



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA
FACOLTA' DI AGRARIA

CORSO DI LAUREA SPECIALISTICA IN SCIENZE E
TECNOLOGIE ALIMENTARI

TESI DI LAUREA

**I BIOPOLIMERI PER IL
CONFEZIONAMENTO ALIMENTARE:
STATO DELL'ARTE E PROSPETTIVE
DELL'ACIDO POLILATTICO.**

RELATORE

PROF. GABRIELLA PASINI

LAUREANDA

SARAH PERDONCIN

ANNO ACCADEMICO 2007-2008

A mia mamma

SOMMARIO

Prefazione	pag. 5
------------------	--------

Capitolo Primo

L' IMBALLAGGIO ALIMENTARE

1.1 L'imballaggio e le sue funzioni.....	pag. 7
1.1.1 Funzioni tecniche	
1.1.2 Funzioni di marketing	
1.2 I principali materiali da imballaggio e problematiche annesse.....	pag. 9
1.2.1 I materiali e le loro caratteristiche	
1.2.2 Imballaggio e rifiuti da imballaggio: contesto normativo	
1.3 Rifiuti da imballaggio in Europa e in Italia.....	pag.13

Capitolo Secondo

BIOBASED FOOD PACKAGING MATERIALS

2.1 Introduzione.....	pag.17
2.2 Descrizione e proprietà dei materiali ricavati da fonti rinnovabili per l'imballaggio alimentare.....	pag.18
2.2.1 Origine e descrizione dei polimeri ricavati da fonti rinnovabili	
2.2.2 Proprietà di barriera nei confronti di gas e vapore acqueo	
2.2.3 Proprietà termiche e meccaniche	
2.2.4 L'impatto ambientale: biodegradabilità e compostaggio	
2.3 Potenziali applicazioni alimentari dei biopolimeri.....	pag.26
2.3.1 Prodotti carnei	
2.3.2 Prodotti ortofrutticoli	
2.3.3 Prodotti lattiero-caseari	
2.3.4 Prodotti secchi	
2.3.5 Bevande	
2.3.6 Snacks	
2.3.7 Piatti pronti	
2.3.8 Prodotti surgelati	

2.4	Contatto con gli alimenti, sicurezza e legislazione.....	pag.31
2.5	Il mercato dei materiali ricavati da fonti rinnovabili.....	pag.33
2.5.1	Il valore aggiunto	
2.5.2	Il mercato	

Capitolo Terzo

POLIMERI DELL'ACIDO LATTICO (PLAs)

3.1	Brevi cenni alle tecnologie di produzione e alle proprietà dei film plastici.....	pag.36
3.2	L'acido lattico.....	pag.41
3.3	I polimeri dell'acido lattico (PLAs).....	pag.44
3.4	Tecnologia di produzione dei PLAs.....	pag.46
3.4.1	Policondensazione diretta (PC)	
3.4.2	Polimerizzazione con apertura dell'anello (ROP)	
3.4.3	Modificazioni post-polimerizzazione	
3.5	Proprietà dei PLAs.....	pag.51
3.5.1	Proprietà termoplastiche	
3.5.2	Solubilità e miscibilità	
3.5.3	Proprietà meccaniche	
3.5.4	Stabilità termica	
3.5.5	Proprietà di barriera	
3.6	Stabilità dei film di PLAs al variare di temperatura e umidità.....	pag.59

Capitolo Quarto

APPLICAZIONI DEI PLAs NEL FOOD PACKAGING: STATO DELL'ARTE

4.1	Impatto dei polimeri dell'acido lattico sulla qualità alimentare.....	pag.63
4.2	Cambiamenti qualitativi nel succo d'arancia confezionato in poli(lattide).....	pag.68
4.3	Cambiamenti qualitativi, indotti dalla luce, nello yogurt intero confezionato in poli(lattide).....	pag.71

4.4 Cambiamenti qualitativi nel formaggio semi-duro confezionato in poli(lattide).....	pag.75
Conclusioni.....	pag.82
Bibliografia.....	pag.85
Ringraziamenti	

PREFAZIONE

All'inizio del XX° secolo molti prodotti industriali come inchiostri, tinture, vernici, medicinali, composti chimici, vestiti, fibre e anche le plastiche erano ricavati da risorse biologiche. Poi, negli anni '70, i derivati del petrolio conobbero un incredibile boom e di fatto si sostituirono ai materiali naturali e diventarono le incontrastate materie prime per tutte le varie tipologie di prodotti. Ora, all'inizio del XXI° secolo, i recenti sviluppi, soprattutto in tema di inquinamento, hanno riportato in auge la convinzione che le risorse naturali siano la soluzione migliore come materie prime per la produzione industriale.

Negli ultimi anni, scienziati ed ingegneri hanno sviluppato con successo procedimenti e tecnologie che abbassano i costi di produzione e, allo stesso tempo, ottimizzano le performance dei prodotti basati su fonti rinnovabili. Parallelamente, le numerose problematiche ambientali non hanno fatto altro che intensificare l'attenzione sulle risorse agricole e forestali come possibili materie prime alternative.

La crescita dell'industria dei prodotti ricavati da fonti rinnovabili e naturali è strettamente legata alla creazione di nuovi mercati, alla riduzione dei costi di produzione e al miglioramento delle performance, in modo da risultare competitiva e conveniente nei confronti dei materiali convenzionali derivati da petrolio. Attualmente, il mercato più vasto e promettente per questa tipologia di prodotti è quello dell'imballaggio alimentare, un'area che consentirebbe una forte espansione, ma che è anche molto competitiva, con precise richieste in termini di performance e costi.

Oggi i materiali utilizzati per l'imballaggio alimentare sono vetro, metallo, carta, cartone e una grande varietà di polimeri plastici derivati dal petrolio. Con l'eccezione della carta e del cartone si tratta, dunque, di materie prime non rinnovabili destinate all'esaurimento (infatti, sebbene alcune possano essere rigenerate, per la legislazione alimentare non possono essere riutilizzate). Lo sviluppo di materiali a partire da fonti rinnovabili (come, per esempio, i surplus o gli scarti dell'agricoltura) permetterebbe di evitare tale problema, con l'ulteriore vantaggio che alcuni di questi materiali sono biodegradabili. Biopolimeri per l'imballaggio alimentare possono essere direttamente ricavati da materiali biologico o da microrganismi, oppure possono essere ottenuti per sintesi chimica classica a partire da monomeri rinnovabili. In particolare i polimeri dell'acido polilattico, poliesteri ottenuti per polimerizzazione dell'acido lattico, sembrano essere al giorno d'oggi i biopolimeri con le maggiori chance, grazie allo sviluppo di tecnologie che hanno ridotto il costo di produzione e grazie anche alle loro buone proprietà meccaniche e di barriera.

Lo scopo di questo lavoro è presentare lo stato dell'arte per quel che riguarda le caratteristiche dei biopolimeri e le loro potenziali applicazioni alimentari, soffermandosi in particolar modo sui polimeri dell'acido polilattico.

ABSTRACT

At the turn of the 20th century, most non-fuel industrial products like inks, paints, dyes, medicines, chemicals, clothing, synthetic fibres and also plastics were made from biologically derived resources. However, 70 years later petroleum-derived chemicals to a major extent replaced these. Now, at the turn of the 21th century, recent developments are raising the prospects that naturally derived resources again will be a major contributor to the production of industrial products.

Currently, scientists and engineers successfully perform developments and technologies that will bring down costs and optimize the performance of biobased products. At the same time, environmental concerns are intensifying the interest in agricultural and forestry resources as alternative feedstock.

A sustained growth of this industry depends on the development of new markets and cost and performance competitive biobased products. A potential new market for these materials is food packaging, a highly competitive area with great demands for performance and costs.

Today, the materials used for food packaging consist of a variety of petroleum-derived plastic materials, metals, glass, paper and board, or combinations hereof. With the exception of paper and board, all of these packaging materials are actually based on non-renewable materials, implying that more alternative packaging materials based on renewable resources have to be found in order to avoid the end of the resources. Biobased materials show another advantage: some of them are biodegradable. Biobased packaging materials can be created on the basis of polymers directly extracted from natural materials or from microorganisms. Furthermore, polymers produced from classical chemical synthesis from renewable biobased monomers can be used. A good example is polylactic acid, a biopolyester polymerized from lactic acid monomers. Nowadays, PLA is the biopolymer with the highest chance, thanks to the reduced costs of production and its mechanical and barrier properties.

The aim of this work is to present the state of the art of biobased packaging materials and their potential food applications, especially remarking the characteristics of poly(lactic acid).

CAPITOLO PRIMO

L' IMBALLAGGIO ALIMENTARE

1.1 L'IMBALLAGGIO E LE SUE FUNZIONI TECNICHE E DI MARKETING

E' noto che i fattori che concorrono al mantenimento delle caratteristiche di un prodotto alimentare (shelf-life) sono fondamentalmente:

- I trattamenti tecnologici
- Il confezionamento e l'imballaggio.

A volte i due termini, imballaggio e confezionamento, vengono impropriamente usati come sinonimi, per cui è opportuno sottolineare la differenza di significato.

Il Dpr 18/5/1982 n. 322, attuazione della Direttiva CEE n.112/79 relativa ai prodotti alimentari destinati al consumatore finale, nonché della Direttiva CEE n.77/94 relativa ai prodotti alimentari destinati ad una alimentazione particolare, contiene le nozioni di prodotto confezionato e di prodotto imballato.

E' confezionato un prodotto alimentare posto in un contenitore idoneo a preservarlo da contatti esterni. Il contenitore deve essere munito di un sistema di chiusura che assicuri la genuinità della provenienza, evitando manomissioni agevoli e non controllabili.

Quando invece il contenitore è chiuso con una chiusura facilmente rimovibile che ha l'unica funzione di impedire la fuoriuscita accidentale del contenuto, non si parla di confezionamento, ma di semplice imballaggio.

Si tende a dare al termine imballaggio anche un significato molto più lato. L'imballaggio (food packaging) viene quindi definito come un sistema coordinato con cui si predispongono le merci per il trasporto, la distribuzione, la conservazione, la commercializzazione e il consumo. Il tutto a costi contenuti, compatibilmente con le caratteristiche del prodotto.

Tecnicamente si distinguono diversi livelli di imballaggio:

- a. Imballaggio primario (confezionamento) posto a diretto contatto con il prodotto e avente funzione di protezione chimico-fisica nei riguardi dei fattori ambientali che possono causare la degradazione del prodotto, e funzione conservativa nei riguardi delle caratteristiche stesse del prodotto (es. umidità, aromi).
- b. Imballaggio secondario (preimballaggio, imballaggio) ovvero l'involucro esterno del contenitore che serve a completare l'unità di vendita. Deve garantire al

prodotto confezionato protezione meccanica da tutte le sollecitazioni alle quali è sottoposto durante le operazioni di immagazzinamento e trasporto.

- c. Imballaggio terziario (imballaggio esterno, carico palettizzato) ovvero unità che agevolano la spedizione, il trasporto e la palettizzazione.

L'imballaggio secondario e quello terziario hanno solo la funzione di movimentare e trasportare l'alimento.

Le funzioni fondamentali che, da un punto di vista strettamente tecnico, l'imballaggio deve assolvere rispetto al prodotto sono:

- a. Funzioni tecniche
 1. Contenimento (alimenti liquidi o in polvere necessitano più di altri di questa funzione);
 2. Protezione e conservazione (queste funzioni sono direttamente correlate alla composizione dell'alimento e al tipo di trattamento a cui viene sottoposto);
 3. Distribuzione (deve consentire il trasporto, essere meccanizzabile e pratico da impiegare);
- b. Funzione di marketing.

1.1.1 Funzioni tecniche

A differenza di altri prodotti "inerti" che vengono imballati, gli alimenti sono sistemi dinamici con una shelf-life molto limitata e con delle richieste in termini di packaging molto specifiche.

Per riuscire a comprendere e descrivere i requisiti richiesti agli imballaggi in termini di mantenimento della qualità, bisogna prima capire come viene definito il concetto stesso di "qualità". Esistono infatti concetti di qualità diversi a seconda del soggetto della filiera: qualità agronomica per il produttore, qualità tecnologica per l'industria di trasformazione, qualità commerciale per il rivenditore. Per il consumatore la qualità è un insieme di caratteristiche organolettiche, igienico-sanitarie, nutrizionali, etiche e di servizio.

Le caratteristiche igienico-sanitarie, nutrizionali e organolettiche possono essere modificate a causa di alterazioni fisiche e chimiche che avvengono durante la conservazione del prodotto, e a causa dell'eventuale crescita/attività microbica.

Alterazioni chimiche che portano a perdita di qualità sono: imbrunimento enzimatico e non enzimatico, idrolisi e ossidazione dei lipidi e delle proteine, denaturazione delle proteine, idrolisi dei mono e polisaccaridi, degradazione dei pigmenti. Per limitare queste reazioni chimiche l'imballaggio deve essere in grado di controllare uno o più dei seguenti

fattori: la composizione in termini di gas attorno all'alimento (ossigeno, anidride carbonica, azoto), l'attività dell'acqua, la luce e la temperatura.

Alterazioni fisiche che portano a perdita di qualità sono: perdita di consistenza, perdita di solubilità, perdita d'acqua, flocculazione, coalescenza, instabilità delle emulsioni, etc. Quei cambiamenti che sono direttamente correlati con la perdita d'acqua possono essere minimizzati controllando le migrazioni del vapore acqueo (principalmente dall'alimento all'ambiente, ma anche tra differenti componenti dell'alimento stesso) grazie a proprietà di barriera più o meno elevate.

Invece, la perdita di qualità dovuta alla crescita microbica può essere ridotta grazie alla capacità dell'imballaggio di controllare la variazione di fattori come A_w , pH e la migrazione di nutrienti.

Dal momento che le alterazioni chimiche e fisiche non avvengono indipendentemente le une dalle altre, controllando le reazioni chimiche e la crescita microbica si può favorire anche la stabilità fisica.

1.1.2 Funzioni di marketing

Spesso le differenze qualitative tra i prodotti di consumo di massa non sono evidenti al consumatore, quindi diventano strategici per l'impresa gli altri elementi del marketing-mix, ciascuno dei quali influenza in modo diverso le decisioni di acquisto del consumatore.

Molti operatori di marketing hanno definito la confezione (package) la quinta "P" del marketing-mix, insieme a prezzo, prodotto, punto di vendita e promozione.

I fattori che hanno contribuito all'utilizzo della confezione come strumento di marketing sono:

- Il libero servizio. Nei supermercati i prodotti vengono posti in vendita con la tecnica del libero servizio, per cui la confezione deve svolgere molte delle funzioni di vendita: attirare l'attenzione, descrivere le caratteristiche del prodotto, ispirare fiducia al consumatore e dare un'impressione generale favorevole.
- Il benessere del consumatore. I consumatori sono disposti a pagare qualcosa in più per la comodità, l'aspetto, l'affidabilità, il prestigio di una confezione migliore.
- L'immagine di marca. Le imprese si sono rese conto che una confezione ben studiata aiuta il consumatore a riconoscere immediatamente una marca o un'impresa

- Le opportunità innovative. Una confezione innovativa può portare vantaggi per il consumatore e profitti per il produttore.

In sintesi si può dire che l'imballaggio deve proteggere ciò che vende e vendere ciò che protegge.

1.2 I PRINCIPALI MATERIALI DA IMBALLAGGIO E PROBLEMATICHE ANNESSE

1.2.1 I materiali e le loro caratteristiche

I vari tipi di materiali da imballaggio comprendono diversi settori merceologici, fra i quali:

- a. Vetro;
- b. Carta e cartone;
- c. Metallo;
- d. Materie plastiche.

Tali materiali presentano caratteristiche diverse relativamente alle proprietà di barriera, alla fragilità, alla lacerabilità, all'inerzia etc. In base alla loro proprietà peculiari, i materiali risultano o meno idonei ad essere abbinati ad un particolare prodotto.

Il vetro rimane il principale materiale per la conservazione dei prodotti alimentari. Deve il suo successo alle caratteristiche di trasparenza, igienicità, inerzia chimica, impermeabilità, stabilità. Estremamente versatile, assume le forme più diverse ed è l'unico materiale riciclabile e riutilizzabile al 100%, senza alcun problema di produzione o di degrado qualitativo. Inoltre è molto economico grazie all'abbondanza delle materie prime e alla possibilità di recupero/riciclo. I suoi punti deboli rimangono la fragilità, l'energia necessaria alla produzione del contenitore e il peso elevato con conseguenti costi di trasporto.

Globalmente i prodotti cartacei costituiscono il materiale più usato nell'imballaggio. L'utilizzo della carta e del cartone, infatti, risulta estremamente vantaggioso sia per i costi energetici necessari alla produzione, sia per la possibilità di riciclaggio di questi materiali. L'avvento delle materie plastiche ha determinato poi una nuova possibilità di applicazione (i poliaccoppiati e i multistrato) migliorando alcune caratteristiche e rendendo così la carta adatta per molteplici usi che prima non erano possibili. La carta è inoltre leggera, flessibile, ma anche rigida e resistente. I suoi punti deboli rimangono le

scarse proprietà di barriera nei confronti dei gas, la scarsa resistenza all'umidità e la debolezza meccanica.

Gli imballaggi metallici presentano prestazioni tecniche eccellenti. L'alluminio è leggero, flessibile, robusto, ma con un basso peso, e ha una perfetta tenuta. Presenta un'elevata conducibilità termica e resiste alle basse temperature. E' inossidabile, ma viene corrosivo da alimenti acidi o salati. Grazie poi all'elevato titolo di metallo nei contenitori è facilmente riciclabile. Anche l'acciaio (usato insieme a una lega di stagno e ferro, oppure con il cromo) viene corrosivo da alimenti acidi. Per questo viene trattato con vernici.

Infine, per materie plastiche si intende una vasta gamma di prodotti chimici le cui materie prime sono principalmente derivati del petrolio e dei gas naturali. In mezzo secolo questi polimeri hanno saputo conquistare un gran numero di applicazioni grazie al basso costo di produzione e trasporto, e alla grande versatilità di impiego dovuta alle diverse tecniche di produzione e lavorazione. Le loro caratteristiche principali sono la durezza, la resistenza all'urto, l'impermeabilità all'acqua e la buona resistenza ad acidi e basi. Hanno invece un effetto barriera medio-basso nei confronti dei gas e, ancora più importante, sono totalmente non biodegradabili. Infatti alla materia prima in fase di lavorazione vengono aggiunti diversi additivi (es. stabilizzanti, antiossidanti, plastificanti, lubrificanti, etc.) che rendono praticamente impossibile individuare, separare e riprocessare i vari materiali plastici. Il riciclaggio delle materie plastiche è fortemente anti-economico e ha reso la discarica nel terreno l'alternativa più conveniente dal punto di vista economico, ma non certo da quello ambientale.

E' facile comprendere come la progettazione di un imballaggio sia un processo molto complesso. L'abbinamento contenuto-contenitore richiede innanzitutto una verifica della idoneità igienico-legale, quindi un'analisi di tipo tecnico. In particolare è importante esaminare la natura del prodotto, le tecnologie di condizionamento e confezionamento e le condizioni di trasporto e stoccaggio dell'imballaggio. In generale quello che va analizzato è il complesso sistema alimento-materiale-ambiente, con tutte le variabili associate a ciascuno dei tre elementi. Ovviamente la scelta finale tra i diversi materiali di imballaggio è determinata anche da considerazioni economico-finanziarie, commerciali e di marketing. Sempre più importante diventa poi l'aspetto dell'inquinamento ambientale, tanto da spingere l'Unione Europea ad emanare specifiche normative a riguardo.

1.2.2 Imballaggio e rifiuti da imballaggio: contesto normativo

Il flusso di rifiuti rappresentato dagli imballaggi, alimentari e non, è da anni oggetto di specifica normativa in sede europea ed è costantemente sottoposto a monitoraggio da parte degli Stati Membri.

La Direttiva CE n. 62/94 sugli imballaggi e i rifiuti da imballaggio ha fissato, all'art. 6 paragrafo 1, gli obiettivi minimi per il recupero e il riciclaggio che gli Stati membri devono raggiungere su tutto il loro territorio. Nel 2004 la Direttiva n. 62/94 è stata modificata dalla Direttiva n. 12/2004, in particolare per quanto riguarda la definizione della nozione di imballaggio e gli obiettivi di recupero e di riciclaggio da raggiungere entro il 31 dicembre 2008.

In particolare, la soglia minima di recupero viene innalzata dal 50 al 60% in peso, eliminando la soglia massima del 65%, fissata dalla Direttiva n. 62/94, in quanto non considerata più necessaria per garantire il funzionamento del mercato interno; l'obiettivo è, comunque, quello di incrementare ulteriormente il recupero ed il riciclaggio dei rifiuti di imballaggio per ridurre l'impatto generato dagli stessi sull'ambiente.

Per quanto riguarda il riciclaggio dei materiali di imballaggio, la Direttiva n. 12/2004 prevede l'innalzamento delle percentuali complessive di imballaggi da riciclare (si passa dal minimo del 25% precedentemente stabilito a quello del 55%) ed introduce obiettivi minimi specifici per tipologia di materiale (vetro, carta e cartone, metalli, plastica, legno). La direttiva precisa, inoltre, la nozione di imballaggio, inserendo una serie di criteri su cui basarsi per meglio chiarire la definizione di imballaggio, ed aggiungendo una lista di esempi illustrativi riportati nell'allegato I.

Il primo criterio chiarisce che deve essere considerato imballaggio l'articolo che soddisfi pienamente la definizione di imballaggio senza pregiudizio per altre funzioni che potrebbe svolgere. Non rappresentano, comunque, un imballaggio, gli articoli che sono parte integrante di un prodotto e sono destinati ad essere consumati o smaltiti insieme al prodotto stesso. Applicando tale criterio si definiscono, ad esempio, imballaggi le scatole per dolci; non sono, invece, imballaggi: bustine da tè, rivestimenti di cera nei formaggi, budelli per salumi.

