15 gg, si è riscontrato che l'aumento di cristallinità a seguito

dell'idrolisi fa diminuire la perdita di peso relativa. Infatti, l'acqua, il mezzo attraverso cui avviene la degradazione, diffonde meno nell'amido con maggior % di cristallinità [Amaraweera,SM; 2021]. Riassunto, l'amido di manioca idrolizzato con acido è un promettente composto green che può sostituire la plastica nell'imballaggio alimentare ( e non solo)

## **2.5 Imballaggi a base di fecola di maranta (Arrowroots), cera di carnauba, cellulosa e oli essenziali**

Sono state studiate le proprietà meccaniche, di barriera al vapore acqueo e le proprietà antimicotiche derivanti dall'inclusione di nano-emulsioni di cere di carnauba (CWN) in film a base di amido di Arrowroots (AA, radice delle frecce, figura 11), nano-cristalli di cellulosa (CNC) e oli essenziali di *Mentha spicata* e *Cymbopogon martini* (EO) per la produzione di un nuovo materiale funzionale da usare come imballaggio alimentare di prodotti con un alto tasso di deperibilità, come frutta fresca, pane e formaggi.



**Figura 11. Fecola di maranta**

Il parametro della solubilità all'acqua ha mostrato una diminuzione dovuta alla formazione di una rete tridimensionale dei CNC formatasi grazie all'instaurarsi di legami idrogeno tra la cellulosa e i gruppi idrofili dell'amido. La solubilità è risultata ancora più bassa grazie alla presenza degli EO che sono composti altamente idrofobici [de Oliveira F.; 2021]

Per quanto riguarda la proprietà di barriera al vapore acqueo (WVP) la presenza dei CNC hanno ridotto la mobilità delle molecole d'acqua con conseguente miglioramento del parametro; ci si aspettava la stessa cosa con l'incorporazione degli EO, ma dato che il WVP dipende sia dalla solubilità che dalla diffusività, essendo la matrice polimerica discontinua il WVP è risultato invariato. Nel complesso il film ha ottime proprietà antifungine (dovute alla presenza degli EO), di resistenza termica e meccanica, resiste al vapore acqueo con solubilità ridotta ed è un'ottima barriera UV (dovuta all'aumento dell'opacità del film grazie alla presenza dei CNC e degli EO). Pertanto, questo materiale è un ottimo sostituto dei "classici" imballaggi alimentari a base di petrolio ormai obsoleti [de Oliveira F.; 2021].

## **2.6 Film commestibili luminescenti a base di amido**

Recentemente l'amido è stato utilizzato non solo per la produzione di film per l'imballaggio alimentare ma anche per la sua proprietà di cluster- luminescenza (luce a grandi lunghezze d'onda viene emessa dall'aggregazione di unità ricche di elettroni non coniugate [Lai, W.F.; 2021]). Grazie a tale proprietà, l'intensità della luminescenza cambia al variare delle distanze intermolecolari, che possono essere influenzate dai cambiamenti nello stato delle pellicole. Pertanto, si prevede che le pellicole di amido possano servire come qualcosa di più di semplici pellicole per imballaggio alimentare, ma possano essere utilizzate per la gestione della qualità del prodotto alimentare nel tempo [Lai, W.F.; 2022]. Si sono confrontate le proprietà dei film di amido commestibile generati da diverse fonti botaniche, tra cui castagne d'acqua, mais e patate. Le variazioni nelle fonti botaniche di amido portano a cambiamenti nelle diverse proprietà del film (tra cui resistenza meccanica, trasparenza, capacità di rigonfiamento e permeabilità al vapore acqueo). La capacità di questi film di ridurre la perdita di umidità degli alimenti confezionati è stata confermata utilizzando fette di mela e carne di petto di pollo come modelli alimentari. Inoltre, sfruttando il cambiamento mediato dall'umidità nell'intensità della cluster-luminescenza dei film, si è dimostrato che questi possono rivelare se la carne congelata confezionata abbia subito cicli di congelamento-scongelo durante lo stoccaggio e il trasporto. Non solo questi risultati rivelano l'impatto positivo delle fonti di amido sugli imballaggi alimentari, ma forniscono anche una nuova prospettiva sull'uso delle pellicole di amido negli imballaggi alimentari, estendendo il potenziale applicativo di tali pellicole dalla semplice protezione degli alimenti al controllo di essi (figura 12) [Lai, W.F.; 2022].