Il secondo criterio stabilisce che un articolo o un elemento usa e getta, progettati e destinati ad essere riempiti nel punto vendita, sono da considerarsi imballaggi, a condizione che svolgano le funzioni di imballaggio. L'allegato I considera, pertanto, imballaggi sacchetti e borse di carta e plastica, piatti e tazze usa e getta, sacchetti per panini e fogli di alluminio. Non sono, invece, imballaggi le posate usa e getta.

Il terzo criterio chiarisce, infine, che sono considerati parte integrante dell'imballaggio i suoi componenti e gli accessori in esso integrati, fissati o attaccati che svolgono funzioni di imballaggio, a meno che tali elementi accessori non siano parte integrante del prodotto e siano destinati ad essere consumati o eliminati insieme al prodotto stesso. In base a tale ultimo criterio sono da considerarsi come imballaggi le graffette e le etichette adesive incollate su un articolo.

Nonostante le misure messe in atto la produzione dei rifiuti da imballaggio in Europa è in costante aumento.

1.3 RIFIUTI DA IMBALLAGGIO IN EUROPA E IN ITALIA

Nel 2004 il quantitativo di rifiuti da imballaggio, sia alimentare che non, prodotto nella UE15 risulta pari a poco più di 68 milioni di tonnellate, con una crescita del 3% circa rispetto al 2003 [figura 1.1]. Nell'arco dell'intero periodo 1997-2004 l'incremento della produzione dei rifiuti da imballaggio supera gli 8 milioni di tonnellate, corrispondenti ad una crescita percentuale dell'ordine del 13,8%. Includendo anche i paesi di recente adesione alla UE la produzione dei rifiuti da imballaggio raggiunge, nel 2004, quota 74,2 milioni di tonnellate da cui risulta un contributo alla produzione totale dell'Unione Europea, da parte dei 10 nuovi Stati membri, pari all'8,2%.

La frazione merceologica più rilevante, nei 25 Stati Membri, è senz'altro quella costituita dagli imballaggi cellulosici (34,9%), seguita da vetro (21,4%), legno e plastica (17,1% e 15,5%) e infine metallo (6,3%) [figura 1.2].

Per l'evoluzione della produzione dei rifiuti da imballaggio in Italia dati completi sono presenti solo fino al 2003, poiché dal 2004 i dati relativi ad alcune filiere di materiali cominciano ad non essere più disponibili [tabella 1.1]. Se però si assume che la produzione annuale di rifiuti sia equivalente all'immesso al consumo dello stesso periodo, i dati sono disponibili fino al 2005 [tabella 1.2]

In particolare si nota come l'immesso al consumo, nel periodo 2000-2005, mostri una crescita complessiva di circa 783.000 tonnellate, che si traduce in un aumento percentuale del 7% (figura 1.3).

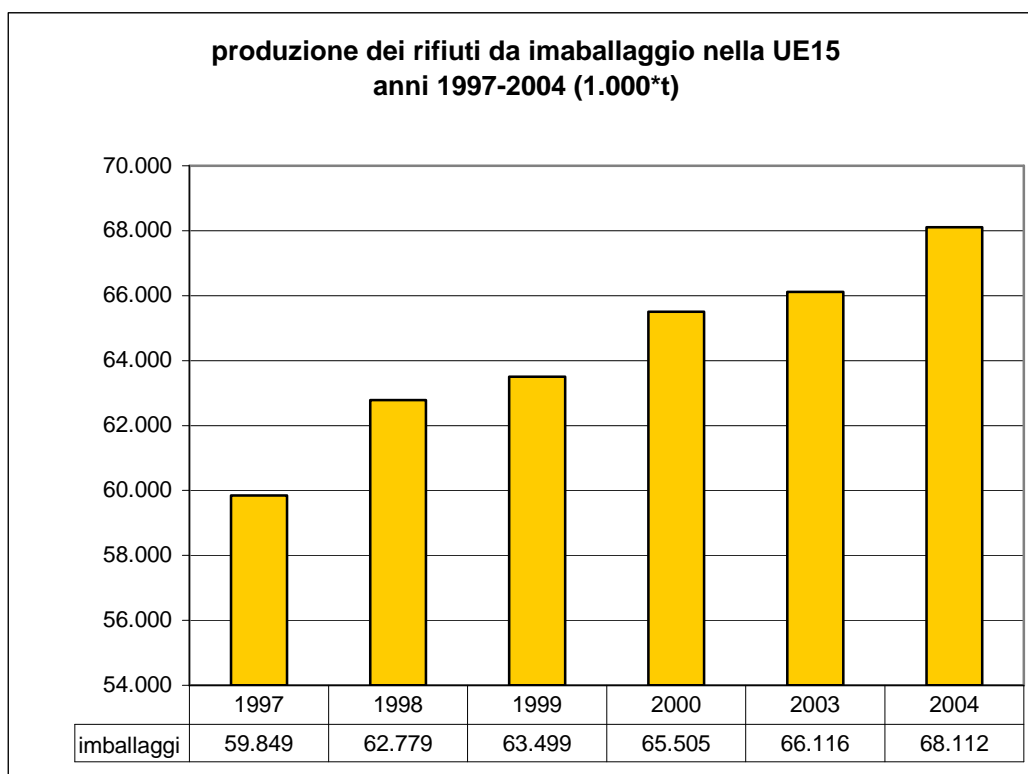


Figura 1.1 Elaborazioni APAT su dati Eurostat

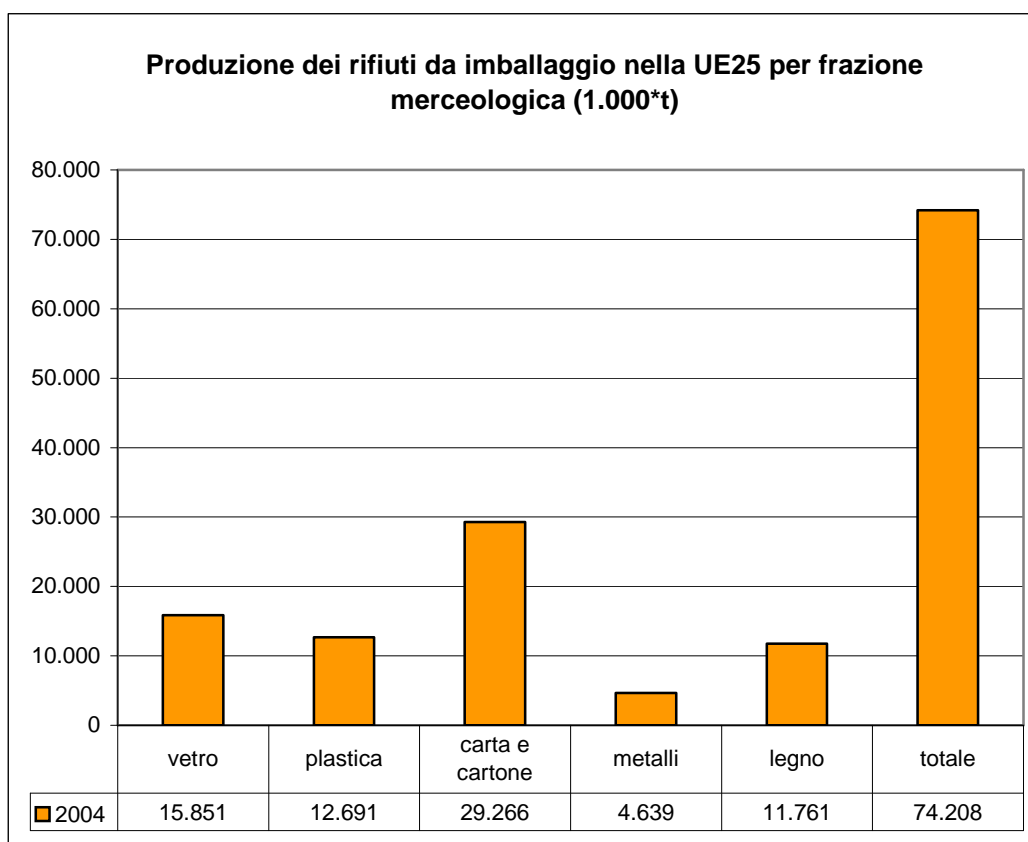


Figura 1.2 Elaborazioni APAT su dati Eurostat

Per quanto riguarda le singole filiere anche in Italia la carta si conferma la frazione maggiormente commercializzata con circa il 36% del mercato interno, seguita dal legno (23%), dal vetro e dalla plastica (ambedue al 18%) e dal metallo (5%).

Nel 2005, in Italia, la quantità totale di rifiuti da imballaggio avviata a recupero ammonta a oltre 7.8 milioni di tonnellate, confermando quindi l'andamento positivo che negli anni precedenti si era già rilevato a livello nazionale. Nel 2005 il recupero complessivo è pari al 65,1% dell'impresso al consumo, superando a livello nazionale l'obiettivo della nuova normativa (posto al 60%), mentre il riciclo, attestato intorno al 53,7%, è ancora al di sotto dell'obiettivo del 55%. In particolare per la plastica il recupero di energia è chiaramente preponderante rispetto al riciclaggio (+185% rispetto ai quantitativi avviati a recupero energetico nel 2000).

Il settore degli alimenti e delle bevande è di gran lunga il più importante dell'industria dell'imballaggio: nei paesi sviluppati il food packaging rappresenta il 60% di tutto il packaging (Northwood and Oakley-Hill, 1999). Questo è dovuto principalmente alla severa regolamentazione nel campo degli imballaggi alimentari: è vietato utilizzare materiali riciclati per l'imballaggio primario.

Quindi, da un parte, la necessità di una maggiore sostenibilità ambientale e, dall'altra, la necessità di materiali comunque "nuovi" e non riciclati. Queste due condizioni, in apparente contrasto, hanno portato la comunità scientifica e l'Unione Europea a promuovere nuovi studi su materiali provenienti da fonti rinnovabili, i cosiddetti *biobased materials*.

Materiale	2000	2001	2002	2003	2004	2005
Acciaio	848	866	865	870	n.d.	n.d.
Alluminio	57	81	82	87	151	97
Carta	5.060	4.826	5.054	4.914	4.471	4.541
Legno	2.630	2.666	2.746	2.718	2.272	2.318
Plastica	2.950	3.030	3.080	3.140	n.d.	n.d.
Vetro	3.246	3.313	3.330	3.449	n.d.	3.543
Totale	14.791	14.782	15.157	15.178		

Tabella 1.1 Produzione di imballaggi in Italia (1.000*tonnellate) anni 2000-2005

Fonte: CONAI e Consorzi di Filiera

Materiale	2000	2001	2002	2003	2004	2005
Acciaio	600	568	565	577	595	562
Alluminio	59,2	59	60	66	67	68,6
Carta	4.167	4.160	4.218	4.208	4.333	4.315
Legno	2.479	2.532	2.603	2.663	2.787	2.788
Plastica	1.900	1.950	1.951	2.000	2.054	2.100
Vetro	1.963	1.993	1.970	2.107	2.141	2.117
Totale	11.168	11.262	11.367	11.621	11.977	11.951

Tabella 1.2 Imnesso al consumo di imballaggi (1.000*tonnellate) anni 2000-2005

Fonte: CONAI e Consorzi di Filiera

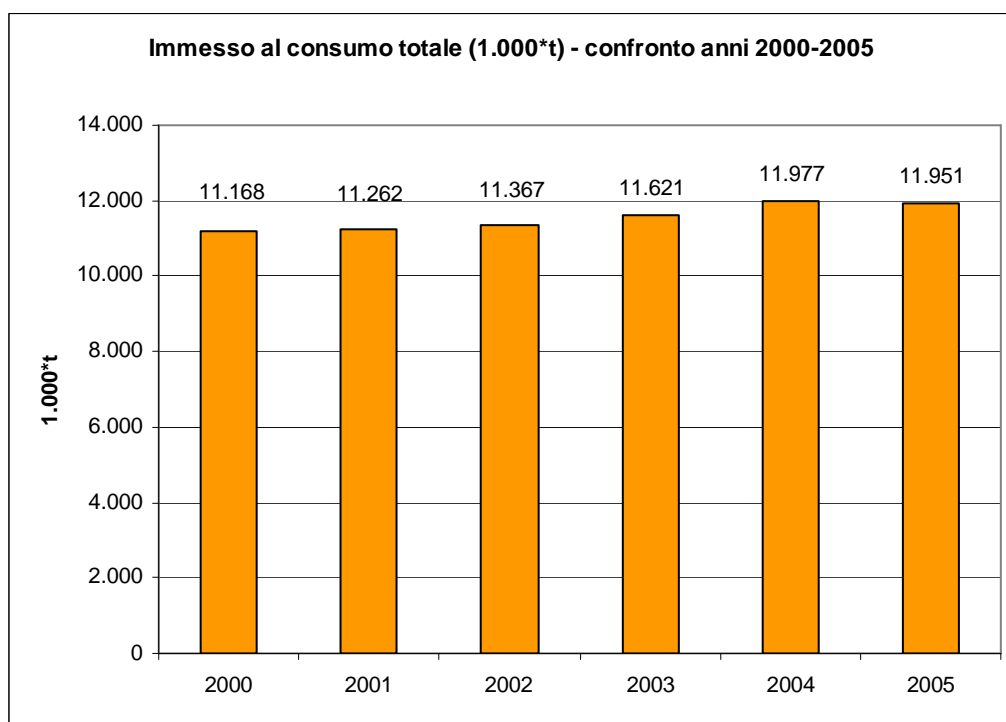


Figura 1.3 Elaborazioni APAT su dati CONAI e Consorzi di Filiera

CAPITOLO SECONDO

BIOBASED FOOD PACKAGING MATERIALS

2.1 INTRODUZIONE

Il tema della sostenibilità ambientale è stato prioritario nell'agenda dell'Unione Europea per un certo numero di anni, incoraggiando industria e mondo accademico a sviluppare alternative che permettessero di mantenere le risorse anche per le future generazioni. Allo stesso tempo queste alternative sostenibili andavano incontro, e ben si adattavano, ad altri due temi primari dell'agenda Europea: l'utilizzo del surplus produttivo in campo agrario e la produzione di un maggior valore aggiunto per i prodotti agricoli, entrambi volti a promuovere lo sviluppo economico del settore agricolo europeo. L'utilizzo di materiali biologici e rinnovabili per la produzione di imballaggi soddisferebbe tutti questi obiettivi chiave. Il fatto poi di partire da risorse biologiche permette di incorporare, nel materiale destinato all'imballaggio, una funzionalità altamente interessante ovvero la possibilità di essere compostato (*compostability*) alla fine del suo utilizzo. Questo è, in pratica, il motivo principale per favorire lo sviluppo e l'applicazione di materiali ricavati da fonti rinnovabili e biologiche per l'imballaggio, il quale è, a sua volta, una logica conseguenza degli enormi volumi di imballaggi utilizzati e i rifiuti che ne derivano.

Come già accennato riutilizzare e riciclare materiali per il food packaging è problematico a causa principalmente della loro composizione. Molto spesso infatti, soprattutto se si parla di materiali plastici, i materiali utilizzati risultano essere multistrati di plastiche diverse mescolate per ottenere proprietà di barriera ottimali in grado di garantire la sicurezza e il mantenimento della qualità del prodotto. Inoltre molta attenzione deve essere esercitata quando si tratta di riciclare materiali destinati al contatto con gli alimenti, in quanto potrebbero essere fonte di contaminanti che si trasmettono dall'imballaggio all'alimento dopo successivi riutilizzi.

I *biobased materials* sono molto interessanti dal punto di vista della sostenibilità. Il punto è se siano in grado anche di incontrare gli stessi standard dei materiali utilizzati oggi o addirittura superarli aggiungendo del valore aggiunto. Attualmente si trovano pochi esempi di biomateriali usati per la produzione di imballaggi primari e questo è dovuto al fatto che gli studi su tali applicazioni sono ancora ai primi stadi, e che comunque i risultati rimangono confidenziali a causa della competitività sul mercato. In questo capitolo si cerca di riassumere lo stato dell'arte per quel che riguarda la produzione e l'utilizzo di materiali ricavati da fonti rinnovabili per l'imballaggio alimentare (*biobased food packaging materials*). Prima di iniziare è importante riportare la definizione di

biobased food packaging materials, basata sulla loro origine e sul loro utilizzo: “I materiali rinnovabili per l’imballaggio alimentare sono materiali derivati da fonti rinnovabili che possono essere usati per applicazioni alimentari.”

Da notare come rinnovabili e biodegradabili non siano sinonimi: i materiali rinnovabili sono anche biodegradabili, ma allo stesso tempo materiali biodegradabili possono non essere ricavati da fonti rinnovabili.

2.2 DESCRIZIONE E PROPRIETA’ DEI MATERIALI RICAVATI DA FONTI RINNOVABILI PER L’IMBALLAGGIO ALIMENTARE

Progettare e realizzare un materiale per l’imballaggio alimentare è un processo che prevede molte fasi e presuppone attente e numerose considerazioni di vario tipo, al fine di realizzare un imballaggio con tutte le proprietà richieste.

Le proprietà da considerare, in relazione alla distribuzione alimentare, sono numerose e possono includere permeabilità a gas e vapore acqueo, proprietà meccaniche e termiche, processabilità, trasparenza, possibilità di essere termoformati e stampati, resistenza ad acqua, grassi, acidi e luce, disponibilità e, ovviamente, costi. Nel descrivere i principali materiali verranno prese in considerazione solo le seguenti proprietà: meccaniche, termiche, di barriera a gas e vapore acqueo, e di impatto ambientale.

2.2.1 Origine e descrizione dei polimeri ricavati da fonti rinnovabili

I polimeri derivanti da fonti rinnovabili (biopolimeri) possono essere divisi in tre categorie principali basate sulla loro origine e sulla loro produzione (Petersen *et al.* 1999):

1. Polimeri direttamente estratti da materiale naturale (principalmente piante). Fanno parte di questa categoria i polisaccaridi come amido e cellulosa, e le proteine come caseina e glutine.
2. Polimeri prodotti tramite sintesi chimica “classica” usando monomeri biologici e rinnovabili. Un ottimo esempio è l’acido polilattico, un biopoliestere polimerizzato a partire da monomeri di acido lattico. I monomeri a loro volta possono essere prodotti dalla fermentazione di carboidrati contenuti nelle derrate alimentari.
3. Polimeri prodotti da microrganismi o batteri geneticamente modificati. Essenzialmente si parla di poliidrossialcanoati.

Le tre categorie sono rappresentate schematicamente nella figura 2.1

Materiali appartenenti a tutte e tre le categorie sono già stati utilizzati per gli imballaggi o sono comunque stati presi in considerazione. Malgrado ciò il campo dell'imballaggio è tutt'ora dominato da polimeri derivanti dal petrolio come il polietilene (PE) e il polistirene (PS), nonostante i già citati problemi ambientali connessi con l'uso di materiali non rinnovabili.

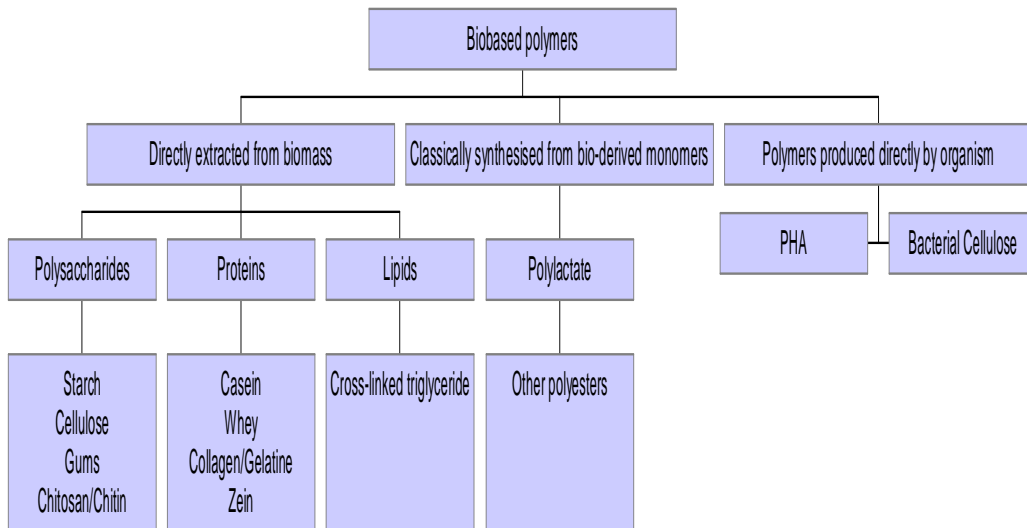


Figura 2.1 Presentazione schematica dei biopolimeri a seconda dell'origine (van Tuil *et al.* 2000)

I problemi associati con i biopolimeri sono triplici: performance, processabilità e costi. Anche se questi fattori sono in qualche modo collegati, i problemi dovuti a performance e processabilità sono più pronunciati con i polimeri estratti direttamente della biomasse. Al contrario, i polimeri appartenenti alle categorie 2 e 3 sopra citate generalmente presentano ottime performance e possono essere trasformati in film usando le normali tecniche già usate per i materiali convenzionali. Tendono invece ad essere più costosi se paragonati ai materiali sintetici (a parità di performance e processabilità).

I biopolimeri più comunemente disponibili (categoria 1) sono estratti principalmente da piante e animali, sia di origine agricola che marina. Esempi sono la cellulosa, l'amido, le pectine e chitine, e proteine come caseina, proteine del siero, collagene e proteine della soia. Tutti questi polimeri sono, per natura, idrofilici e talvolta cristallini, caratteristiche che causano i problemi di performance e processabilità.

La cellulosa è un ottimo esempio. E' il più abbondante polimero naturale presente sulla Terra, ed è essenzialmente un polimero non ramificato del glucosio. Grazie alla struttura regolare e ai legami idrogeno che si formano fra i gruppi ossidrilici presenti sulle catene adiacenti, le catene di cellulosa si aggregano formando fibrille, che a loro volta si avvolgono a spirale a formare le fibre. La cellulosa è un materiale molto economico, ma difficile da usare a causa della sua natura idrofilica, della sua insolubilità e della struttura

cristallina. Per la produzione di film di cellophane la cellulosa deve essere dissolta in una miscela molto tossica e aggressiva di idrossido di sodio e carbonio disulfide con produzione di acido solforico. Il cellophane presenta buone proprietà meccaniche, ma resta sempre idrofilico, non è termoplastico e quindi non può essere termosaldato. Il cellophane è spesso rivestito con NC-W o PVDC per supplire proprio alle sue scarse proprietà di barriera contro l'umidità. D'altro lato, presenta ottime proprietà di barriera contro i gas, anche se queste vengono ridotte in presenza di media e elevata umidità relativa. Il rivestimento riduce l'influenza dell'umidità nei confronti delle proprietà di barriera contro i gas, ma innalza inevitabilmente i costi di produzione.

In alternativa si trova sul mercato un elevato numero di derivati della cellulosa. Si tratta soprattutto di carbossimetil-cellulosa, metil-cellulosa, etil-cellulosa, idrossietil-cellulosa, idrossipropil-cellulosa e cellulosa acetata. Di tutti i derivati solo quest'ultima è usata nell'imballaggio alimentare grazie alle buone proprietà di barriera e al fatto che ben si presta alla produzione di film plastici, anche se richiede l'aggiunta di più del 25% di agenti plastificanti. In verità molti derivati della cellulosa posseggono ottime proprietà di *film-forming*, ma sono semplicemente troppo costosi per un utilizzo su larga scala. Questa è una diretta conseguenza della struttura cristallina della cellulosa che rende il processo iniziale di derivazione complesso e costoso.

L'amido, il polisaccaride di riserva di cereali, legumi e tuberi, è un'altra materia prima economica, rinnovabile e largamente disponibile. Come materiale per l'imballaggio alimentare, l'amido è biodegradabile e poco costoso, ma anche idrofilico (scarse proprietà di barriera contro il vapore acqueo). Inoltre è parzialmente cristallino e da solo non è in grado di formare film con adeguate proprietà meccaniche a meno che non venga trattato con plastificanti, legato con altri materiali (soprattutto polimeri sintetici come l'alcool polivinilico, anche se rimane comunque molto sensibile all'umidità), oppure geneticamente o chimicamente modificato. Sono tuttavia pochi gli amidi totalmente modificati presenti sul mercato. Infatti, sebbene l'amido sia meno cristallino e più chimicamente accessibile rispetto alla cellulosa, il procedimento rimane costoso ed è necessario utilizzare trattamenti "leggeri" onde evitare la degradazione dell'amido stesso. Per sviluppare le piene potenzialità dell'amido devono essere fatti ancora passi avanti. Esso rimane comunque il più promettente polisaccaride per la produzione di biofilm, grazie alla disponibilità, al basso costo, alla biodegradabilità e al fatto che è più facilmente lavorabile rispetto alla cellulosa. La sfida consiste proprio nello sviluppare strategie che migliorino le proprietà di barriera e la stabilità dei film senza eliminare questi fattori favorevoli.

Tradizionalmente le proteine sono usate per la produzione di film adesivi ed edibili, ma sono state attentamente considerate anche per la produzione di film da imballaggio in quanto i film prodotti posseggono eccellenti proprietà di barriera contro i gas. Tuttavia, come per l'amido, le proprietà meccaniche e di barriera sono influenzate dall'umidità relativa, sempre a causa della natura idrofilica delle proteine. Anche in questo caso le soluzioni che si possono intraprendere sono l'accoppiamento con altri materiali o la modificazione chimica. Solo la cheratina è totalmente insolubile, ma a causa della sua particolare struttura e dell'alto contenuto di gruppi cisteinici è anche molto difficile da processare, e le proprietà meccaniche sono ancora scarse. Caseine, glutine e proteine di soia invece presentano buone proprietà meccaniche e non si dissolvono direttamente in acqua, ma in parte la assorbono, quindi dimostrano una certa resistenza all'acqua, ma solo in determinate condizioni.

Usando la sintesi chimica "classica" per la produzione dei polimeri, è possibile ottenere un ampio spettro di potenziali biopoliesteri. Di tutte queste possibilità i polimeri dell'acido polilattico (PLA) sono quelli con maggiore potenziale per una produzione e un utilizzo su larga scala.

L'acido lattico, il monomero alla base dell'acido polilattico (PLA), può essere facilmente ottenuto dalla fermentazione di derrate ricche di carboidrati, come mais o grano, oppure di prodotti di scarto dell'agricoltura e dell'industria.

L'acido polilattico è un poliesteri le cui proprietà sono strettamente legate al rapporto esistente tra i due stereoisomeri (D e L) dell'acido lattico. Usando 100% L-PLA si ottiene un materiale con un elevato grado di cristallinità e un'elevata temperatura di melting. Usando invece un mix di D- e L-PLA si ottiene un polimero amorfo con una temperatura di transizione vetrosa (T_g) di circa 60°C, troppo bassa per alcune applicazioni nel campo dell'imballaggio alimentare. Un copolimero 90%D e 10%L dà invece un film resistente, flessibile e biodegradabile, con buone proprietà meccaniche e di barriera contro l'umidità. Il costo finale del polimero dipende dall'efficienza della fermentazione iniziale.

I poliidrossialcanoati (PHAs), di cui il poliidrossibutirrato (PHB) è il più comune, sono composti che vengono sintetizzati da alcuni microrganismi per poi essere utilizzati come fonte di energia e di carbonio. Alcuni PHAs possono essere ottenuti anche per fermentazione. Sono totalmente biodegradabili e biocompatibili, ma le loro proprietà dipendono dalla composizione in monomeri, che a sua volta dipende dalla natura della fonte di carbonio utilizzata per la sintesi. In generale hanno eccellenti proprietà di *film forming*, di *processability* e sono resistenti all'acqua, per proprietà meccaniche e di

barriera assomigliano molto ai polimeri sintetici (PE, PP, PET). Ancora una volta la scoglio da superare è il costo di produzione, la cui riduzione sembra molto meno vicina rispetto a quella del PLA. [tabella 2.1]

Polimero	Proprietà di barriera contro il vapore acqueo	Proprietà di barriera contro l'ossigeno	Proprietà meccaniche
Cellulosa/cellophane	Scarse	Buone	Buone
Cellulosa Acetata	Moderate	Buone	Moderate (necessita plastificanti)
Amido	Scarse	Buone	Moderate (necessita plastificanti)
Proteine	Scarse	Buone	Moderate
PHAs	Buone	Buone	Buone
PLA	Moderate	Scarse-Moderate	Buone
LDPE	Buone	Scarse	Moderate-Buone
PS	Buone	Buone	Scarse-Moderate

Tabella 2.1 Confronto delle proprietà di diversi biopolimeri tra di loro e con LDPE e PS (adattamento da Petersen *et al.* 1999)

2.2.2 Proprietà di barriera nei confronti di gas e vapore acqueo

Gli alimenti richiedono specifiche condizioni atmosferiche per mantenere la loro freschezza e la qualità durante tutto il periodo di conservazione. Proprio per questo aumenta sempre più il numero di prodotti che vengono confezionati in atmosfera protettiva, ovvero con una specifica miscela di gas (in genere ossigeno, anidride carbonica e azoto) volta a conservare le caratteristiche di qualità e freschezza. Per assicurare una composizione gassosa costante all'interno dell'imballaggio, i materiali devono avere determinate proprietà di barriera.

La letteratura fornisce numerose informazioni sulle proprietà di barriera dei biopolimeri. Tuttavia il confronto tra i diversi biopolimeri è complesso e talvolta impossibile, a causa delle diverse condizioni e dei diversi equipaggiamenti richiesti per le misure.

Nonostante sia innegabile che ancora molto deve essere fatto per migliorare le proprietà di barriera, per quel che riguarda l'ossigeno i biopolimeri imitano abbastanza bene le

proprietà di barriera dei materiali tradizionali. Bisogna inoltre ricordare che l'approccio tradizionale per la produzione di film con elevate prestazioni consiste nell'utilizzo di più materiali che vengono poi accoppiati: i cosiddetti multistrato o poliaccoppiati. Il poliaccoppiato più diffuso consiste in uno strato di etilenvinilalcol (EVOH) combinato con polietilene a bassa densità (LDPE), in modo da unire le proprietà meccaniche di quest'ultimo con le proprietà di barriera del EVOH. Un simile approccio può benissimo essere utilizzato anche per i biopolimeri, per esempio abbinando un film ricavato da proteine o amido con un film di PLA o PHA. Gli ultimi studi sono volti a migliorare le proprietà di barriera dei biopolimeri grazie alla deposizione sui film di un sottile strato di silicati allo stato di plasma oppure di specifici nanomateriali.

In generale la permeabilità all'ossigeno e la permeabilità nei confronti degli altri gas sono strettamente legate, e i materiali tradizionali presentano un rapporto fisso tra la permeabilità all'ossigeno e quella all'anidride carbonica (1:3-6). Questa relazione si osserva anche nei biopolimeri (da 1:7 fino a 1:12), anche se alcuni di essi (es. PLA e amido) tendono ad essere più permeabili all'anidride carbonica rispetto ai materiali tradizionali, soprattutto all'aumentare dell'umidità relativa ambientale (Guilbert *et al.* 1996).

Come riportato nella loro descrizione, molti biopolimeri sono per natura idrofilici. Questa affinità per l'acqua si traduce in una elevata permeabilità nei confronti del vapore acqueo, ma implica anche un'influenza dell'umidità ambientale sulle proprietà di barriera nei confronti dei gas: maggiore è il livello di umidità maggiore risulta essere la permeabilità ai gas (effetto barriera basso). Ciò non è atteso in film di PLA o PHA che presentano, infatti, una bassa permeabilità (effetto di barriera elevato) nei confronti del vapore acqueo, paragonabile a quella del LDPE.

2.2.3 Proprietà termiche e meccaniche

Entrambe queste proprietà sono importanti per la produzione del biopolimero, ma anche durante l'utilizzo dell'imballaggio prodotto con tale materiale. La maggior parte dei materiali ricavati da fonti rinnovabili mostrano performance simili ai polimeri convenzionali. Ciò significa che tra i biopolimeri è possibile trovare:

- a. Polimeri polistirene-simili (relativamente rigidi e poco resistenti alle alte temperature)
- b. Polimeri polietilene-simili (relativamente flessibili e poco resistenti alle alte temperature)

c. Polimeri polietilentereftalato-simili (relativamente rigidi e molto resistenti al calore)

Le proprietà meccaniche dei biopolimeri, in termini di resistenza e rigidità, non sono molto diverse da quelle dei polimeri convenzionali. Ricordiamo comunque che tutte queste caratteristiche possono essere migliorate tramite l'utilizzo di plastificanti, agenti che favoriscono il crosslinking, o fibre.

2.2.4 L'impatto ambientale: biodegradabilità e compostaggio

I termini "biodegradazione", "materiale biodegradabile" e "compostaggio" sono molto comuni, ma vengono spesso utilizzati in modo errato diventando quindi fonte di fraintendimenti. La solubilità in acqua è frequentemente considerata sinonimo di biodegradabilità, e biodegradabilità un sinonimo di compostaggio. Il termine "biodegradabile", di per se, non è utile in quanto ha un significato troppo ampio: è il generico riconoscimento che, nella biosfera, esiste almeno un enzima in grado di rompere i legami chimici di un determinato polimero. Questo, comunque, non vuol dire che il materiale venga sempre degradato (occorrono particolari condizioni ambientali) e assolutamente non implica un processo rapido.

La Direttiva CE n.62/94 ha specificato che il compostaggio dei rifiuti da imballaggio è una forma di riciclaggio, in quanto il prodotto originale (l'imballaggio) viene trasformato in un nuovo prodotto (il compost, sostanza simile all'humus).

Il tipo di trattamento biologico¹ ha un ruolo molto importante nel raggiungimento dei target minimi fissati dalla Direttiva, soprattutto in quei casi dove altre forme di riciclaggio non sono praticabili per ragioni economiche o tecniche. La Direttiva aveva inoltre indicato la necessità di uno standard europeo, in modo da elencare quali caratteristiche dovesse avere un imballaggio per poter essere dichiarato compostabile e, quindi, per poter essere sottoposto a questa particolare forma di riciclaggio. La definizione di uno standard risulta particolarmente importante perché materiali non compatibili con il compostaggio possono ridurre la qualità del prodotto finale, rendendolo inadatto all'uso agricolo e quindi commercialmente inaccettabile. Da un punto di vista economico, il compostaggio può essere considerata una forma di riciclo solo se il prodotto finale viene reimpresso nel

¹ Il trattamento biologico può essere aerobio (compostaggio) o anaerobio (biometanizzazione). Il compostaggio porta alla trasformazione dei rifiuti in anidride carbonica, acqua e compost, destinato poi ad usi agricoli. La biometanizzazione porta invece alla formazione di biogas (metano e anidride carbonica) e fanghi. Questi vengono successivamente trasformati in compost. Per questo il termine compostaggio è usato per indicare in generale il trattamento biologico dei rifiuti solidi, sia per via aerobica che per via anaerobica.

mercato. Da un punto di vista ambientale è considerato una forma di riciclaggio solo se il compost viene reintegrato nel ciclo del carbonio, rigenerando i naturali cicli biologici.

Questi standard sono stati introdotti con la EN13432 “Requisiti per il recupero dei rifiuti da imballaggio tramite compostaggio e biodegradazione”. Secondo questa norma europea, un imballaggio è compostabile se è formato da componenti i quali sono stati tutti individualmente qualificati come compostabili.

In questo modo l’analisi sul compostaggio di un imballaggio è ridotto all’analisi di compostaggio dei singoli materiali costitutivi. Il vantaggio è evidente: i materiali utilizzati nel settore dell’imballaggio sono numericamente limitati, mentre il possibile numero di combinazioni, e quindi di imballaggi, è molto più elevato. Se le analisi e i test dovessero essere fatti per ogni singolo tipo di imballaggio il tutto diverrebbe inutile e antieconomico. In questo modo invece basta ottenere la certificazione di conformità per le materie prime (compresi coloranti e inchiostri) e nessun’altro tipo di test dovrà essere fatto, a meno che i materiali non vengano intimamente uniti a formare un nuovo materiale. È il caso dell’unione di due film plastici o della carta e di un film plastico, a formare un multistrato. In questo caso, il nuovo materiale deve essere testato separatamente, per vedere come il nuovo spessore e la nuova struttura fisica influiscano sul risultato finale. Dati, questi, che non possono essere ricavati dai singoli materiali iniziali.

Un materiale per essere compostabile deve essere:

- Biodegradabile, ovvero convertibile metabolicamente in anidride carbonica;
- Disintegrabile, ovvero frammentabile e non più visibile nel compost finale;
- Non avere effetti negativi sul processo di compostaggio;
- Non avere effetti negativi sul compost finale (es. riducendone il valore agronomico o causando effetti tossicologici sul processo di crescita delle piante).

Il tempo di compostaggio [tabella 2.2] rappresenta il lasso di tempo richiesto per raggiungere un livello accettabile di disgregazione del materiale originale, che non deve più essere riconoscibile nel compost finale. Questo tempo non riflette quello necessario per una biodegradazione completa: il processo può benissimo essere completato durante l’utilizzo del compost. Il livello di tecnologia applicato affligge enormemente il tempo di compostaggio, così come le dimensioni delle particelle del materiale di partenza.

Il compostaggio di un materiale dipende molto dalle sue proprietà. Per esempio, il primo passaggio del compostaggio consiste quasi sempre in una idrolisi. Ovviamente la resa di questa fase dipenderà dalla idrofilicità e dalla permeabilità al vapore acqueo del materiale.

Materiali	Amido	PHB	Proteine	PLA	PHA	Cellulosa	PA	CA	Legno
Tempo	<1	1	1,5	0,5-1,5	1-3	1,5-3,5	3-6	3,5-6	4-6

Tabella 2.2 Tempi di compostaggio (in mesi) di vari materiali, rinnovabili e non. Si intende un livello tecnologico medio e un processo aerobio. (van Tuil *et al.* 2000)

2.3 POTENZIALI APPLICAZIONI ALIMENTARI DEI BIOPOLIMERI

L'obiettivo di questo capitolo è presentare lo stato dell'arte per quel che riguarda l'applicazione dei biopolimeri nel settore dell'imballaggio alimentare e identificare potenziali future applicazioni. In letteratura si trovano pochi esempi di *biobased materials* usati per imballaggi primari nel settore alimentare. Probabilmente ciò è da attribuire al fatto che gli studi sull'uso dei biopolimeri sono ancora ad uno stadio iniziale e che i risultati rimangono confidenziali a causa della competitività sul mercato.

Basandosi sulle informazioni attualmente disponibili e sulle proprietà dei biopolimeri, in letteratura sono state individuate nei prodotti carni, ortofrutticoli, lattiero-caseari, surgelati, secchi, snack, piatti pronti e nelle bevande le categorie di alimenti dove i polimeri convenzionali potrebbero essere sostituiti dai *biobased food packaging materials*.

2.3.1 Prodotti carni

Nell'imballaggio della carne rossa due fattori sono considerati critici: quello microbiologico e il colore. Per ottenere il tipico colore rosso della carne fresca, dovuto all'ossimioglobina, è necessario un certo livello di ossigeno, quindi film permeabili a tale gas. Tuttavia l'ossimioglobina è solo uno stato transitorio del pigmento, e un'eccessiva concentrazione di ossigeno non porta solo a sviluppo microbico, ma anche a decolorazione (la produzione di metamioglobina, dal colore rosso bruno, è irreversibile nel tessuto morto). E' quindi necessario che il materiale utilizzato per l'imballaggio abbia una discreta permeabilità all'ossigeno, ma una scarsa permeabilità al vapore acqueo (che deve essere trattenuto per evitare la disidratazione del prodotto) e all'anidride carbonica (nel caso si utilizzi MAP).

I polimeri convenzionali utilizzati sono PVC, PE, PS, PS espanso, PA o PET. Molti biopolimeri hanno la permeabilità all'ossigeno richiesta, e la soluzione migliore potrebbe essere un vassoio di amido oppure PLA e/o PHB, e un film di cellulosa acetata, PLA oppure ricavato da proteine.

2.3.2 Prodotti ortofrutticoli

In molti polimeri sintetici il rapporto tra permeabilità all'ossigeno e quella all'anidride carbonica è fisso ed è circa 1:4. Lo stesso rapporto in alcuni biopolimeri può arrivare ad essere 1:30, ben adattandosi agli elevati livelli respiratori caratteristici dei prodotti vegetali. E' limitativa invece l'elevata permeabilità al vapore acqueo che favorirebbe una più veloce disidratazione e deperimento del prodotto. I biopolimeri potrebbero essere utilizzati per fabbricare reti totalmente degradabili, oppure si potrebbe pensare in generale a vassoi a base di amido ricoperti da film di PLA, cellulosa acetata o cellophane. Anche i laminati di chitina e cellulosa sembrano aver dato buoni risultati (Makino e Hirata 1997).

2.3.3 Prodotti lattiero-caseari

Questi prodotti richiedono: una bassa permeabilità all'ossigeno, in modo da evitare l'ossidazione dei lipidi e la crescita di microrganismi indesiderati; una protezione dalla luce per evitare l'irrancidimento ossidativo, che a sua volta determina perdita di colore, di nutrienti e formazione di odori sgradevoli; infine, una bassa permeabilità al vapore acqueo in modo da evitare la perdita di acqua. Attualmente uno svariato numero di materiali convenzionali vengono usati, a seconda del tipo di prodotto. Per il latte, per esempio, vengono usati vetro, PET o tetrapak, che potrebbero essere sostituiti da bottiglie di PLA o PHB oppure con cartoni rivestiti di film sempre di PLA o PHB e pigmenti, in modo da fornire la protezione dalla luce. L'acido polilattico potrebbe risultare la soluzione migliore anche per l'imballaggio dei formaggi industriali o dello yogurt in sostituzione al PS (vedi capitolo 4).

2.3.4 Prodotti secchi

Il fattore più critico per la conservazione dei prodotti secchi è l'umidità, che potrebbe portare a tutta una serie di conseguenze a seconda del tipo di prodotto: perdita di croccantezza, ossidazione dei lipidi o delle vitamine, perdita di aroma e colore, crescita di muffe, crepe sulla superficie del prodotto. I più importanti requisiti dell'imballaggio devono quindi essere elevate caratteristiche di barriera nei confronti di umidità, ossigeno e luce e anche resistenza meccanica.

Anche in questo caso i biopolimeri più interessanti sono la carta e il cartone rivestiti con PLA o PHB.

2.3.5 Bevande

I fattori che limitano la shelf-life delle bevande sono vari a seconda del tipo di prodotto. In generale si parla di ossidazione dei vari componenti (nutrienti, pigmenti), imbrunimento non enzimatico, crescita microbica, migrazione di monomeri e, nel caso delle bevande gasate, perdita di anidride carbonica. Per questo gli imballaggi devono presentare bassa permeabilità a gas, luce e vapore acqueo, assenza di migrazione e, nel caso di bevande con basso pH, resistenza all'acidità.

I materiali convenzionali usati al giorno d'oggi sono principalmente vetro, PET, HDPE, PP, PC, PVC e tutta una serie di poliaccoppiati soprattutto per i succhi di frutta. Studi danesi (vedi capitolo 4) hanno dimostrato che PLA e PHB potrebbero risultare ideali per l'imballaggio di bevande, soprattutto se uniti insieme (PHB presenta migliori proprietà di barriera sia a gas che a vapore acqueo). Anche il cartone rivestito con PLA, PHB o amido modificato, in modo da migliorare le proprietà di barriera del cartone stesso, potrebbe essere potenzialmente utilizzabile.