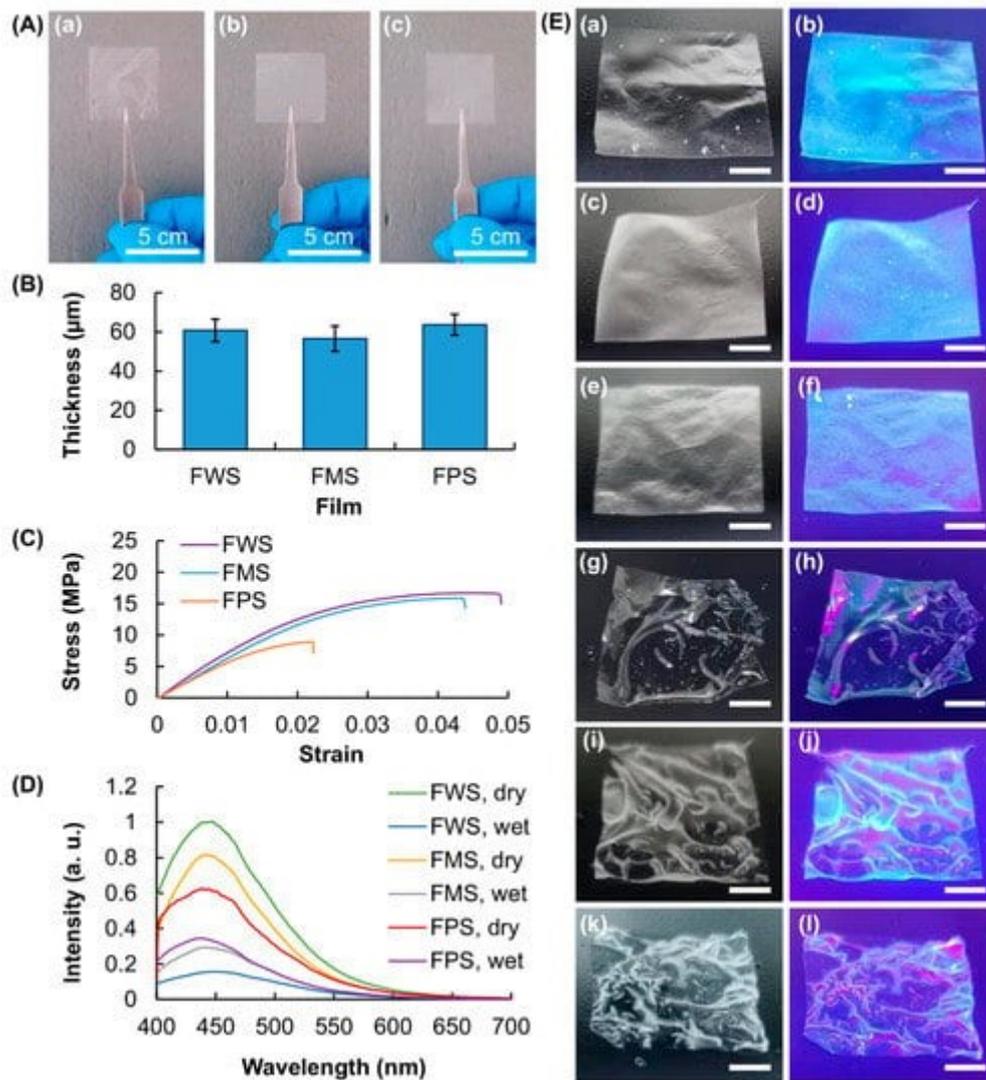


Figura 12. (A) Foto dei filmati generati da (a) WS, (b) MS e (c) PS. (B) Spessore e (C) resistenza alla trazione del film di amido di castagne d'acqua (FWS), film di amido di mais (FMS) e film di fecola di patate (FPS). (D) Spettri di fotoluminescenza.

## 2.7 Film di amido con antiossidanti, reticolazione e rinforzo

Sono stati proposti numerosi altri tipi di film di amido innovativi per imballaggi alimentari. Tra questi appare interessante il seguente che prevede l'aggiunta di tre componenti:

- i) acido citrico come agente reticolante e plastificante per ridurre la sensibilità all'acqua e migliorare l'integrità del film [Menzel C.; 2013];
- ii) fibre di cellulosa per rinforzare la rete di amido, aumentarne la resistenza e diminuirne la permeabilità al vapore acqueo;
- iii) estratti naturali per migliorare le proprietà antiossidanti.

L'importanza di questo approccio risiede nella scelta dei composti attivi e dell'origine delle fibre. Sia le fibre di cellulosa che i composti antiossidanti sono stati estratti da un sottoprodotto agroindustriale, i gusci di girasole, attualmente considerato un rifiuto e sottoutilizzato [Menzel C.; 2020].

È stato osservato un aumento del carattere antiossidante dovuto alla presenza dei composti fenolici presenti nell'estratto antiossidante dei sottoprodotti dell'industria dei girasoli (gusci).