2.3.6 Snacks

Le più comuni cause di deterioramento di questi cibi sono la perdita di croccantezza e l'irrancidimento dei grassi. Per questo sono necessarie soprattutto una bassa permeabilità a gas e vapore acqueo, ma anche elevate proprietà di barriera contro la luce e una certa resistenza meccanica sarebbero fortemente consigliate.

Attualmente gli snacks vengono confezionati con materiale multistrato, molto spesso metallizzati. Ancora una volta il cartone rivestito con PLA, PHB o amido modificato potrebbe essere la risposta migliore. Per ridurre la penetrazione alla luce, i biomateriali potrebbero essere trattati con pigmenti o ossido di titanio.

2.3.7 Piatti pronti

I piatti pronti sono una categoria molto eterogenea, ma comunemente la loro shelf-life viene ridotta soprattutto a causa di fenomeni ossidativi e crescita di microrganismi. Per questo sono richiesti materiali da imballaggio con bassa permeabilità a ossigeno e vapore acqueo. Requisiti che diventano ancora più importanti nel caso in cui i *ready meals* vengano confezionati sottovuoto o in atmosfera modificata.

Al giorno d'oggi come imballaggi vengono usate vaschette di PE, talvolta laminato in modo da ridurre ulteriormente la permeabilità all'ossigeno, con un' ulteriore protezione

meccanica costituita dal cartoncino. Anche in questo caso l'utilizzo di cartoncino rivestito con PHB sembrerebbe la scelta migliore. Purtroppo il rivestimento della carta con PHB, o in generale con altri biopolimeri, risulta più difficoltosa rispetto al rivestimento del PE. Questo a causa della scarsa adesività dei biopolimeri. Inoltre, la finestra di sigillatura è molto più stretta rispetto a quella del PE, con il risultato che, oltre all'alto costo dei materiali, anche i requisiti in termini di tecnologia e macchinari sulla linea di produzione sono più alti.

2.3.8 Prodotti surgelati

Ancora una volta le principali cause di degradazione di tali prodotti sono l'ossidazione dei lipidi e la degradazione di vitamine e pigmenti. Per questo agli imballaggi sono richieste elevate proprietà di barriera nei confronti del vapore acqueo (in modo da ridurre la perdita di umidità) dell'ossigeno e della luce. Sono necessarie anche ottime proprietà meccaniche, soprattutto considerato che alle basse temperature queste potrebbero modificarsi rendendo il materiale più fragile e sensibile agli stress meccanici.

I materiali convenzionali utilizzati in questo campo sono principalmente LDPE e cartone ricoperto con uno strato di PVC. I biopolimeri possono essere utilizzati per i prodotti surgelati solo se si trova il modo di ridurre la loro permeabilità in condizioni di bassa temperatura, in modo da poterli paragonare ai materiali convenzionali attualmente utilizzati. La soluzione migliore risulta sempre essere cartone rivestito di PHB, ma solo se i problemi presentati in precedenza (adesività) vengono risolti.

Nella tabella 2.3 vengono riassunte le potenziali applicazioni dei biopolimeri nel campo alimentare secondo ciò che è riportato dalla letteratura. La tabella ci mostra chiaramente come la letteratura al riguardo sia piuttosto limitata (molte applicazioni sono solo state teorizzate). Questo è sicuramente dovuto al ridotto lasso di tempo per il quale i materiali vengono resi disponibili per i test, ma molto rilevante è anche la mancanza di specifici test sui consumatori che sarebbero molto utili per capire la reale capacità di penetrazione nel mercato di questi materiali.

Prodotto Alimentare	Funzioni critiche dell'imballaggio	Materiali convenzionali	Biobased Materials
Prodotti carnei	Scarsa permeabilità al vapore acqueo e ai gas	PVC, PE, PS, PS espanso, PA o PET	vassoio di amido oppure PLA e/o PHB, e un film di cellulosa acetata, PLA oppure ricavato da proteine
Prodotti ortofrutticoli	Permeabilità ai gas bilanciata; Scarsa permeabilità al vapore acqueo	PVC, LDPE, HDPE, PS, carta kraft	vassoi a base di amido ricoperti da film di PLA, cellulosa acetata o cellophane
Prodotti lattiero-caseari	Bassa permeabilità all'ossigeno, al vapore acqueo e alla luce	Vetro, PET, tetrapak, PS	bottiglie di PLA o PHB; cartoni rivestiti di film sempre di PLA o PHB e pigmenti
Prodotti secchi	Bassa permeabilità all'ossigeno, al vapore acqueo e alla luce; resistenza meccanica	Carta kraft con LDPE; cartone con finestre di CA; OPP; LDPE con alluminio.	Carta/cartone rivestiti con PLA/PHB
Bevande	Bassa permeabilità all'ossigeno, al vapore acqueo e alla luce; resistenza all'acidità	vetro, PET, HDPE, PP, PC, PVC, poliaccoppiati	PLA, PHB, cartone rivestito con PLA/PHB
Snacks	Bassa permeabilità all'ossigeno, al vapore acqueo e alla luce; resistenza meccanica	multistrati	Cartone rivestito con PLA/PHB e pigmenti/ossido di titanio
Piatti pronti	Bassa permeabilità all'ossigeno, al vapore acqueo	PE	Cartoncino rivestito con PHB

Prodotti surgelati	Bassa permeabilità all'ossigeno, al vapore acqueo e alla luce	LDPE, Cartone e PVC	Cartone rivestito con PHB
---------------------------	---	---------------------	---------------------------

Tabella 2.3 Potenziali applicazioni alimentari per gli imballaggi ricavati da fonti alimentari e confronto con i materiali attualmente usati (adattamento da Haugaard *et al.* 2000)

2.4 CONTATTO CON GLI ALIMENTI, SICUREZZA E LEGISLAZIONE

Gli imballaggi alimentari realizzati con biopolimeri non solo devono soddisfare tutti i criteri correlati con il sistema “alimento” (le già citate proprietà di barriera, meccaniche, ottiche, chimiche, termiche, etc.), ma devono anche adattarsi alla legislazione vigente, soprattutto in termini di interazioni con l'alimento.

Il punti focali della legislazione dell'Unione Europea sull'imballaggio alimentare sono:

- prevenire la migrazione di sostanze tossiche o contaminanti nell'alimento a livelli nocivi per la salute umana;
- evitare che le eventuali contaminazioni danneggino l'integrità, la composizione e le proprietà organolettiche dell'alimento;
- far sì che tutte le sostanze chimiche che rientrano nella produzione di un imballaggio siano regolamentate e la loro quantità mantenuta sotto determinati limiti.

Tutto ciò si è tradotto in una lista di monomeri e sostanze di partenza autorizzate (*positive list*), ma soggette a specifici limiti di migrazione (SML). Inoltre per tutte è stato fissato un limite massimo di migrazione (OM) oltre il quale si parla di “contaminazione inaccettabile” dell'alimento. I limiti di migrazione vengono fissati sulla base della quantità massima di migranti che non causano effetti biologici sugli animali usati come test. Si assume poi che una persona di 60kg mangi per l'intera vita, ogni giorno, 1kg di prodotto alimentare confezionato nel materiale in questione. Il limite massimo di migrazione in Europa è stato fissato a 60mg/kg di alimento oppure 10mg/dm².

Le principali Direttive CE sono la n. 111/93 sulla cellulosa e la n. 128/90 per i materiali plastici. Quest'ultima è stata di recente abrogata dalla Direttiva CE n. 91/99.

Nella lista sono inclusi numerosi materiali di partenza dei biopolimeri come il glucosio, il saccarosio, l'acido lattico, l'albumina, la cellulosa e l'amido. Altri materiali possono essere trovati invece nella lista degli additivi autorizzati (es. gelatine, destrine, pectine, derivati della cellulosa, caseine, amido e derivati, acido lattico e derivati).

La migrazione è di fatto l'unico parametro che viene originato dall'imballaggio stesso e potrebbe causare inavvertitamente problemi all'alimento o alla salute dei consumatori.

Test e metodologie per determinare la migrazione (sia SML che OM) sono stati sviluppati per i materiali cellulosici e plastici. Questi test sono basati sull'immersione dei materiali in un liquido che funge da simulante alimentare, in particolari condizioni di tempo e temperatura. Il fatto che i biopolimeri siano idrofilici potrebbe in qualche modo alterare i risultati dei test a loro sfavore. Per questo sarebbe auspicabile la messa a punto di metodiche specifiche per i *biobased materials*.

Attualmente la determinazione della sicurezza dei biopolimeri si basa sugli stessi principi di quella dei polimeri convenzionali. Si deve, però, tener conto delle peculiari caratteristiche dei biopolimeri e del fatto che potrebbero contenere additivi (naturali o sintetici) non comuni invece nei materiali convenzionali. Allo stesso modo, il comportamento, in termini di migrazione, di alcuni additivi potrebbe essere diverso quando si trovano immersi in una "matrice" di biopolimeri rispetto a quando si trovano nei materiali convenzionali.

In ogni caso, tutte le attuali applicazioni dei biopolimeri in campo alimentare soddisfano la normativa europea vigente, sia per quel che riguarda la migrazione di monomeri nel prodotto alimentare, sia per la contaminazione microbiologica, ovvero la potenziale migrazione di microrganismi attraverso l'imballaggio. L'utilizzo, invece, dell'imballaggio stesso come fonte di carbonio da parte di microrganismi è stato osservato per alcuni biopolimeri (es. PHB), ma solo a condizione che l'alimento sia carente sotto questo punto di vista. Infatti quando il prodotto alimentare contiene sia minerali che una fonte di carbonio, nessuna degradazione dell'imballaggio è stata osservata (Cerny *et al.* 1993).

Invece la potenziale perdita di integrità potrebbe rivelarsi un problema. Come già sottolineato l'idrofilicità di alcuni biopolimeri potrebbe rivelarsi problematica, portando alla perdita delle proprietà di barriera e meccaniche. Quindi una delle sfide da affrontare prima dell'applicazione a livello industriale di imballaggi prodotti con materiali rinnovabili, è il far collimare la durata dell'imballaggio con quella della shelf-life del prodotto. Gli imballaggi realizzati con biopolimeri devono mantenere stabili le loro proprietà di barriera e meccaniche durante tutta la durata della conservazione del prodotto, e solo successivamente il materiale si deve degradare. Non è raro però riscontrare le condizioni ambientali ideali per la degradazione anche durante il condizionamento. E' quindi facile comprendere come il controllo dei normali parametri ambientali durante la conservazione (attività dell'acqua, pH, il livello di ossigeno, il tempo e la temperatura) sia, nel caso dei *biobased food packaging materials*, ancora più importante.

2.5 IL MERCATO DEI MATERIALI RICAVATI DA FONTI RINNOVABILI

A prima vista, sembrerebbero essere disponibili sui giornali scientifici e attraverso i media una massiccia dose di informazioni riguardo i biopolimeri. Tuttavia la maggior parte di queste informazioni riguardano le loro applicazioni generali in imballaggi primari. Ben poco invece si trova sulle effettive e reali applicazioni e, quindi, sul mercato attuale. Anche dal punto di vista economico sono molte di più le informazioni potenziali che non i dati reali. In pratica ancora non esiste un mercato separato per i *biobased food packaging materials* (si parla di mercato di nicchia). Non di meno può essere istruttivo analizzare brevemente il mercato e il suo possibile futuro sviluppo.

2.5.1 Il valore aggiunto

Tutti i materiali destinati all'imballaggio alimentare devono soddisfare i requisiti in termini di performance e di sicurezza descritti precedentemente. Inoltre devono presentare un rapporto costi/benefici economicamente vantaggioso. Al momento attuale è proprio questo lato economico il punto dolente nell'utilizzo dei biopolimeri. Infatti tutti i benefici vengono messi in secondo piano dall'elevato costo dei materiali stessi, se confrontato con il costo dei materiali convenzionali.

Al di là di questo c'è tuttavia da considerare la possibilità, nell'utilizzo dei biopolimeri, di portare un valore aggiunto al prodotto finale dovuto a:

- Vantaggi di marketing. I biopolimeri derivano da fonti naturali e completamente rinnovabili. Di conseguenza si sposano appieno con il concetto di sostenibilità ambientale e questo può rappresentare una nuova leva nei confronti dei consumatori. Alcuni studi hanno però dimostrato come la questione ambientale e la sostenibilità siano percepite dai consumatori in modo diverso rispetto alla comunità scientifica. Per esempio, per i consumatori la sostenibilità consiste in un minore spreco delle risorse attualmente disponibili. C'è quindi bisogno di un'educazione dei consumatori, ma è anche importante dimostrare loro che l'utilizzo dei biopolimeri porta effettivi vantaggi.
- Vantaggi nella catena produttiva. Anche un solo giorno in più di shelf-life può significare guadagni e quindi rientro degli investimenti.
- Vantaggi dal punto di vista economico nella gestione dei rifiuti. Il vantaggio degli imballaggi prodotti con biopolimeri è che possono essere compostati insieme ai residui alimentari, eliminando quindi i costi di separazione. In molti paesi il

compostaggio è il metodo di smaltimento dei rifiuti più economico. In quei paesi, invece, dove esso non è ancora industrialmente diffuso i biopolimeri possono essere inceneriti senza rilascio di gas inquinanti o indesiderati.

- Apposita legislazione e minori tasse. Sarebbe opportuno incoraggiare la diffusione di tali materiali, per esempio tassando l'incenerimento dei rifiuti da imballaggio e promuovendo invece il compostaggio, e quindi di fatto favorendo economicamente le industrie che usano i biopolimeri. Allo stesso tempo è però necessaria una specifica legislazione, soprattutto per quel che riguarda una chiara etichettatura degli imballaggi prodotti con i biomateriali, in modo da favorirne il riconoscimento da parte del consumatore e quindi la corretta separazione dei rifiuti senza creare confusione.

2.5.2 Il mercato

Nonostante sia ancora presto per parlare di un vero mercato per i materiali ricavati da fonti rinnovabili destinati all'imballaggio, i dati di produzione e vendita del 2006 mostrano una notevole crescita della domanda di bioplastiche. Malgrado molte delle attuali attività siano solo a livello sperimentale e, solo occasionalmente, ci siano state reali applicazioni a livello locale (es. Danone in Germania), l'associazione European Bioplastics ha indicato per il 2006 un incremento sino al 100% rispetto all'anno precedente e per il 2007 è già in atto la conferma di questo trend.

Analizzando più nello specifico le quote di mercato appare però evidente che ad oggi, nonostante il continuo susseguirsi di brevetti e di nuove ingegnerizzazioni, la domanda di biopolimeri è soddisfatta principalmente da due produttori con due diverse classi di polimeri:

- a. Amido il cui maggiore esempio è il Mater-Bi® sviluppato dalla Novamont (Italia). Il Mater-Bi® è una bioplastica, ricavata da amido di mais non ogm, completamente biodegradabile in diversi ambienti (es. suolo, compostaggio) anche a temperatura ambiente, in accordo con EN 13432. Questa bioplastica viene utilizzata per produrre vaschette termoformate, reti estruse e tessute, film trasparenti, sacchetti per la GDO. Il film può essere ottenuto con normali macchine per LDPE, con temperature di estrusione più basse e con la possibilità di rigenerare gli scarti sempre con tecniche simili a quelle in uso per LDPE. Il Mater-Bi® è facile da stampare e ha saldabilità simile al PE. Il mercato è di circa 20.000 tonnellate l'anno (dati Novamont) per la maggior parte, però, votati al non food.

b. Acido polilattico (PLA), il cui principale esempio è il NatureWorks® della Cargill-Dow (USA). Questo biofilm può essere biorientato e termoformato. Presenta la proprietà meccaniche del PET e del PP, è completamente biodegradabile e può essere prodotto utilizzando macchinari standard. La produzione nello stabilimento di Blair in Nebraska, si aggira intorno alle 140.000 tonnellate l'anno (dati 2005) .

Nel complesso, si stima che attualmente il consumo europeo di bioplastiche sia di 40.000 t/anno (per le plastiche convenzionali nel 2003 si parlava di 40×10^6 tonnellate/anno). Per questa ragione la prospettiva di crescita del settore è comunque molto concreta (a titolo esemplificativo nel 2001 il consumo era stato di sole 25.000 tonnellate). In generale per l'intero settore si stima un mercato potenziale che nel medio periodo potrà raggiungere il 10% dei consumi complessivi di materie plastiche, raggiungendo presumibilmente per il mercato europeo la quota di 1×10^6 tonnellate/anno nel 2010 e di 5×10^6 tonnellate/anno nel 2020.

Una grossa spinta alla crescita di questo mercato è dovuta senza alcun dubbio alle scelte commerciali della grande distribuzione (GDO). Negli ultimi anni infatti quest'ultima ha, anche sulla base di un'aumentata consapevolezza nei confronti delle tematiche ambientali mostrata dalla clientela, avviato alla commercializzazione una serie di prodotti "ecologici". Alcune aziende europee di GDO che propongono già da tempo tali prodotti alla clientela sono: Coop (Italia), Carrefour (Francia), Tesco (Gran Bretagna), Marks & Spencer (Gran Bretagna), Delhaize (Belgio), Rewe (Germania), Edeka (Germania), Spar (Austria), Albert Heijn (Olanda).

Il prezzo dei biopolimeri si mantiene ancora su livelli elevati in quanto vengono prodotti su scala ridotta, un fattore che in questo momento influenza il prezzo finale molto di più del prezzo del materiale di partenza o del livello di tecnologia applicato. Quando si sarà arrivati ad una produzione su scala industriale allora saranno questi ultimi due fattori a pesare maggiormente sul prezzo finale.

CAPITOLO TERZO

POLIMERI DELL'ACIDO LATTICO (PLAs)

3.1 BREVI CENNI ALLE TECNOLOGIE DI PRODUZIONE E ALLE PROPRIETA' DEI FILM PLASTICI

Prima della descrizione dei polimeri dell'acido lattico e delle loro caratteristiche e potenzialità, è utile una breve disquisizione sui materiali plastici, la loro produzione e le loro proprietà, se non altro per porre chiarezza nella terminologia.

Si definiscono materie plastiche delle sostanze organiche macromolecolari che per la loro plasticità, cioè capacità di deformarsi in modo permanente, in determinate condizioni possono essere facilmente foggiate nei più vari modi. Il termine "plastica" indica comunemente sia i polimeri termoplastici che quelli termoindurenti. Entrambi questi polimeri sono molecole organiche formate da migliaia di unità (monomeri alifatici oppure aromatici) ripetute e legate insieme a formare una lunga catena ad elevato peso molecolare, in genere compreso tra 5.000 e 100.000 Da. In alcuni casi la catena polimerica può contenere anche più tipi di monomeri (copolimeri). Molto spesso sono presenti delle corte ramificazioni laterali. Alcune di queste ramificazioni possono connettere le lunghe catene principali (crosslinking) in modo da rendere il polimero nel complesso più rigido e resistente.

I polimeri termoindurenti sono un gruppo di materie plastiche che, dopo una prima fase di rammollimento dovuto al riscaldamento, induriscono per effetto della reticolazione tridimensionale. Nella fase di rammollimento, per effetto combinato di calore e pressione, questi polimeri risultano formabili. Se però questi materiali vengono scaldati dopo l'indurimento, non tornano più a rammollire, bensì si decompongono carbonizzandosi. Fanno parte di questa categoria per esempio le resine fenoliche ed epossidiche. Nel settore dell'imballaggio alimentare questi polimeri sono scarsamente usati.

I polimeri termoplastici sono invece un gruppo di materie plastiche che acquistano malleabilità, cioè rammolliscono, sotto l'azione del calore. In questa fase possono essere modellate o formate in oggetti finiti e quindi per raffreddamento tornano ad essere rigidi. Questo processo, teoricamente, può essere ripetuto più volte. Fanno parte di questa categoria la maggior parte dei polimeri usati nel *food packaging* come PET, HDPE e LDPE, PS, PVC, PP etc.

I materiali termoplastici vengono scaldati a temperatura prossima o superiore alla temperatura di fusione in modo da renderli sufficientemente plastici e deformabili. A questo punto esistono diverse tecniche di produzione. La più comune è l'estrusione. Questa consiste essenzialmente nel forzare per compressione, tramite un meccanismo a vite, il materiale attraverso una filiera opportunamente sagomata che produce un manufatto continuo. Questa tecnica permette di ottenere fogli, film, tubi, profilati, pellicole, lastre e anche borse. Una volta estrusi i film possono essere immediatamente orientati per allungamento trasversale e/o longitudinale a dare film orientati oppure biorientati. In pratica il film estruso forma una bolla che viene espansa da aria pressurizzata. Questa bolla viene quindi sottoposta a forze longitudinali e/o trasversali che danno l'orientazione del film, quindi il tutto si riduce di nuovo a film che viene avvolto nelle bobine.

Una variante del processo di estrusione è la coestrusione, in cui si lavorano contemporaneamente materiali diversi (da 3 a 7 in genere, ma sono stati lavorati anche 11 materiali contemporaneamente) che escono dalla matrice accoppiati (*multi-layer films*). In alternativa i materiali possono essere lavorati separatamente e successivamente accoppiati tramite i processi di rivestimento o laminazione.

I materiali termoplastici possono essere anche termoformati. La termoformatura prevede la lavorazione di fogli di plastica riscaldati che vengono formati su stampi con forme apposite in vuoto o in aria compressa (per ottenere per esempio i contenitori per le uova). La maggior parte delle plastiche possono essere facilmente termoformate anche se alcune necessitano di particolari modifiche, come per esempio l'aggiunta di agenti nucleanti, che accelerano il processo di cristallizzazione per poi poter tagliare ed eliminare le parti in eccesso dallo stampo, o di additivi per evitare che il polimero diventi troppo cristallino e quindi fragile.

Esistono infine le tecniche di formatura per iniezione e soffiaggio, usate per la produzione degli imballaggi cavi (es. bottiglie), e quella per iniezione ad elevata pressione che permette di ottenere oggetti di qualunque forma.

Le proprietà dei polimeri plastici rilevanti dal punto di vista produttivo e meccanico dell'imballaggio sono:

- Grado di polimerizzazione: è il numero di unità monometriche che costituisce una singola macromolecola. Esso influenza le caratteristiche chimiche-fisiche e le prestazioni tecniche.
- Peso molecolare: è la media dei pesi molecolari delle singole macromolecole. A parità di PM medio un polimero può presentare curve diverse di distribuzione del

peso molecolare. In particolare i vari PM possono essere raggruppati entro un intervallo ristretto di valori attorno al PM medio, oppure distribuirsi entro un'ampia fascia. In quest'ultimo caso percentuali abbastanza elevate di bassi PM influenzano negativamente molte proprietà del polimero.

- Temperatura di transizione vetrosa (T_g): rappresenta il valore di temperatura che segna il confine tra lo stato amorfo vetroso e lo stato amorfo gommoso. In pratica a questa temperatura il polimero termoplastico si trasforma da materiale rigido e fragile in un materiale più elastico, capace di subire deformazioni senza andare incontro a fratture. I polimeri con una bassa T_g sono materiali resistenti e flessibili a basse temperature, mentre i polimeri con un'alta T_g sono fragili a basse temperature, mentre sono più resistenti a quelle elevate. I valori di transizione vetrosa ai quali si fa comunemente riferimento sono in realtà dei valori medi, dipendendo questa grandezza dal gradiente di temperatura con il quale viene effettuato il raffreddamento, dalla distribuzione dei pesi molecolari medi e dalla presenza di additivi. In particolare, per abbassare la T_g di un polimero e quindi renderlo più flessibile e plasmabile, si possono usare i plastificanti: queste molecole si posizionano tra le catene polimeriche distanziandole e permettendo loro di muoversi più liberamente a temperature inferiori rispetto a quelle necessarie senza plastificante.

- Temperatura di fusione dei solidi cristallini (T_m): è la temperatura alla quale il polimero fuso inizia a solidificare in una forma cristallina. I polimeri che non presentano questo comportamento sono detti amorfi, ma anche i cosiddetti polimeri cristallini presentano una componente amorfa (in genere il 50-70%). Questo è il motivo per il quale lo stesso campione di polimero può avere sia una temperatura di transizione vetrosa che una temperatura di fusione.

A temperature superiori a T_m il polimero si trova allo stato liquido o viscoso. Il modulo di elasticità è praticamente nullo e si ha deformazione plastica qualunque sia l'intensità della forza applicata. Il polimero in queste condizioni è pronto per essere plasmato e stampato. È importante però non superare mai la temperatura di degradazione (T_d) al di sopra della quale i legami covalenti tra gli atomi all'interno delle catene vengono distrutti e il polimero si degrada (brucia o incenerisce). La T_d rappresenta quindi il limite superiore di utilizzo del polimero.

- Grado di cristallinità: è definito come la percentuale in peso della sostanza allo stato cristallino rispetto al peso totale. Esso dipende dalla struttura delle molecole componenti e dalla presenza di ramificazioni, infatti più i polimeri hanno struttura lineare non ramificata maggiore è il grado di cristallinità. Un elevato grado di cristallinità determina un maggiore impaccamento delle catene con conseguente

aumento della densità, della rigidità e della durezza e della resistenza alle elevate temperature.

E' possibile fare in modo che un polimero solidifichi con il grado di cristallinità il più alto possibile, relativamente alla sua struttura, controllando le modalità con cui viene condotto il raffreddamento al di sotto della T_m . In particolare più bassa è la velocità di raffreddamento, più tempo hanno le catene di riordinarsi e quindi più probabile è ottenere domini cristallini. Esistono comunque altre soluzioni (irradiazione e orientazione per trazione).

- Proprietà meccaniche: determinano la risposta del materiale stesso alle forze applicate. Queste proprietà dipendono dal tipo di materiale (e cioè dalla sua composizione chimica e dalle forze di legame presenti in esso), dalle modalità con cui è stato ottenuto e dall'eventuale trattamento termico o meccanico subito. Inoltre la risposta è funzione della temperatura ed è notevolmente influenzata dall'ambiente. Importantissimo è pure il tipo di sollecitazione e la sua velocità di applicazione. Quando si parla di proprietà meccaniche si è subito portati a pensare alla resistenza. Esistono però diversi tipi di resistenza:

- a) Resistenza alla trazione: un corpo è sollecitato a trazione quando una forza applicata tende ad allungarlo; il campione, prima di rompersi, si allunga in misura tanto più notevole quanto più il materiale è plastico.
- b) Resistenza alla compressione: la forza applicata tende ad accorciare il corpo invece che allungarlo.
- c) Resistenza alla flessione: le forze sono applicate perpendicolarmente all'asse del campione e tendono a curvarlo.
- d) Resistenza alla torsione: le forze applicate tendono a torcere le fibre.
- e) Resistenza al taglio: le forze applicate tendono a far scorrere uno sull'altro due piani vicini.
- f) Durezza: è la resistenza che il materiale oppone alla penetrazione

La resistenza massima ci dice quanta forza serve per rompere un campione del materiale che ci interessa. Non ci dice, però, cosa accade al campione mentre stiamo applicando la forza. Questo ce lo dice uno studio sull'allungamento. L'allungamento non è che un tipo di deformazione, nello specifico quella causata dalla trazione. La deformazione è una semplice variazione della forma di qualunque cosa che viene sottoposta ad uno sforzo. Ci sono un altre cose che si possono misurare e che sono correlate all'allungamento (quale sia la più importante dipende dal materiale che stiamo studiando). Due importanti proprietà che possiamo misurare sono l'allungamento a rottura (quanto possiamo allungare il campione prima che si rompa)

e l'allungamento elastico (la percentuale di allungamento che si può raggiungere prima di avere una deformazione permanente).

Se vogliamo sapere quanto un materiale resiste alla deformazione si misura una cosa detta modulo (*tensile modulus*), quindi si crea un diagramma dove si riporta lo sforzo in relazione alla deformazione (figura 3.1).

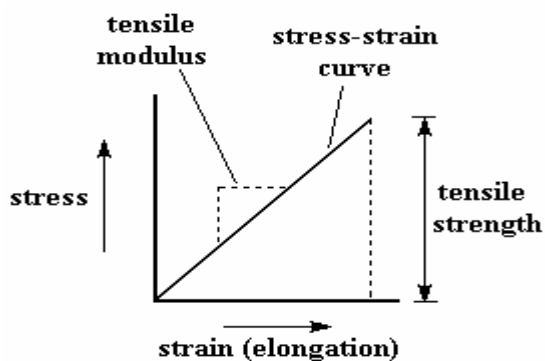


Figura 3.1 Esempio di curva sforzo-deformazione

L'altezza della curva quando il campione si rompe è la resistenza alla trazione, mentre la pendenza della curva è il modulo di trazione. Se la pendenza è ripida, il campione ha un alto modulo di trazione cioè resiste alla deformazione. Se la pendenza è bassa, il campione ha un basso modulo e quindi si deforma facilmente.

Raramente i polimeri presentano una curva semplice come quella riportata nella figura 3.1. Molto più spesso la pendenza non è costante con l'incremento dello sforzo, ma cambia in base allo sforzo applicato.

Viene, infine, indicato come *yield point o yield stress* lo stress iniziale che bisogna applicare affinché inizi la deformazione (non riportato in figura).

Infine, le proprietà dei film plastici importanti ai fini della tutela della qualità dell'alimento sono:

- Permeabilità al vapore acqueo: viene indicata anche con WVTR (acronimo di *water vapour transmission rate*) e deve essere sempre riportata la temperatura e l'U.R.% alla quale è stata misurata;
- Permeabilità all'ossigeno e ai gas in generale
- Permeabilità alla luce: il modo migliore per descrivere il comportamento di un solido trasparente ad un irraggiamento luminoso è lo spettro di trasmissione/assorbimento UV/VIS. Gli spettri forniscono utili informazioni per valutare la capacità di un materiale di mascherare radiazioni potenzialmente pericolose per l'alimento (in genere quelle ultraviolette, ma a volte anche quelle visibili possono essere dannose alla qualità dell'alimento confezionato).

3.2 L'ACIDO LATTICO

L'acido lattico è un acido organico (acido 2-idrossipropanoico) che si può trovare in molti prodotti di origine naturale. Fu isolato per la prima volta dal latte nel 1780 dal chimico svedese Scheele e fu prodotto per la prima volta commercialmente nel 1881. La solidificazione per auto-esterificazione venne ottenuta già alcuni anni dopo il primo isolamento. La dimerizzazione dell'acido lattico policondensato in lattide e la seguente polimerizzazione con l'apertura dell'anello sono citate per la prima volta da Carothers *et al.* già nel 1932. All'epoca però l'utilizzo dei polimeri costituiti da unità di acido lattico venne considerato impossibile a causa della loro instabilità all'umidità. Proprio grazie a questa loro caratteristica, invece, vennero rivalutati negli anni '60 e divennero evidenti i vantaggi per un impiego nel campo delle applicazioni mediche sottoforma di fibre. Da allora c'è stato un costante incremento della ricerca nel campo dei polimeri dell'acido lattico, dapprima esclusivamente per un'applicazione medica, successivamente anche per altri usi.

L'acido lattico, dal punto di vista chimico, è un semplice idrossiacido che presenta un carbonio asimmetrico (figura 3.2). È quindi una delle più piccole molecole dotate di attività ottica, ovvero la capacità di ruotare il piano di vibrazione della luce polarizzata. In particolare lo stereoisomero L(+) è, come indica il segno, destrogiro ovvero ruota il piano di vibrazione della luce polarizzata in senso orario, mentre lo stereoisomero D(-) è levogiro, quindi ruota tale piano in senso antiorario. L'enantiomero L(+) è quello che viene prodotto dalla ghiandole mammarie dei mammiferi, mentre i sistemi batterici producono entrambi gli enantiomeri.

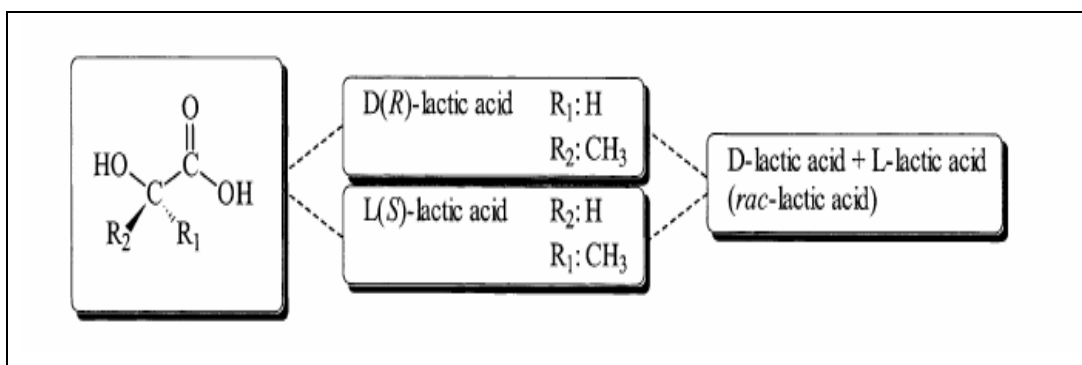


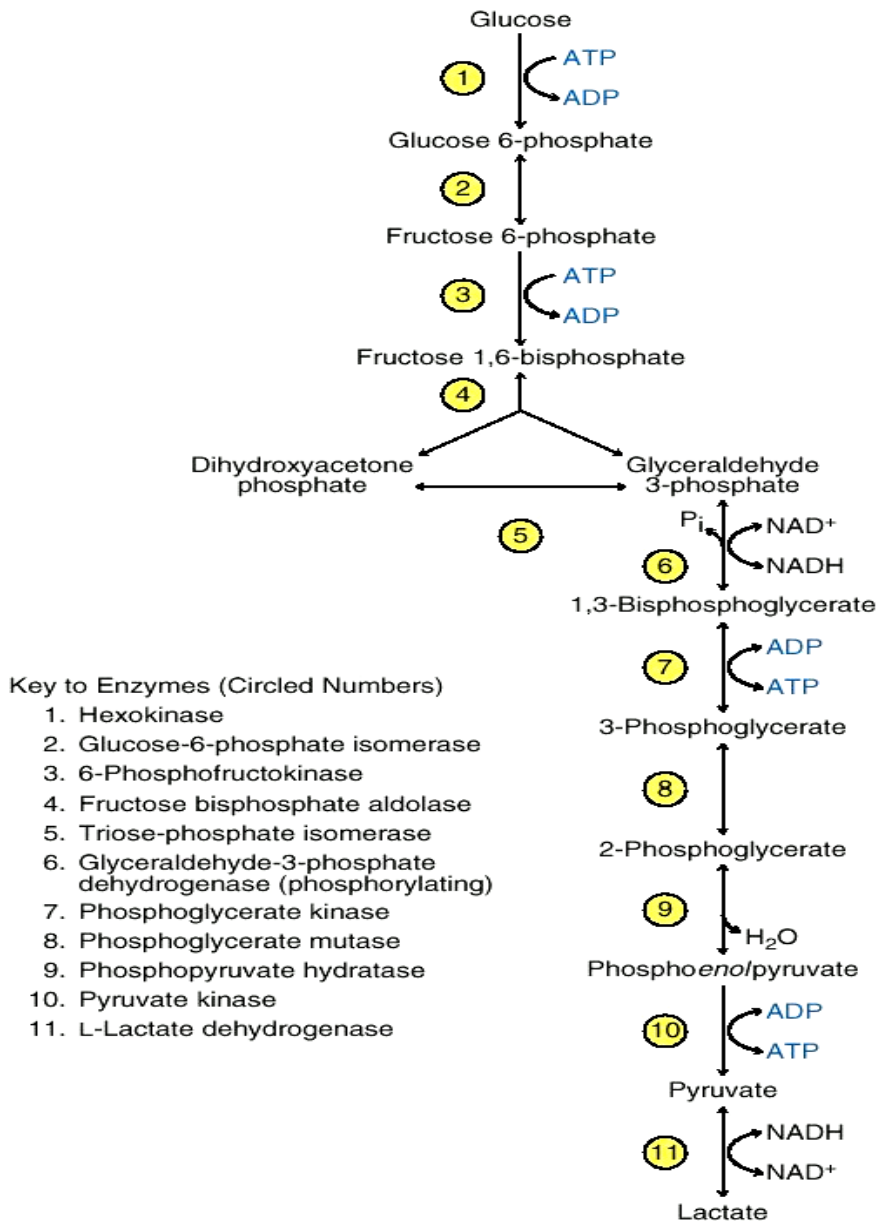
Figura 3.2 Formula dell'acido lattico e dei suoi stereoisomeri

La maggior parte dell'acido lattico prodotto a livello industriale è ottenuto grazie alla fermentazione batterica: il glucosio, ricavato da polimeri più complessi, entra nella glicolisi e alla fine il piruvato viene trasformato in acido lattico grazie all'azione dell'enzima lattato deidrogenasi. Il rapporto tra i due stereoisomeri D e L viene

determinato dalla specificità dell'enzima. Oltre al glucosio anche altri carboidrati possono essere utilizzati (es. maltosio, lattosio, saccarosio) come materiale di partenza, a seconda delle potenzialità dei vari ceppi batterici.

Per la fermentazione vengono usati principalmente batteri omofermentanti (genere *Lactobacillus*, *Lactococcus*), ovvero che danno come prodotto finale della fermentazione esclusivamente acido lattico seguendo la via fermentativa detta di Embden-Meyerhof (figura 3.3) Durante il processo fermentativo è molto importante controllare parametri quali il pH, la temperatura e, in alcuni casi, l'agitazione. Oltre alla fonte di carbonio, i batteri per crescere e fermentare richiedono proteine e altri nutrienti complessi come nucleotidi, vitamina B₁₂ e amminoacidi. In genere la fermentazione commerciale avviene in batch (sistema chiuso). Si parte con una concentrazione in zucchero del 5-10% e sono necessari dai 3 ai 5 giorni per ottenere acido lattico in concentrazione del 90-99%. Nel brodo finale sarebbe auspicabile un'elevata concentrazione di acido lattico in modo da aumentare la resa finale del processo. Tuttavia un'elevata concentrazione di acido significa anche tossicità e inibizione della crescita dei batteri. Per evitare ciò sono stati sviluppati diversi metodi di neutralizzazione o di estrazione. Il principale metodo di separazione consiste nell'aggiungere carbonato di calcio o idrossido di calcio al brodo in modo da ottenere lattato di calcio, un sale solubile. Il brodo di fermentazione viene quindi filtrato per rimuovere le cellule batteriche e altre impurità insolubili. Quindi il filtrato viene evaporato, ricristallizzato e acidificato con acido solforico in modo da ottenere acido lattico grezzo. Il solfato di calcio (insolubile) viene filtrato ed eliminato, mentre l'acido lattico viene purificato.

Figura 3.3 Via fermentativa di Embden-Meyerhof



3.3 I POLIMERI DELL'ACIDO LATTICO (PLAs)

L'acido polilattico (PLA) chimicamente appartiene alla famiglia dei poliesteri alifatici ed è un polimero termoplastico e biodegradabile di origine vegetale che viene prodotto con processi di fermentazione e distillazione a partire da amido, principalmente di mais. E' un polimero trasparente, brillante, resistente e rigido che può essere facilmente processato con i macchinari standard per produrre film, fibre o recipienti termoformati. Ha proprietà simili al polistirene (PS).

L'acido polilattico è uno dei pochi polimeri nel quale la struttura stereochimica può essere facilmente modificata attraverso la polimerizzazione di una miscela controllata dei due stereoisomeri D e L. In questo modo si produce un polimero ad elevato peso molecolare più o meno amorfo o cristallino che può essere usato per il contatto alimentare in quanto generalmente riconosciuto come sicuro (GRAS, *generally recognised as safe*). Il PLA amorfo è solubile in molti solventi organici, mentre il polimero cristallino è solubile in solventi clorinati o benzene ad elevate temperature.

Per poter essere prodotto su larga scala l'acido polilattico deve possedere un'adeguata stabilità termica, in modo da mantenere il peso molecolare e le proprietà e di evitare la degradazione. I polimeri dell'acido lattico vanno incontro a degradazione e temperature superiori ai 200°C, a causa di fenomeni di idrolisi, scissione della catena principale a causa di ossidazioni, reazioni di transesterificazione inter- e intra-molecolari e riformazione dei lattidi. La degradazione dipende dal tempo, dalla temperatura, dalla presenza di impurità a basso peso molecolare e dalla concentrazione dei catalizzatori. Catalizzatori e oligomeri, infatti, diminuiscono la temperatura di degradazione aumentando quindi il grado di degradazione stesso. Inoltre possono causare viscosità e cambiamento nella proprietà reologiche del polimero, una diminuzione delle proprietà meccaniche e la comparsa di fumo durante il processo produttivo.

Il PLA può essere degradato in natura per semplice idrolisi dei legami estere e non richiede la presenza di enzimi per catalizzare tale reazione. Il tasso di degradazione dipende dalle dimensioni e dalla forma dell'articolo, dal rapporto tra gli isomeri e dalla temperatura alla quale avviene l'idrolisi. Il processo di degradazione prevede due diversi step:

1. idrolisi della catena per ottenere oligomeri a più basso peso molecolare. Questa fase viene accelerata dalla presenza di acidi o basi, mentre la durata dipende molto dalla temperatura e dal livello di umidità. E' stato dimostrato che la reazione si autocatalizza grazie al distacco dei gruppi carbossilici terminali (Pitt *et al.* 1981, Malin *et al.* 1996).

- Digestione dei prodotti dell'idrolisi da parte dei microrganismi fino ad ottenere anidride carbonica, acqua e compost.

3.4 TECNOLOGIA DI PRODUZIONE DEI PLAs

Le proprietà dei polimeri a base di acido lattico dipendono molto dal rapporto e dalla distribuzione dei due stereoisomeri. I polimeri possono essere sintetizzati in diversi modi che verranno in seguito descritti e che si trovano schematizzati nella figura 3.4. Per quel che riguarda la nomenclatura dei polimeri ottenuti tramite le diverse reazioni di polimerizzazione, in letteratura c'è molta confusione e molte contraddizioni. In genere, i polimeri derivati dall'acido lattico tramite polimerizzazione a condensazione (PC) diretta dell'acido lattico vengono chiamati *poly(lactic acid)*, mentre i polimeri ottenuti tramite polimerizzazione con apertura dell'anello (*ring-opening polymerization*, ROP) attraverso l'intermediario lattide vengono detti *poly(lactide)*. Con il termine PLAs ci si riferisce ad entrambi.