L'inclusione di fibre di cellulosa ha migliorato le prestazioni dell'amido in termini di resistenza alle sollecitazioni e allo stesso tempo mantenendo una sufficiente estensibilità. Inoltre, questa è la prima volta che viene segnalato un aumento della lunghezza della catena ramificata dell'amido reticolato con acido citrico [Menzel C.; 2020]. Questo tipo di composti sono candidati perfetti come materiali da rivestimento per prevenire l'ossidazione. Inoltre, questo tipo di "imballaggio attivo green" permette il riutilizzo di un materiale che fino ad ora è stato visto come uno scarto.

## **CONCLUSIONI**

In questo elaborato di tesi sono state presentate delle possibili alternative ecosostenibili alle classiche plastiche da imballaggio alimentari che in questo momento stanno contribuendo alla crescita dell'inquinamento marino e terrestre. Sono state valutate varie possibili alternative che hanno in comune l'utilizzo di biopolimeri di origine vegetale e non, analizzando in dettaglio l'utilizzo dell'amido. Esso, infatti, possiede caratteristiche ottimali sia per reperibilità sia per il suo vario campo di applicazioni. Sono state trattate possibili modifiche di esso tramite l'aggiunta di additivi naturali per ovviare a difetti che lo rendevano non adatto a fungere da imballaggio, come ad esempio la scarsa lavorabilità, l'elevata permeabilità all'acqua e la scarsa asetticità. Sono state anche proposte metodologie per la produzione di amido modificato che possa non solo "proteggere" il cibo ma anche permettere di controllarne lo stato e in modo che il consumatore possa verificare se l'alimento abbia subito alterazioni durante il trasporto. Stando ai risultati ottenuti l'utilizzo dell'amido come sostituto della plastica è promettente, ma necessita di ulteriori perfezionamenti per convincere le industrie ad accelerare questa transizione ad un sistema più circolare.

## BIBLIOGRAFIA

- Achachlouei, Bahram Fathi, and Younes Zahedi. "Fabrication and characterization of CMC-based nanocomposites reinforced with sodium montmorillonite and TiO<sub>2</sub> nanomaterials." *Carbohydrate polymers* 199 (2018): 415-425.
- Amaraweera, Sumedha M., et al. "Preparation and characterization of biodegradable cassava starch thin films for potential food packaging applications." *Cellulose* 28.16 (2021): 10531-10548.
- Amin, Usman, et al. "Potentials of polysaccharides, lipids and proteins in biodegradable food packaging applications." *International Journal of Biological Macromolecules* 183 (2021): 2184-2198.
- Ashrafi, Azam, Maryam Jokar, and Abdorreza Mohammadi Nafchi. "Preparation and characterization of biocomposite film based on chitosan and kombucha tea as active food packaging." *International Journal of Biological Macromolecules* 108 (2018): 444-454.
- Ataei, Shahla, et al. "Essential oils-loaded electrospun biopolymers: A future perspective for active food packaging." *Advances in Polymer Technology* 2020 (2020): 9040535.
- Bourtoom, Thawie. "Edible films and coatings: characteristics and properties." *International food research journal* 15.3 (2008): 237-248.
- Cheng, Yue, et al. "Effect of gelatin bloom values on the physicochemical properties of starch/gelatin-beeswax composite films fabricated by extrusion blowing." *Food Hydrocolloids* 113 (2021): 106466.
- Cheng, Yue, et al. "Low temperature extrusion blown  $\epsilon$ -polylysine hydrochloride-loaded starch/gelatin edible antimicrobial films." *Carbohydrate Polymers* 278 (2022): 118990.
- Choi, Inyoung, et al. "Intelligent pH indicator film composed of agar/potato starch and anthocyanin extracts from purple sweet potato." *Food chemistry* 218 (2017): 122-128.
- Chowdhury, Suvam Nag, Sananda Nag, and K. Tripathi. "Recent advances in bio-polymers for innovative food packaging." *Biopolymers: Structure, Performance Appl.* (2017): 173-194.
- Ezeoha, S. L., and J. N. Ezenwanne. "Production of biodegradable plastic packaging film from cassava starch." *IOSR Journal of Engineering* 3.10 (2013): 14-20.
- Flieger, M., et al. "Biodegradable plastics from renewable sources." *Folia microbiologica* 48.1 (2003): 27-44.
- Hassan, Bilal, et al. "Recent advances on polysaccharides, lipids and protein based edible films and coatings: A review." *International journal of biological macromolecules* 109 (2018): 1095-1107.
- Hui, Cai, et al. "Chitin degradation and the temporary response of bacterial chitinolytic communities to chitin amendment in soil under different fertilization regimes." *Science of the Total Environment* 705 (2020): 136003.
- Janssen, Leon, and Leszek Moscicki, eds. *Thermoplastic starch: a green material for various industries.* John Wiley & Sons, 2009.