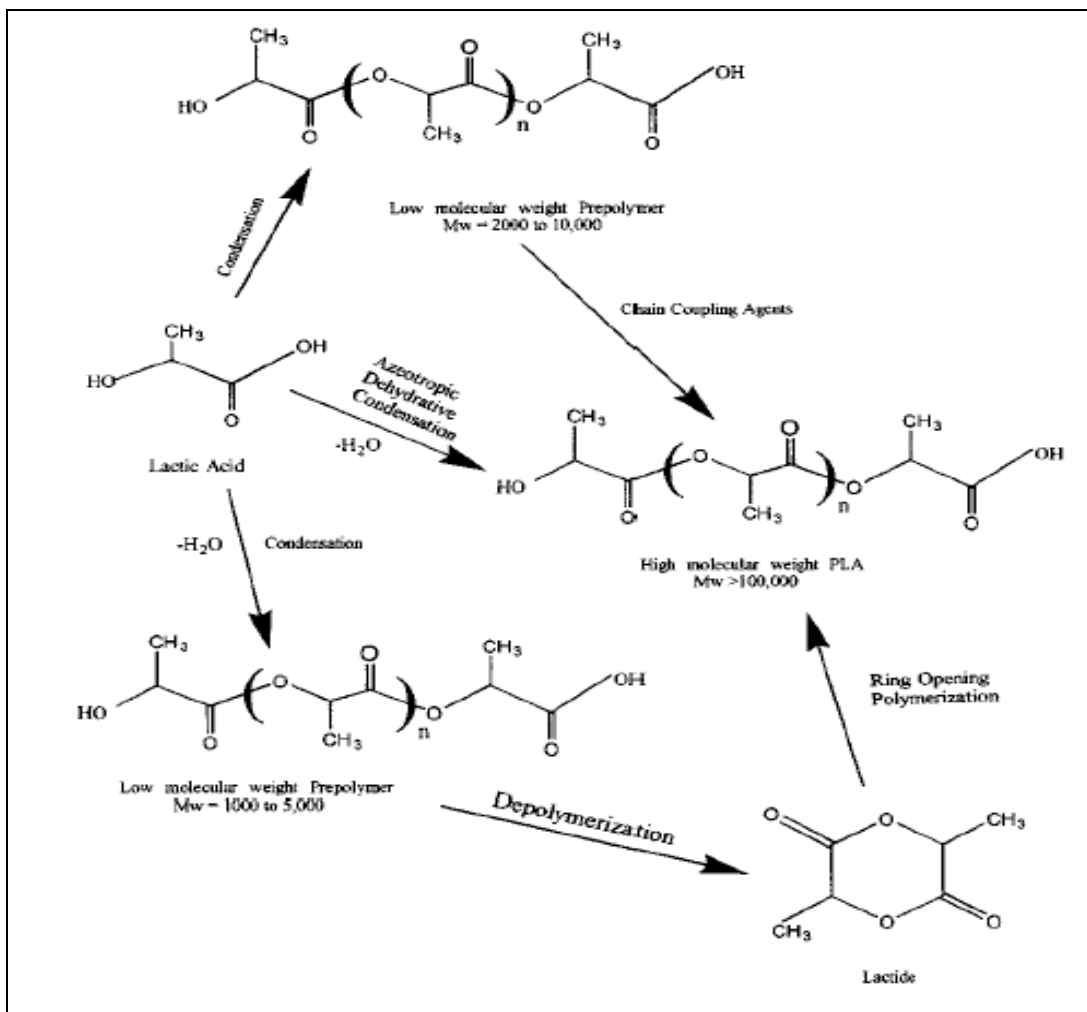


Figura 3.4 Metodi di sintesi per ottenere PLAs ad elevato peso molecolare

3.4.1 Policondensazione diretta (PC)

I primi polimeri a base di acido lattico sono stati ottenuti per policondensazione diretta, usando come monomero l'acido lattico appunto. In questo tipo di reazione l'acqua viene eliminata per condensazione e attraverso l'uso di un solvente sotto vuoto spinto e a elevata temperatura (figura 3.5). Il polimero finale può essere composto da un unico stereoisomero, da una combinazione di D- e L-acido lattico in diversi rapporti oppure anche da acido lattico in combinazione con altri idrossiacidi. Il lato negativo della policondensazione diretta è che si tratta di una reazione all'equilibrio, dove è molto difficile rimuovere le quantità residue di acqua, limitando quindi il peso molecolare raggiungibile nel prodotto finale. Di conseguenza con la PC si possono produrre solo polimeri a basso o intermedio peso molecolare, fragili e simili al vetro, inutilizzabili proprio a causa delle scarse proprietà meccaniche. Il basso peso molecolare è dovuto anche alla presenza di impurità. Per ovviare a tale inconveniente sono state messe a punto diverse soluzioni come l'utilizzo di coadiuvanti per favorire l'esterificazione (es. 2-triclorometile carbonato) oppure di agenti che favoriscono l'estensione della catena (es. isocianati, acido cloridrico) e quindi, di fatto, incrementano il peso molecolare. Ovviamente tutto questo aumenta i costi e la complessità del processo, oltre al fatto che alcuni agenti utilizzati potrebbero non essere biodegradabili.

Altri svantaggi di questo metodo sono la notevole dimensione del reattore richiesto, e la necessità costante di evaporazione e rigenerazione del solvente e il rischio di elevata racemizzazione.

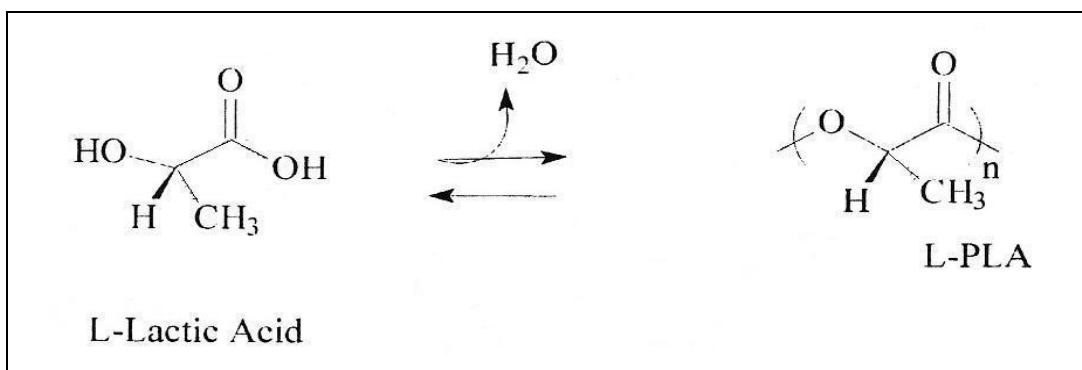


Figura 3.5 Processo di condensazione diretta

Recentemente la Mitsui Toatsu Chemicals ha sviluppato un nuovo processo di policondensazione dove si utilizza la distillazione azeotropica. Si utilizza un solvente ad elevata temperatura di ebollizione per rimuovere l'acqua ed ottenere, quindi, polimeri ad elevato peso molecolare, anche superiore ai 300.000 Da, senza ricorrere all'utilizzo di coadiuvanti o di *chain-extender*.

3.4.2 Polimerizzazione con apertura dell'anello (ROP)

La seconda categoria di polimeri ricavati dall'acido lattico sono quelli ottenuti per polimerizzazione con apertura dell'anello del lattide. Questo tipo di reazione fu realizzata per la prima volta da Carothers nel 1932, ma polimeri ad elevato peso molecolare non furono ottenuti fino a che DuPont nel 1954 non migliorò le tecniche di purificazione del lattide. Il processo è stato poi perfezionato dalla Cargill Dow. Innanzi tutto, per lattide si intende il diestere ciclico (un dimero) dell'acido lattico. L'acido lattico infatti non può formare lattoni come gli altri idrossiacidi in quanto il gruppo ossidrilico (-OH) si trova troppo vicino al gruppo carbossilico (-COOH).

Nella prima fase del processo l'acqua viene rimossa in condizioni moderate (e senza l'uso di solventi) per produrre un pre-polimero dal basso peso molecolare. Questo pre-polimero viene poi depolimerizzato con un catalizzatore per formare una miscela composta dal dimero intermedio ciclico definito lattide. La miscela viene poi purificata attraverso distillazione. Il lattide purificato viene polimerizzato in una polimerizzazione ad apertura di anello senza uso di solventi, impiegando invece un catalizzatore a base di stagno. Il prodotto finale sono i granuli di polilattide (figura 3.6). Quando la polimerizzazione è completa, tutti i monomeri rimasti vengono rimossi tramite vuoto e re-immessi all'inizio del processo. Controllando il grado di purezza del lattide è possibile produrre una vasta gamma di pesi molecolari.

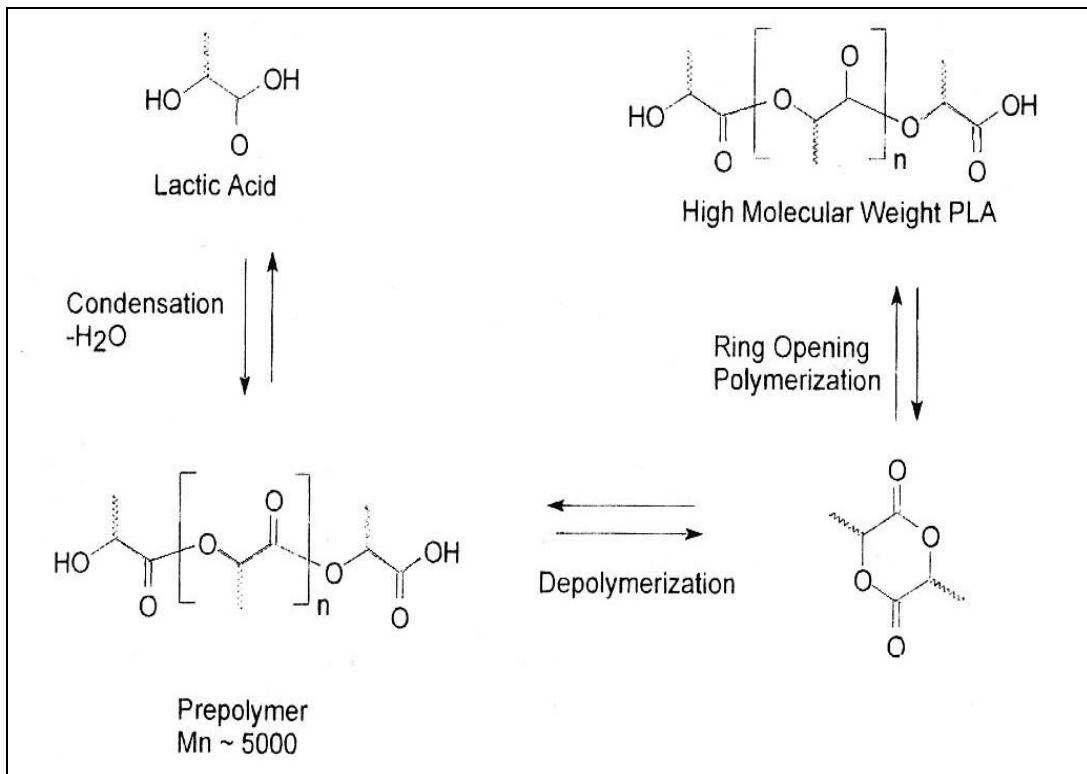


Figura 3.6 Produzione di PLA tramite pre-polimero e lattide

Come abbiamo già detto (paragrafo 3.2) poiché esistono quattro gruppi diversi uniti all'atomo centrale del carbonio, l'acido lattico è una molecola chirale. Le molecole chirali esistono sotto forma di immagini riflesse ovvero stereo-isomere. L'acido lattico otticamente attivo ha uno stereoisomero L e uno D. L'acido lattico sintetizzato chimicamente dà origine ad una miscela racemica (50% D e 50% L). Invece, l'acido lattico derivato dalla fermentazione è costituito generalmente per il 99,5% dall'isomero L e per lo 0,5% dall'isomero D. La produzione del dimero ciclico lattide dà luogo quindi a tre forme potenziali: il lattide D,D (chiamato lattide D), il lattide L,L (chiamato lattide L) e il lattide L,D o D,L chiamato meso-lattide (figura 3.7). Il meso-lattide ha proprietà diverse rispetto ai lattidi D ed L. I lattidi D ed L sono otticamente attivi, ma non il meso-lattide. Prima della polimerizzazione il flusso di lattide viene diviso in un flusso a basso lattide D ed un flusso ad alto rapporto lattide D/ meso-lattide. La polimerizzazione ad apertura di anello può produrre una "famiglia" di polimeri che si differenziano per la distribuzione del peso molecolare e la quantità e la sequenza del lattide D nella base del polimero. I polimeri con alti livelli di lattide L possono essere usati per produrre polimeri cristallini mentre i materiali con più alto lattide D sono più amorfi (vedi paragrafi successivi).

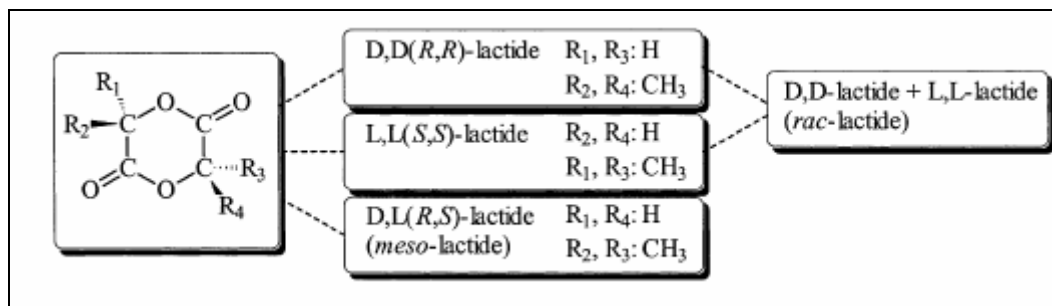


Figura 3.7 Stereoforme del lattide

Il meccanismo di polimerizzazione coinvolto nella ROP può essere di tipo cationico o anionico a seconda del sistema catalitico che viene utilizzato. Tuttavia, questi processi, a causa della loro elevata reattività, vanno spesso incontro a fenomeni negativi come racemizzazione, trans-esterificazione ed elevati livelli di impurità. Per ovviare a questi problemi è stato studiato l'uso di catalizzatori meno reattivi ed è stato riscontrato che Pla ad elevato peso molecolare polimerizza in presenza di stagno, zinco, alluminio oppure di altri metalli pesanti. In particolare lo zinco e lo stagno (II) portano ai polimeri a più elevato livello di purezza. Attualmente il composto più utilizzato è lo stagno (II) ottoato (SnOct₂) grazie alle sue proprietà di solubilità, bassa tossicità e approvazione da parte della Food and Drug Administration, elevata attività catalitica e capacità di favorire la

formazione di polimeri ad elevato peso molecolare con basso livello di racemizzazione (<1%).

La polimerizzazione del lattide utilizzando lo stagno (II) ottoato consiste in un meccanismo di coordinazione-inserimento: l'anello del lattide all'estremità della catena viene aperto e vengono aggiunte due molecole di acido lattico (figura 3.8).

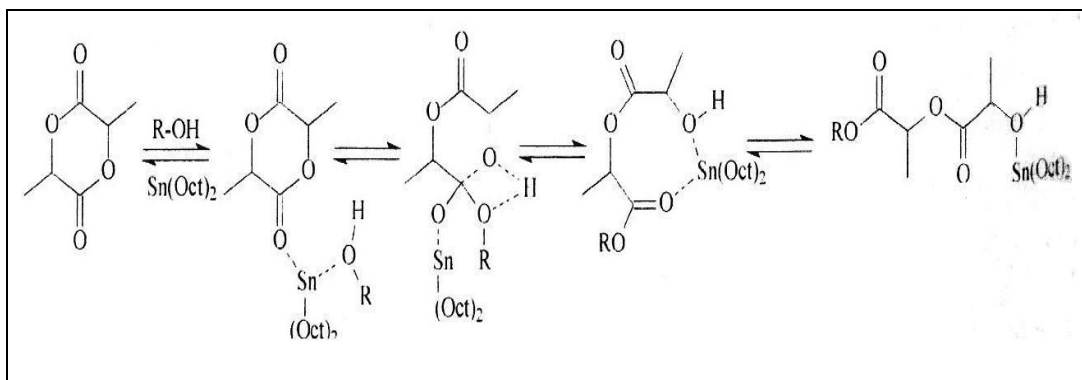


Figura 3.8 Meccanismo di coordinazione-inserimento (R= parte di estensione della catena)

Le tipiche condizioni di reazione sono temperatura 180-210°C, concentrazione di stagno (II) ottoato 100-1000 ppm e 2-5 ore per raggiungere circa il 95% di conversione. E' stato studiato anche l'effetto di alcune variabili sulla reazione di polimerizzazione e i risultati hanno evidenziato come il processo sia influenzato, in ordine, da temperatura > rapporto tra la concentrazione del monomero e quella del catalizzatore > il tempo > il tipo di catalizzatore (stagno oppure zinco). In particolare, l'interazione tra i fattori tempo e temperatura è considerata molto significativa in quanto potrebbe condurre a reazioni di degradazione con conseguente limitazione del peso molecolare e della resa di reazione. E' stato inoltre dimostrato che il peso molecolare del polimero è direttamente correlato con l'ammontare delle impurità ossidriliche, mentre non viene influenzato dalle impurità carbossiliche e dalla concentrazione del catalizzatore. Al contrario, il grado di polimerizzazione viene inibito dai gruppi liberi carbossilici (che si legano al catalizzatore, complessandolo, e riducendone l'attività), mentre viene incrementato dall'eventuale presenza di impurità ossidriliche.

Altri monomeri ciclici possono essere incorporati nei polimeri dell'acido lattico tramite la copolimerizzazione con apertura dell'anello. I più utilizzati sono il glicolide e il ϵ -caprolattone. Questi co-monomeri possono essere organizzati in blocchi oppure possono essere aggiunti a random (figura 3.9)

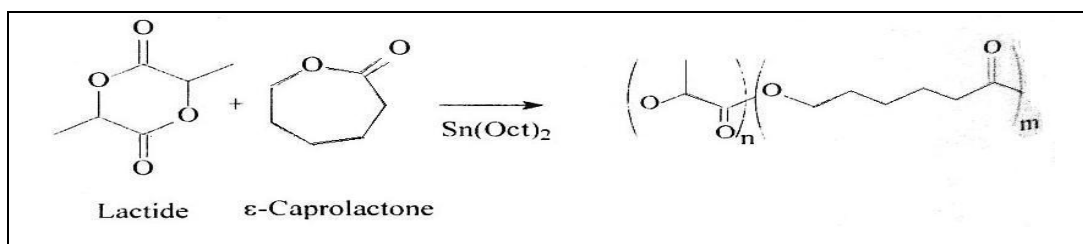


Figura 3.9 Copolimerizzazione di lattide e caprolattone

3.4.3 Modificazioni post-polimerizzazione

Le modificazioni in post-polimerizzazione sono generalmente correlate con le reazioni radicaliche, che possono essere generate da perossidi oppure da radiazioni energetiche.

In numerosi studi si è visto come le modificazioni dei PLAs tramite i perossidi coinvolgano molte proprietà del polimero. In particolare si nota un aumento delle ramificazioni con conseguente riduzione del grado di cristallinità, e quindi riduzione della rigidità e l'ottenimento di un materiale più flessibile. A causa dei cambiamenti strutturali (cristalli più numerosi, ma più piccoli) è stata evidenziata anche una maggiore velocità di idrolisi.

Per quel che riguarda invece le radiazioni ad alta energia, queste vengono utilizzate principalmente per modificare la resistenza al calore oppure per ridurre la solubilità dei polimeri. Dal punto di vista meccanico si è riscontrato, al seguito del trattamento con le radiazioni, una minore elasticità e resistenza alla trazione, quindi materiali più rigidi, ma anche più fragili. Dosi di radiazioni minori di 250 kGray provocano nei PLAs scissioni delle catene, mentre per dosi superiori si è evidenziato un aumento delle reazioni di cross-linking, aumento proporzionale alle dosi di radiazioni, sia in condizioni atmosferiche normali che in atmosfere inerti. Le radiazioni non hanno invece effetto sulla velocità di degradazione idrolitica.

La copolimerizzazione a innesto è invece considerata un'ottima tecnologia per preparare polimeri con proprietà uniche, ed è in genere attuata in uno step di reazione separato. Le reazioni di innesto possono essere indotte chimicamente da plasma oppure da radiazioni (raggi UV, raggi gamma oppure elettroni accelerati). Si tratta di una polimerizzazione su un materiale già formato, durante la quale in genere si forma una nuova catena laterale del polimero già esistente. Nelle copolimerizzazioni a innesto eseguite in plasma, il substrato viene, innanzitutto, trattato al plasma, in modo che si formino radicali sulla superficie e successivamente (in genere in assenza di plasma) vengono aggiunti monomeri, che partendo dai radicali superficiali formano nuove catene polimeriche. La polimerizzazione a innesto con il plasma viene quindi utilizzata per modificare le proprietà di superficie del polimero. Al contrario utilizzando le radiazioni si possono

modificare le proprietà di superficie, ma si possono realizzare anche modificazioni in profondità all'interno della struttura polimerica (tutto dipende dal grado di penetrazione delle radiazioni). Il processo di copolimerizzazione a innesto è in genere rapido e facilmente controllabile e, in questo modo, si possono migliorare le caratteristiche degli imballaggi preformati aggiungendo diversi gruppi funzionali, sia sull'intera superficie che in aree limitate.

Nel processo della copolimerizzazione ad innesto bisogna però tenere conto di diversi fattori come la stabilità termica e alle radiazioni, la differenza di solubilità tra il polimero e i monomeri che si vanno ad innestare, le diverse caratteristiche di cristallinità, struttura e morfologia.

La copolimerizzazione a innesto, utilizzando la tecnologia al plasma, di SiO_x sui polimeri dell'acido lattico è stata sperimentata per ridurre la permeabilità all'ossigeno e al vapore acqueo dei film. Attualmente in letteratura si trovano esempi di modificazioni con la copolimerizzazione a innesto per gli omopolimeri di L-lattide (Johansson, K. 1997 e Södergård, A. 1998) e per i copolimeri di L-lattide e ϵ -caprolattone in diversi rapporti (Holmlund, P. 1999 e Säilynoja *et al.* 1999).

3.5 PROPRIETA' DEI PLAs

Le proprietà dei polimeri dell'acido lattico, come per esempio il punto di fusione, la resistenza meccanica e la cristallinità, sono determinate dalla struttura del polimero (determinata a sua volta dalle differenti proporzioni tra L-, D- e meso-lattide) e dal peso molecolare (influenzato dall'aggiunta di composti ossidrilici come per esempio acido lattico, acqua o alcoli). Come per tutte le altre plastiche, le proprietà finali dei PLAs sono poi influenzate dalle condizioni di processo.

L'abilità, e la possibilità, di controllare l'architettura stereochimica permette un preciso controllo sulla velocità e il grado di cristallizzazione, sulle proprietà meccaniche e sulla temperatura da utilizzare durante i processi tecnologici. La proporzione tra D- e L-lattide determina la morfologia del polimero, e si può ottenere sia un PLAs totalmente amorfo che un polimero con più del 40% di cristallinità. L'idrolisi degradativa finale del polimero è altamente influenzata dal grado di cristallizzazione. È stato dimostrato come un PLA altamente cristallino richieda mesi, se non anni, per essere completamente degradato ad acido lattico, mentre un polimero amorfo può essere degradato in poche settimane. Questo è dovuto all'impermeabilità all'acqua della regione cristallina.

3.5.1 Proprietà termoplastiche

PLA ottenuti da L-lattide puro vengono chiamati anche poli(L-lattidi) (PLLA) e presentano una temperatura di melting teorica a 207°C. Nella pratica il punto di fusione è sempre più basso, tra i 170°C e i 180°C, a causa di impurità e di una certa, seppur minima, racemizzazione. L'introduzione nei poli(L-lattidi) di D-lattide o meso-lattide porta ad irregolarità nella struttura con limitazione della cristallinità. In particolare si nota una riduzione del punto di fusione e del grado di cristallizzazione, mentre non ci sono effetti sulla temperatura di transizione vetrosa che rimane a circa 60°C. Polimeri con più del 93% di L-lattide continuano ad essere cristallini, ma quando il livello di impurità stereochimiche (D-lattide e meso-lattide) raggiunge approssimativamente il 15% il polimero diventa completamente amorfo.

La temperatura ottimale di cristallizzazione dei poli(L-lattidi) è di 105-115°C, ma il processo è relativamente lento, in modo simile al PET. Per misurare la velocità di cristallizzazione si parla di *half-time* ovvero del tempo, misurato per via calorimetrica, che viene impiegato per completare a metà il processo di cristallizzazione. I PLLA hanno un *half-time* di circa 150 secondi, ma per ogni 1% di meso-lattide incorporato nel polimero questo tempo aumenta di circa il 40%. Si può invece velocizzare il processo di cristallizzazione aggiungendo talco o altri agenti nucleanti. L'influenza del meso-lattide e degli agenti nucleanti sulla velocità di polimerizzazione dipende comunque dalla temperatura. Per esempio, a 110°C una aggiunta di talco al 6% in peso porta l'*half-time* da 180 secondi a 25 secondi per PLLA puro, e da 420 secondi a 60 secondi per PLLA contenente 3% di meso-lattide.

Infine, è utile puntualizzare il fatto che i cristalli di L-acido lattico presentano 2 forme: quella pseudo-ortorombica (α) e quella monoclinica (β). Quest'ultima presenta un punto di fusione più basso e quindi risulta meno stabile della forma α .

3.5.2 Solubilità e miscibilità

La solubilità dei polimeri a base di acido lattico è fortemente dipendente dal peso molecolare, dal grado di cristallizzazione e dall'eventuale presenza di altre unità monomeriche presenti nel polimero.

In genere i PLLA non sono solubili in acqua, alcool (etanolo, metanolo, etc.) e idrocarburi (esano, eptano, etc.), mentre sono solubili in solventi organici clorurati o fluorinati, nel diossano, nel diossolano e nel furano.

La miscibilità con gli altri polimeri è invece molto importante nell'ottica della produzione di polimeri coestrusi. Molte delle soluzioni fino ad ora studiate sono immiscibili o solo in parte miscibili. Un esempio di sistema non miscibile è il PLA-poli(caprolattone), mentre buoni risultati ha presentato la miscela PLA-PHA (anche se la copolimerizzazione rimane, per questi due biopolimeri, la soluzione tecnologica migliore).

3.5.3 Proprietà meccaniche

Le proprietà meccaniche dei polimeri a base di acido lattico possono variare largamente, comprendendo sia polimeri malleabili ed elastici che materiali rigidi e altamente resistenti. Le principali proprietà sono riassunte nella tabella 3.1.

Proprietà meccaniche	PLA non orientato	PLA orientato*
Resistenza alla trazione (MPa)	47,6 – 53,1	47,6 – 166
Modulo di trazione (MPa)	3447 – 4000	3889 – 4137
Yield stress per la deformazione da trazione (MPa)	45,5 – 61,4	n.d.
Allungamento a rottura (%)	3,1 – 5,8	15 – 160
Durezza (scala di Rockwell)	82 – 88	82 – 88
Temperatura di transizione vetrosa (°C)	57 – 60	57 – 60

Tabella 3.1 Proprietà meccaniche dei PLA (Garlotta, 2001). *i risultati dipendono dalla direzione di orientazione e dalla composizione in stereoisomeri.

Il peso molecolare del polimero, così come il grado di cristallizzazione, influenzano le proprietà meccaniche. In particolare la resistenza alla trazione e il modulo di trazione aumentano all'aumentare del peso molecolare. Per quel che riguarda il grado di cristallizzazione, i polimeri amorfi o a basso grado sono fragili e si sgretolano facilmente, mentre i polimeri cristallini presentano buone proprietà (tabella 3.2). Né il peso molecolare né il grado di cristallizzazione influenzano invece la temperatura di transizione vetrosa.

Le proprietà meccaniche di PLAs con peso molecolare simile, ma ottenuti con processi di polimerizzazione diversi non presentano differenze significative.

Una comparazione delle proprietà meccaniche dei polimeri dell'acido polilattico con le proprietà di polistirene (PS) e polietilentereftalato (PET) è riportata nella tabella 3.3.

Proprietà meccaniche	L-PLA amorfo	L-PLA cristallino	D,L-PLA
Resistenza alla trazione (MPa)	59	66	44
Allungamento a rottura (%)	7,0	4	5,4
Modulo di elasticità (MPa)	3750	4150	3900
Yield stress (MPa)	70	70	53
Resistenza alla flessione (MPa)	106	119	88
Durezza (Rockwell)	88	88	76
Temperatura di inflessione sotto carico (°C)	55	61	50
Temperatura di Vicat (°C)	59	165	52

Tabella 3.2 Effetti del grado di cristallizzazione e della composizione stereochimica sulle proprietà meccaniche (Garlotta, 2001).

Proprietà meccaniche	PLA orientato	PS	PET
Resistenza alla trazione (Mpa)	47,6 – 166	34 – 100	80 – 260
Modulo di trazione (MPa)	n.d.	n.d.	n.d.
Yield stress per la deformazione da trazione (MPa)	3889 – 4137	2300 – 4100	2000 – 4000
Allungamento a rottura (%)	15 – 160	1.6	60 – 165

Durezza (scala di Rockwell)	82 – 88	60 – 90	94 – 101
Temperatura di transizione vetrosa (°C)	57 – 60	95	79

Tabella 3.3 Comparazione delle proprietà meccaniche di PLA orientato, PS e PET

Infine nella tabella 3.4 sono riportate le proprietà meccaniche del PLA NatureWorks® prodotto dalla Cargill Dow (USA). E' bene puntualizzare che esistono diverse formulazioni di NatureWorks® che differiscono per peso molecolare, composizione stereochimica e additivi. Ognuna è studiata per una specifica tecnologia produttiva e per l'applicazione finale. L'esempio riportato è il 2000D prodotto della Cargill Dow pensato per l'estrusione in fogli e la successiva termoformazione.

Proprietà meccaniche	PLA NatureWorks®
Resistenza alla trazione (MPa)	53
Modulo di trazione (MPa)	3500
Yield stress per la deformazione da trazione (MPa)	60
Allungamento a rottura (%)	100 – 160
Durezza (scala di Rockwell)	88
Temperatura di transizione vetrosa (°C)	52

Tabella 3.4 Proprietà meccaniche del 200D PLA NatureWorks® della Cargill Dow.

Le caratteristiche reologiche dei PLAs li rendono adatti ai processi di estrusione, *film blowing* e *spinning* (filatura) per la produzione di fibre, ma li rendono poco adatti ad altre tecnologie di produzione. Per migliorare le proprietà reologiche dei PLAs, in modo da poterli sfruttare anche in altre applicazioni, si ricorre alla creazione di ramificazioni. Queste possono essere ottenute trattando il polimero con perossidi, oppure introducendo nel processo di polimerizzazione agenti multifunzionali o monomeri (vedi paragrafo 3.4.3). Aumentando le ramificazioni i polimeri di acido polilattico iniziano a comportarsi idealmente come dei fluidi pseudoplastici e ciò li rende adatti per le tecnologia di estrusione e rivestimento, per l'iniezione e il soffiaggio e la schiumatura meccanica.

I processi produttivi si basano principalmente sull'estrusione della colata, seguita da un secondo step produttivo (termoformatura, iniezione, rivestimento, soffiaggio, spinning).

Le proprietà del polimero devono rispondere positivamente non solo alle richieste del prodotto finale, ma anche alle specifiche condizioni di questo secondo step. Tra i parametri cruciali troviamo sicuramente la temperatura, che è a sua volta influenzata dalla viscosità della colata. Quest'ultima invece dipende dalla distribuzione dei pesi molecolari, dall'ammontare dei plastificanti, dalla deformazione applicata e dal tipo di processo produttivo che si è scelto. E' quindi molto importante studiare le proprietà reologiche dei polimeri in modo da poterli abbinare con i processi produttivi corretti, per evitare di superare, con la temperatura di processo, la temperatura di degradazione del polimero alterando le proprietà meccaniche del polimero o causandone la completa degradazione. Come vedremo nel prossimo paragrafo, infatti, uno dei problemi principali con la lavorazione dei poli(lattidi) è la loro limitata stabilità termica.

3.5.4 Stabilità termica

In generale, la stabilità termica dei poliesteri alifatici è limitata. La stabilità termica dei polimeri a base di acido lattico è comunemente riconosciuta come scarsa ad elevate temperature, anche se gli studi si sono concentrati principalmente sui polimeri del L-acido lattico e i poli(L-lattidi), mentre sulle altre tipologie di polimeri non ci sono studi approfonditi.

Livelli significativi di degradazione molecolare si riscontrano quando il polimero viene portato, per un periodo di tempo prolungato, 10°C al di sopra del suo punto di fusione (170-180°C).

Gupta e Deshmukh (1982) hanno osservato, tramite lo studio dei cambiamenti di distribuzione dei doppietti elettronici non condivisi, che è il doppio legame carbonio-ossigeno del gruppo carbossilico il primo a distruggersi a causa del calore. Le reazioni coinvolte nella degradazione termica dei polimeri a base di acido lattico sono la termoidrolisi, la depolimerizzazione ad "apertura di cerniera", la degradazione termossidativa e le reazioni di transesterificazione.

I poliesteri alifatici sono noti per andare incontro a termoidrolisi a causa della loro forte propensione ad assorbire acqua. Misure reologiche hanno dimostrato che la degradazione termica dei poli(L-lattidi) viene di molto accelerata quando aumenta il contenuto di umidità del polimero. Di conseguenza in letteratura sono state riportate le condizioni di umidità ottimali da applicare per evitare la degradazione termica durante il processo di estrusione.

La presenza di catalizzatori (anche tracce) e la loro concentrazione sono di grande importanza per la stabilità termica dei polimeri poli(lattidi). Infatti, la forte relazione tra

quantità di catalizzatore aggiunto e grado di degradazione è stata dimostrata in molti studi (Jamshidi *et al.* 1988, Zhang *et al.* 1992, Södergård e Näsman 1996). La purificazione del polimero, in modo da ridurre il contenuto di catalizzatori, aiuta a ritardare la degradazione termica. Inoltre, la purificazione non rimuove solo i catalizzatori, ma anche i monomeri residui e altre impurità che abbassano il punto di fusione (vedi paragrafo 3.5.1) e quindi riducono la stabilità termica.

Infine, le reazioni di transesterificazione inter e intra-molecolare sono tipiche reazioni di interscambio che avvengono nei polimeri che vengono portati a temperature vicine o superiori al punto di fusione. Studi cinetici hanno dimostrato che il meccanismo di interesterificazione è un meccanismo di tipo associativo, dove la rottura e la creazione dei legami avviene simultaneamente. Nei poliesteri queste reazioni di interscambio sono molto rapide nel polimero fuso, ma avvengono anche nei polimeri a temperatura inferiore al punto di fusione.

3.5.5 Proprietà di barriera ²

In questo paragrafo riporto i dati sperimentali ottenuti riguardo alle proprietà di barriera. La superficie dei film utilizzati è di 5 cm², mentre lo spessore è di 23.2 µm per il polimero 4030-D e di 28.5 µm per il polimero 4040-D.

Il grado di permeabilità può essere espresso sia in termini relativi che in termini assoluti. Nel primo caso si parla di valori di permeabilità (*transmission rate*, TR), nel secondo di coefficienti di permeabilità (*permeability coefficient*, PC) ricavati dalla formula:

$$PC = \frac{TR \times l}{\Delta P}$$

dove TR sono i valori di permeabilità (kg/m² s), l è lo spessore (m) e ΔP è la differenza di pressione ai due lati del film (Pa). ΔP = p₁-p₂ dove p₁ è la pressione, a temperatura data, dal lato del film usato come test, mentre p₂ è al lato del detector ed è pari a zero.

Il coefficiente di permeabilità è una grandezza fisica peculiare della coppia polimero/sostanza penetrante e dipende dalla temperatura.

Nella tabella 3.5 vengono riassunti i coefficienti di permeabilità all' anidride carbonica dei polimeri 4030-D e 4040-D, a temperature variabili tra i 25°C e i 45°C con 0% di umidità relativa.

² Tutti i dati riportati in questo paragrafo sono tratti da uno studio della School of Packaging della Michigan State University (Auras *et al.* 2003). I polimeri sono forniti dalla Cargill Dow. Il polimero 4030-D contiene nominalmente il 98% di L-lattide, il polimero 4040-D il 94%.

Polimero	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C
4030-D	2,77	3,12	3,42	3,78	4,18
4040-D	1,99	2,29	2,52	2,87	3,35

Tabella 3.5 Coefficienti di permeabilità alla CO₂ espressi in $P \times 10^{-17}$ kg m /m²s Pa

I dati riportati per i PLAs sono più bassi dei valori riportati in letteratura per il polistirene cristallino a 25°C con 0% UR ($1,55 \times 10^{-16}$ kg m/m²s Pa), ma più alti dei valori riportati per il PET ($1,73 \times 10^{-18}$ e $3,17 \times 10^{-18}$ kg m/m²s Pa a 0% UR a 25°C e 45°C rispettivamente).

Nella tabella 3.6 sono riportati i coefficienti di permeabilità all'ossigeno al 70% UR a temperature comprese tra i 25°C e i 45°C.

Polimero	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C
4030-D	1,21	1,69	2,46	2,88	3,54
4040-D	1,39	1,59	1,97	2,31	2,93

Tabella 3.6 Coefficienti di permeabilità all'ossigeno espressi in $P \times 10^{-18}$ kg m/m²s Pa

Anche in questo caso, come già osservato per l'anidride carbonica, il polimero 4030-D presenta coefficienti di permeabilità più alti rispetto al polimero 4040-D. In generale però, tutti i coefficienti di permeabilità all'ossigeno sono dieci volte più bassi rispetto a quelli per l'anidride carbonica. E' da però notare che le due misure sono state rilevate a condizioni di umidità relativa differenti.

I coefficienti di permeabilità all'ossigeno dei PLAs sono circa venti volte più bassi rispetto ai valori trovati in letteratura per il polistirene ($2,7 \times 10^{-17}$ kg m/m²s Pa a 25°C), ma sono di dieci volte più alti rispetto ai valori riportati per il PET ($1,88 \times 10^{-19}$ kg m/m²s Pa misurato a 25°C con 70% UR).

Nella tabella 3.7 sono riportati i coefficienti di permeabilità al vapore acqueo misurati a temperature comprese tra i 10°C e i 38°C con umidità relativa variabile tra il 40% e il 90%.

Polimero	10°C	20°C	30°C	38°C
4030-D	2,20	1,89	1,65	1,52
4040-D	2,09	1,79	1,61	1,48

Tabella 3.8 Coefficienti di permeabilità al vapore acqueo espressi in $P \times 10^{-14}$ kg m/m²s Pa

I valori riportati in letteratura, a 25° con UR 40-90%, per PS e PET sono rispettivamente $6,7 \times 10^{-15}$ kg m/m²s Pa e $1,1 \times 10^{-15}$ kg m/m²s Pa , entrambi più bassi rispetto ai valori misurati per i PLAs.

Per quel che riguarda le proprietà di barriera, quindi, i PLAs mostrano coefficienti di permeabilità all'anidride carb,onica e all'ossigeno più o meno simili al polistirene, ma inferiori a quelli del PET. Anche se i polimeri dell'acido lattico sono materiali polari, i loro coefficienti di permeabilità al vapore acqueo non variano in modo significativo con l'umidità relativa. La diminuzione del coefficiente di permeabilità al vapore acqueo, che si osserva con l'aumentare della temperatura, rende i PLAs interessanti per un potenziale utilizzo nei multistrato, in modo da controbilanciare la generale diminuzione delle proprietà di barriera con l'aumentare della temperatura dimostrata dalla maggior parte dei polimeri. È da far notare però che tale comportamento è stato evidenziato solo in questa valutazione sperimentale, anzi altri (vedi capitolo 4) hanno riscontrato tendenze totalmente opposte.

E' comunque molto importante sottolineare il fatto che le condizioni sperimentali di temperatura e umidità non si sposano assolutamente con le normali condizioni di conservazione dei prodotti.

3.6 STABILITA' DEI FILM DI PLAs AL VARIARE DI TEMPERATURA E UMIDITA',³

Esistono già informazioni circa la stabilità dei film di polimeri dell'acido lattico, ma si tratta di dati ottenuti a condizioni fisiologiche (37°C e pH 7.4) per verificare la stabilità nel caso di applicazioni mediche. Le reali condizioni di temperatura e pH durante la conservazione degli alimenti si discostano di parecchio dai valori fisiologici, di conseguenza informazioni sulla stabilità dei film di PLAs come materiale per il packaging non possono essere ricavate direttamente dalla letteratura medica.

Si è quindi cercato di ricavare tali informazioni studiando i film di acido polilattico (in particolare PLLA con un contenuto di policaprolattone del 1,8%, spessore di 130 µm) inseriti in modelli simulanti le reali condizioni di conservazione con particolare attenzione alla temperatura (5°C e 25°C) e all'umidità (variabile dal 11% al 98%), due fattori molto rilevanti nel processo di idrolisi e degradazione del polimero. La stabilità dei film è stata monitorata utilizzando come indici:

- a) la variazione delle proprietà meccaniche;

³ Tutti i dati presentati in questo paragrafo sono tratti dallo studio di Kolm *et al.* (2006).

b) la variazione del peso molecolare del polimero (quindi, di fatto, il livello di idrolisi dei legami estere);

c) l'assorbimento di umidità (sia per descrivere il livello di degradazione, sia per riportare il contenuto di umidità nei film posti a diverse condizioni ambientali).

Partiamo da quest'ultimo punto. Il comportamento tipico di un materiale posto a condizioni di umidità relativa sempre più elevata è quello di assorbire parte di questa umidità, prima in modo molto veloce, poi sempre più lentamente fino a raggiungere un plateau costante che indica il raggiungimento di un equilibrio tra il materiale e l'ambiente circostante. Il raggiungimento dell'equilibrio dipende dal coefficiente di diffusione del materiale e in genere richiede da 1 a 7 giorni. In un film relativamente sottile come il PLLA usato nell'esperimento l'equilibrio dovrebbe essere raggiunto velocemente, invece dopo 180 giorni di sperimentazione ancora si notava un incremento dell'umidità assorbita. Il mancato raggiungimento di questo equilibrio potrebbe essere una conseguenza dell'idrofilicità di base dei polimeri dell'acido lattico: durante l'assorbimento dell'umidità l'acqua viene irreversibilmente legata provocando l'idrolisi dei legami estere e liberando gruppi carbossilici e ossidrilici terminali. Come conseguenza di questa continua idrolisi e produzione di gruppi terminali la polarità del film e le sue proprietà di barriera cambiano nel tempo, favorendo un ulteriore assorbimento di acqua.

La quantità di umidità che viene assorbita dipende dall'umidità relativa dell'ambiente e dalla temperatura, oltre che dal tempo trascorso. A parità di tempo e di umidità relativa, il film posto a 25°C generalmente assorbe acqua in quantità di circa 12 volte maggiore rispetto al film posto a 5°C. Questo fenomeno è tanto più pronunciato, quanto maggiore è l'umidità relativa ambientale, mentre per film posti a bassa umidità relativa (<24%) la differenza tra le due temperature diventa trascurabile.

Da un punto di vista pratico-applicativo bisogna notare che l'elevato contenuto d'acqua di alcuni prodotti alimentari, sommato ad una bassa umidità relativa degli ambienti di conservazione, porrebbe il film di PLA in una situazione di costante disequilibrio. L'acqua verrebbe costantemente "consumata" a causa dell'idrofilicità del polimero, e questo processo si farebbe sempre più veloce a causa dell'idrolisi e della conseguente degradazione del film, portando ad una diminuzione della qualità del prodotto alimentare. In verità è stato osservato come questo fenomeno sia molto limitato a 5°C (temperatura che si avvicina alle temperature di conservazione refrigerata dei prodotti alimentari), mentre è molto più pronunciato a 25°C.

Come già accennato, l'assorbimento dell'umidità in funzione del tempo è una conseguenza macroscopica dell'idrolisi dei legami estere che avviene su scala

molecolare. Si è osservato che, in generale, il peso molecolare del polimero diminuisce all'aumentare della temperatura e dell'umidità relativa. La velocità con la quale diminuisce è però molto più alta a 25°C che non a 5°C. Dopo 130 giorni al 98% UR a 25°C si è osservata una diminuzione del peso molecolare di circa il 75% del valore iniziale (comunque, il film di PLA risulta essere ancora in forma polimerica e nessun cambiamento significativo è stato osservato), mentre a 5°C la diminuzione è stata solo del 35%. Quindi a 5°C, seppur in presenza di un'elevata UR, il film è perfettamente stabile.