- Jimenez, Alberto, et al. "Edible and biodegradable starch films: a review." *Food and Bioprocess Technology* 5.6 (2012): 2058-2076.
- Kolybaba, M., et al. "Biodegradable polymers: past, present, and future." ASABE/CSBE North Central Intersectional Meeting. American Society of Agricultural and Biological Engineers, 2006.
- Lai, Wing-Fu, and Wing-Tak Wong. "Edible clusteroluminogenic films obtained from starch of different botanical origins for food packaging and quality management of frozen foods." *Membranes* 12.4 (2022): 437.
- Lai, Wing-Fu. "Non-aromatic clusteroluminogenic polymers: Structural design and applications in bioactive agent delivery." *Materials Today Chemistry* 23 (2022): 100712.
- Liu, Fei, et al. "Effect of sodium acetate and drying temperature on physicochemical and thermomechanical properties of gelatin films." *Food Hydrocolloids* 45 (2015): 140-149.
- Menzel, Carolin, et al. "Molecular structure of citric acid cross-linked starch films." *Carbohydrate polymers* 96.1 (2013): 270-276.
- Menzel, Carolin. "Improvement of starch films for food packaging through a three-principle approach: Antioxidants, cross-linking and reinforcement." *Carbohydrate Polymers* 250 (2020): 116828.
- Oliveira Filho, Josemar Gonçalves, and Mariana Buranelo Egea. "Edible Bioactive Film with Curcumin: A Potential "Functional Packaging?" *International Journal of Molecular Sciences* 23.10 (2022): 5638.
- Onyeaka, Helen, et al. "Current research and applications of starch-based biodegradable films for food packaging." *Polymers* 14.6 (2022): 1126.
- Prietto, Luciana, et al. "pH-sensitive films containing anthocyanins extracted from black bean seed coat and red cabbage." *Lwt* 80 (2017): 492-500.
- Saberi, Bahareh, et al. "Application of biocomposite edible coatings based on pea starch and guar gum on quality, storability and shelf life of 'Valencia' oranges." *Postharvest biology and technology* 137 (2018): 9-20.
- Sadeghizadeh-Yazdi, Jalal, et al. "Application of edible and biodegradable starch-based films in food packaging: A systematic review and meta-analysis." *Current research in nutrition and food science journal* 7.3 (2019): 624-637.
- Wang, Xingchi, et al. "Preparation and characterization of antioxidant and pH-sensitive films based on chitosan and black soybean seed coat extract." *Food hydrocolloids* 89 (2019): 56-66.
- Wang, Zhe, et al. "The effects of ultrasonic/microwave assisted treatment on the water vapor barrier properties of soybean protein isolate-based oleic acid/stearic acid blend edible films." *Food Hydrocolloids* 35 (2014): 51-58.
- Xie, Fengwei, Peter J. Halley, and Luc Avérous. "Rheology to understand and optimize processibility, structures and properties of starch polymeric materials." *Progress in Polymer Science* 37.4 (2012): 595-623.
- Xu, Y. X., et al. "Chitosan–starch composite film: preparation and characterization." *Industrial crops and Products* 21.2 (2005): 185-192.

- Ye, Ruosong, et al. "Antibacterial activity and mechanism of action of  $\epsilon$ -poly-l-lysine." *Biochemical and biophysical research communications* 439.1 (2013): 148-153.
- Yuan, Gaofeng, Xiaoe Chen, and Duo Li. "Chitosan films and coatings containing essential oils: The antioxidant and antimicrobial activity, and application in food systems." *Food Research International* 89 (2016): 117-128.
- Yuan, Xinfu, et al. "Ultrasound-assisted preparation, characterization, and antibacterial activity of montmorillonite modified by  $\epsilon$ -polylysine hydrochloride." *Materials* 12.24 (2019): 4148.
- Zhai, Xiaodong, et al. "Novel colorimetric films based on starch/polyvinyl alcohol incorporated with roselle anthocyanins for fish freshness monitoring." *Food Hydrocolloids* 69 (2017): 308-317.
- Zhang, Hui, et al. "Effects of acid hydrolysis on the physicochemical properties of pea starch and its film forming capacity." *Food Hydrocolloids* 87 (2019): 173-179.
- Zhang, Liming, et al. "Physical, mechanical and antimicrobial properties of starch films incorporated with  $\epsilon$ -poly-l-lysine." *Food Chemistry* 166 (2015): 107-114.