Infine, per quel che riguarda la variazione delle proprietà meccaniche in funzione del tempo, queste sono state studiate in termini di variazione della resistenza alla trazione, dell'allungamento alla rottura e del modulo di Young (modulo di elasticità).

Sia a 5°C che a 25°C si nota una prima diminuzione della resistenza alla trazione che, probabilmente, riflette il rapido assorbimento di umidità iniziale. Dopo questo fenomeno introduttivo transitorio, che dura circa 14 giorni, non si osserva più nessuna perdita di resistenza (si raggiunge un plateau costante), a parte per quei film esposti ad elevata umidità relativa associata ad elevata temperatura (25°C 98% UR) per i quali la perdita totale di resistenza risulta essere alla fine del 45%. Sembra che la resistenza del materiale sia più suscettibile all'iniziale assorbimento di umidità, o comunque al danno idrolitico, piuttosto che alla seguente degradazione della struttura polimerica. Ciò viene confermato dal fatto che se un film di PLA, esposto per 35 giorni a 88% UR, viene poi trasferito a 23% UR il 94% della resistenza alla trazione inizialmente persa viene riguadagnata. Il restante 6% che non viene recuperato può essere un errore nelle misurazioni oppure può, in qualche modo, riflettere l'inizio della perdita irreversibile di resistenza.

Per quel che riguarda l'allungamento alla rottura, gli effetti dell'umidità e della temperatura su questa proprietà meccanica sono meno chiari rispetto a ciò che si è notato con la resistenza alla trazione. A 5°C non si notano cambiamenti, il che è legato al minore assorbimento di umidità e alla minore perdita di peso molecolare che si nota a questa temperatura. A 25°C, invece, solo per il film esposto alla più alta umidità relativa (98%) si nota una diminuzione dell'allungamento del 40% (dopo 91 giorni) indicando che il materiale diventa più fragile.

Infine, il modulo di Young che indica il rapporto tra lo sforzo di trazione e la deformazione conseguente. Una diminuzione del modulo di Young con l'aumentare dell'umidità è il comportamento tipico dei materiali resi plastici da vari agenti. Nel nostro caso si è osservata una leggera diminuzione del modulo di Young solo a 25°C alle tre più elevate umidità relative (98% 93% e 88%), mentre nessuna variazione è stata osservata a

5°C. Quindi la rigidità dei film di acido polilattico non viene influenzata dalle diverse temperature e dall'umidità.

Si può quindi dire che, dal punto di vista dell'imballaggio alimentare, i polimeri dell'acido lattico dimostrano una buona stabilità meccanica e potrebbero essere, quindi, impiegati con successo in quei settori del *food packaging* che vanno dai prodotti secchi ai prodotti con umidità medio-alta, a temperature di refrigerazione fino a temperatura ambiente, possibilmente però con una *shelf-life* limitata.

CAPITOLO QUARTO

APPLICAZIONI DEI PLAs NEL FOOD PACKAGING: STATO DELL'ARTE

4.1 IMPATTO DEI POLIMERI DELL'ACIDO LATTICO SULLA QUALITA' ALIMENTARE ⁴

L'utilizzo dei polimeri dell'acido polilattico come materiale da imballaggio è stato suggerito per diversi alimenti (vedi paragrafo 2.3 e seguenti) ivi comprese bevande e alimenti grassi. Tuttavia la nostra conoscenza dell'impatto di tali materiali sulla qualità alimentare è ancora limitata.

Proprio per aumentare le nostre conoscenze sull'impatto dei biopolimeri su differenti tipi di alimenti sono stati scelti due diversi simulanti alimentari: un acido (simulante il succo d'arancia) e un liquido grasso (simulante il condimento per le insalate). Questi due simulanti rappresentano cibi dove le alterazioni della qualità avvengono in modo diverso, e quindi ci permettono di avere una visione più ampia del potenziale impatto dei biopolimeri.

Per limitare la degradazione dell'acido ascorbico e dei carotenoidi e alterazioni del colore, i più importanti requisiti per un materiale da imballaggio usato per il confezionamento del succo d'arancia sono elevate proprietà di barriera contro l'ossigeno e la luce. Per il succo d'arancia pastorizzato comunemente si utilizza il Tetrapack, mentre per il succo fresco e non pastorizzato il polistirene (PS) o polietilene ad alta densità (HDPE).

Nel caso invece dell'imballaggio di prodotti grassi è importante ridurre l'ossidazione dei lipidi e il conseguente sviluppo di off-flavours. Sono quindi sempre richieste elevate proprietà di barriera nei confronti dell'ossigeno e della luce. Il materiale convenzionale più utilizzato in questo caso è HDPE.

L'obiettivo dello studio riportato era quello di investigare su una possibile sostituzione dei materiali convenzionali (HDPE) con biopolimeri (PLA) nell'imballaggio di due differenti tipologie di alimenti, il succo d'arancia e il *dressing* (condimento per insalate). I campioni sono stati mantenuti a 4°C per 10 settimane, alla luce oppure al buio. Le alterazioni della qualità sono state valutate in termini di variazioni di colore e degradazione dell'acido ascorbico per il simulante del succo d'arancia, variazioni di

⁴ Tutti i dati e le figure riportate in questo paragrafo sono tratti dallo studio di Haugaard *et al.* (2003)

colore, indice di perossido (POV), sviluppo di prodotti dell'ossidazione secondaria dei lipidi e degradazione dell' α -tocoferolo (vitamina E, un antiossidante naturale) per il *dressing*.

Riportiamo innanzi tutto i risultati ottenuti per il simulante del succo d'arancia. Per le alterazioni del colore non c'è stata nessuna importante variazione nel simulante conservato in PLA rispetto a quello conservato in HDPE. In particolare non è stata riscontrata nessuna variazione nell'indice del rosso (a), mentre variazioni nell'indice del giallo (b) sono state riscontrate solo per i campioni mantenuti alla luce (solo piccole alterazioni si sono osservate per i campioni mantenuti al buio). Per quel che riguarda, invece, la luminosità (L) questa aumenta in modo significativo nel liquido simulante, in modo diverso a seconda del materiale di imballaggio. Infatti, alla fine del periodo di conservazione, l'aumento riscontrato nel simulante conservato in PLA è minore dell'aumento misurato nel simulante conservato in HDPE. Questo maggiore effetto "sbiancante" nel simulante conservato in HDPE alla luce può essere spiegato con la più alta trasmissione alla luce di questo materiale rispetto ai biopolimeri (figura 4.1). In definitiva si può dire che i polimeri dell'acido lattico forniscono una protezione per l'alterazione del colore pari, se non superiore, a quella fornita dal HDPE. La stessa cosa si può dire per la degradazione dell'acido ascorbico. Infatti durante la conservazione, esso viene degradato in modo significativo, ma la maggiore perdita la si riscontra proprio nel simulante conservato nel HDPE : - 40-45% contro il -33% nel simulante conservato in PLA. La luce non sembra influenzare in modo significativo il processo di degradazione dell'acido ascorbico.

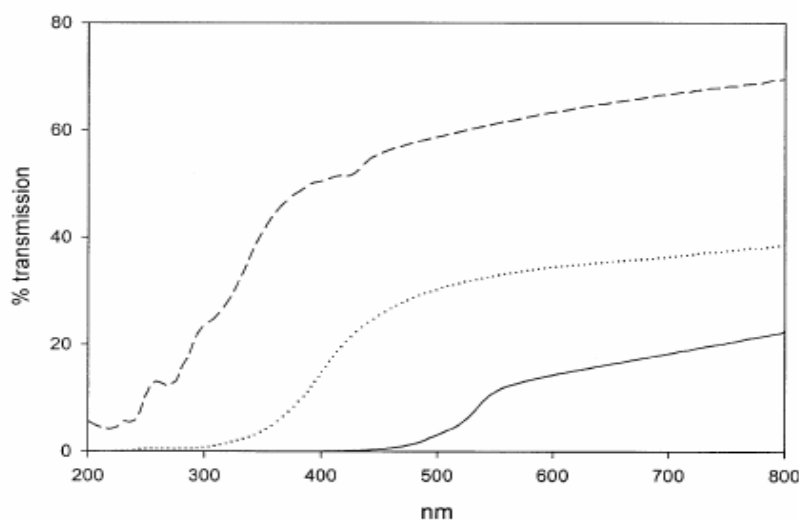


Figura 4.1 Spettro di trasmissione alla luce di PLA (linea continua) PHB (puntini) e HDPE (linea tratteggiata).

Per quel che riguarda il *dressing* i risultati sono più complessi. Innanzi tutto il colore: i cambiamenti negli indici L, a e b sono riportati rispettivamente nelle figure 4.2 a, b, c.

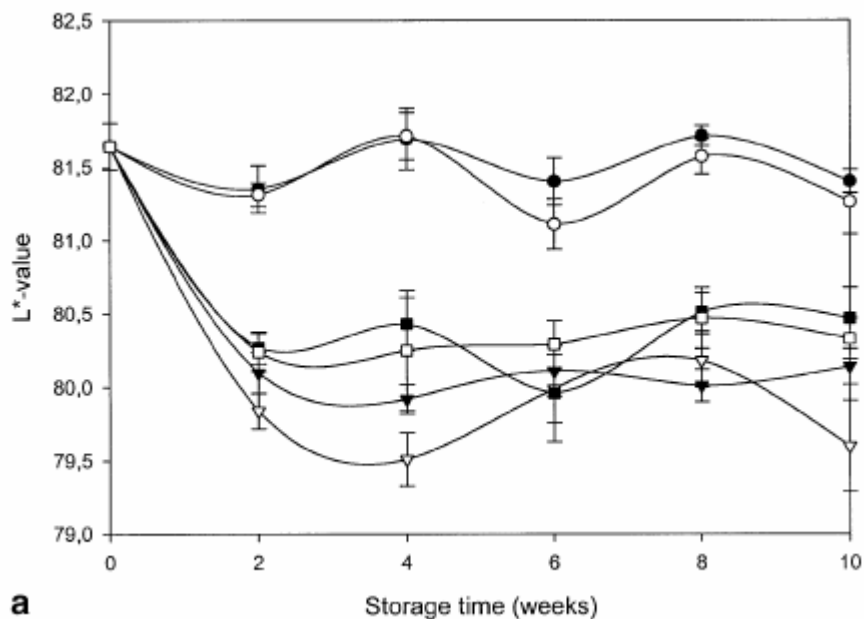


Figura 4.2 a Variazione dell'indice L (luminosità) nel simulante confezionato in PLA (cerchio) PHB (triangolo) e HDPE (quadrato), esposti alla luce (figure vuote) o al buio (figure piene)

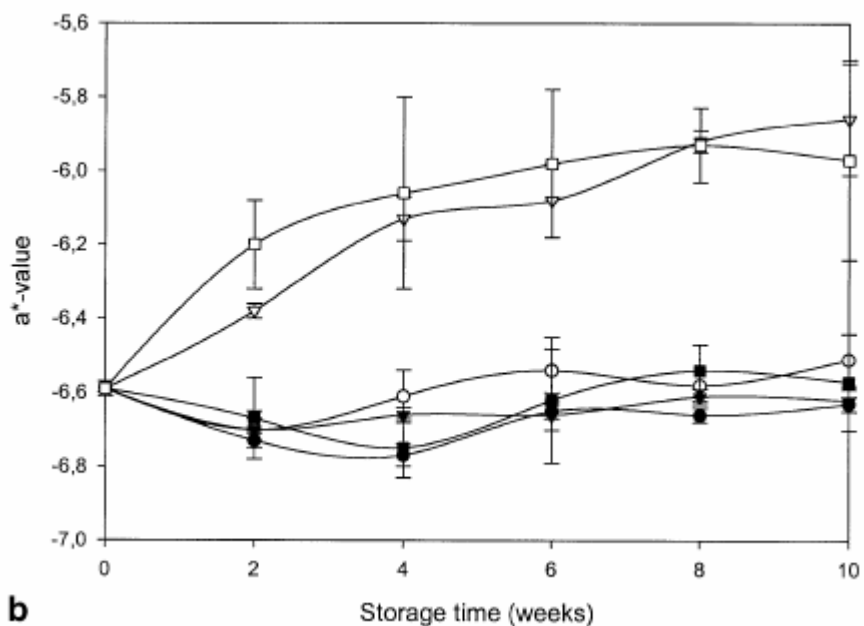


Figura 4.2 b Variazione dell'indice a (rosso) nel simulante confezionato in PLA (cerchio) PHB (triangolo) e HDPE (quadrato), esposti alla luce (figure vuote) o al buio (figure piene)

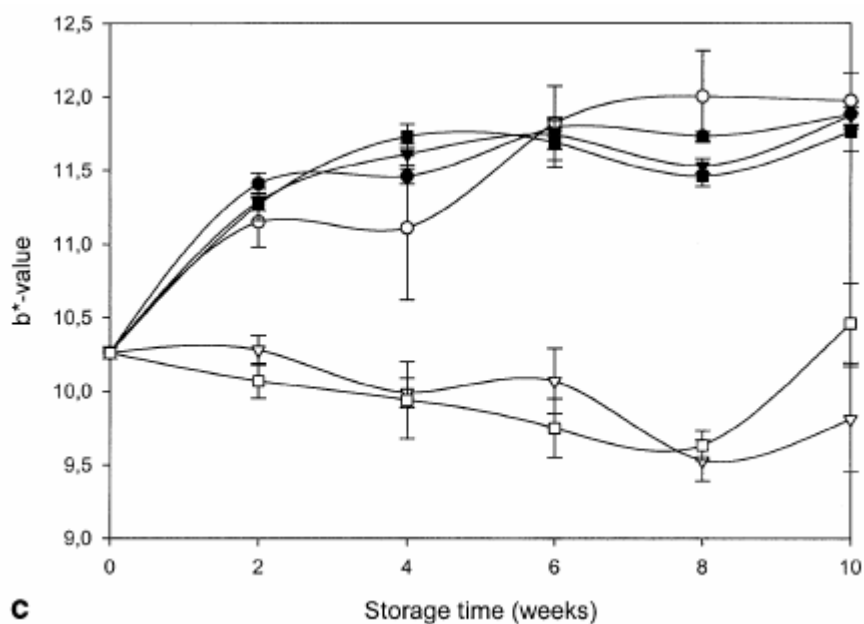


Figura 4.2 c Variazione dell'indice b (giallo) nel simulante confezionato in PLA (cerchio) PHB (triangolo) e HDPE (quadrato), esposti alla luce (figure vuote) o al buio (figure piene)

Come si può notare i cambiamenti nella luminosità (indice L) dipendono dal tipo di materiale di imballaggio, dove il PLA sembra fornire la migliore protezione. Le variazioni nell'indice del rosso (a) dipendono invece sia dal materiale che dall'esposizione alla luce, anche se i cambiamenti più significativi si hanno nel simulante conservato in HDPE esposto alla luce (che diventa più rosso). L'esposizione alla luce influenza anche i cambiamenti nell'indice del giallo (b), insieme al tipo di materiale. Ancora una volta le maggiori variazioni si hanno nel dressing contenuto in HDPE ed esposto alla luce, che diventa meno giallo. Come per il simulante del succo d'arancia anche per il *dressing* il PLA sembra fornire la migliore protezione per le alterazioni del colore, risultato che può essere sempre ricondotto alla minore permeabilità alla luce del PLA rispetto al HDPE, in particolare nel range di lunghezze d'onda da 410 nm a 450 nm che Lennersten e Lingnert (2000), in un altro esperimento, hanno riscontrato essere quelle maggiormente responsabili della decolorazione della maionese.

Per quel che riguarda l'ossidazione dei lipidi, l'indice di perossido aumenta notevolmente durante la conservazione, e si sono notate interazione significative tra tipo di imballaggio e durata della conservazione e tra tipo di imballaggio ed esposizione alla luce. Dopo 2 settimane di conservazione il POV del simulante esposto alla luce era notevolmente più elevato rispetto a quello del *dressing* conservato al buio. Tra i simulanti esposti alla luce, poi, si nota un POV più elevato in quelli contenuti in HDPE rispetto a quelli contenuti in PLA. Alla fine del periodo di conservazione, comunque, nessuna differenza significativa si è osservata né tra i materiali né tra luce e oscurità. Di conseguenza, il tipo di materiale

di imballaggio sembra influenzare solo le fasi iniziali dell'ossidazione primaria dei lipidi. L'ossidazione secondaria porta, invece, alla formazione di prodotti quali acetaldeide, propanale, diacetile ed esanale che sono stati monitorati in quanto responsabili di off-flavours. La sintesi di tali prodotti ha un'impennata di tipo logaritmico dalla quarta settimana in poi ed è influenzata non solo dal tempo trascorso, ma anche dal tipo di imballaggio e dalla presenza di luce. Solo piccoli quantitativi di tali prodotti sono stati riscontrati nel simulante conservato in PLA (sia alla luce che al buio) oppure in HDPE posto al buio. Al contrario, elevato è il loro contenuto nel simulante conservato in HDPE posto alla luce. Altri studi (Bekbölet, 1990) hanno dimostrato che materiali in grado di preservare gli alimenti da lunghezze d'onda inferiori ai 500nm possono limitare di molto l'ossidazione dei lipidi. In particolare tale ossidazione sembra essere molto accelerata dalle lunghezze d'onda 365 nm 405 nm e 435 nm (Lennersten e Lingnert, 2000). Come si nota sempre dalla figura 4.1, queste lunghezze d'onda attraversano l'HDPE mentre vengono ben trattenute dal PLA spiegando quindi la migliore conservazione del *dressing* contenuto in tale materiale.

Infine, nel liquido simulante esposto alla luce si nota un forte diminuzione dell' α -tocoferolo indipendentemente dal materiale di imballaggio. Questa perdita è strettamente associata all'elevato grado di ossidazione dei lipidi sempre nel *dressing* esposto alla luce. Grazie alle migliori proprietà di barriera contro la luce ci si aspettava una migliore protezione del *dressing* contenuto nel PLA, ma così non è stato: nel liquido simulante, esposto alla luce, contenuto in PLA si è osservata una perdita di α -tocoferolo del 50% contro un perdita del 43.4% nel liquido contenuto in HDPE. È possibile che non sia tanto l'assorbimento diretto della luce da parte dell' α -tocoferolo la causa principale di degradazione, quanto l'assorbimento di essa da parte di altri componenti del liquido simulante i quali innescano la degradazione ossidativa.

Questo studio ha dimostrato le potenzialità di utilizzo dei PLA come materiale da imballaggio per prodotti grassi o acidi a temperatura di refrigerazione. I dati sperimentali hanno inoltre evidenziato come le differenze in termini di qualità siano principalmente causate da differenze nelle proprietà di barriera alla luce del materiale impiegato. Quindi, dal punto di vista della qualità degli alimenti, i polimeri dell'acido lattico risultano adatti ad applicazioni alimentari di diverso tipo dimostrandosi degli ottimi sostituti del polietilene ad alta densità. Andiamo ora a vedere nel dettaglio esperimenti dove sono stati utilizzati i veri prodotti alimentari e non liquidi simulanti.

4.2 CAMBIAMENTI QUALITATIVI NEL SUCCO D'ARANCIA CONFEZIONATO IN POLI(LATTIDE)⁵

Questo esperimento è stato svolto col fine di valutare l'impatto del poli(lattide) sulla qualità alimentare, questa volta non utilizzando un liquido simulante, ma del vero succo d'arancia fresco e non pastorizzato. I materiali da imballaggio convenzionali di confronto sono stati ancora una volta il polietilene ad alta densità (HDPE), come nell'esperimento precedente, e il polistirene (PS) con il quale in PLA viene molto spesso paragonato.

In questo caso il prodotto è stato conservato a 4°C per 7 giorni, esclusivamente esposto alla luce come accade nei banchi frigoriferi dei supermercati. Le variazioni della qualità sono state misurate in termini di alterazione del colore (dovuta alla degradazione dei carotenoidi), degradazione dell'acido ascorbico e assorbimento del limonene da parte delle regioni amorfe dei polimeri. Quest'ultimo fenomeno è detto *scalping*, termine che indica la solubilizzazione di molecole organiche sulla superficie dei materiali plastici, seguita oppure no dalla permeazione. Lo *scalping* può provocare una perdita di resistenza meccanica e un rigonfiamento del polimero, con conseguente incremento della permeabilità all'ossigeno e della solubilizzazione degli aromi. Di conseguenza, lo *scalping* è il fenomeno maggiormente implicato nella perdita della componente aromatica di un alimento.

Per quel che riguarda il colore, nessun cambiamento significativo è stato riscontrato nell'indice del rosso (a) mentre delle differenze per L (luminosità) e b (indice del giallo) si notano in base al materiale di imballaggio (figura 4.3 a e b). In particolare L e b diminuiscono in modo significativo nel succo d'arancia confezionato in HDPE, mentre non ci sono sostanziali differenze tra PLA e PS. La diminuzione dell'indice del giallo è legata alla degradazione dei carotenoidi, in particolare all'ossidazione di α - e β -carotene. Essendo questo un processo legato alla luce, ancora una volta la risposta è da ricercarsi nella diversa permeabilità alle varie lunghezze d'onda, molto elevata in HDPE, più contenuta in PS e PLA che presentano valori simili tra loro. In linea generale, questi risultati si accordano con quelli ottenuti nell'esperimento precedente. L'unico contrasto è che, in questo caso, L e b diminuiscono mentre prima si notava un aumento di tali valori. Una potenziale spiegazione potrebbe essere data dalla differente composizione chimica di simulante e succo d'arancia "vero", soprattutto per quel che riguarda i componenti minori.

⁵ Tutti i dati e le figure riportate in questo paragrafo sono tratti dallo studio di Haugaard *et al.* del 2002.

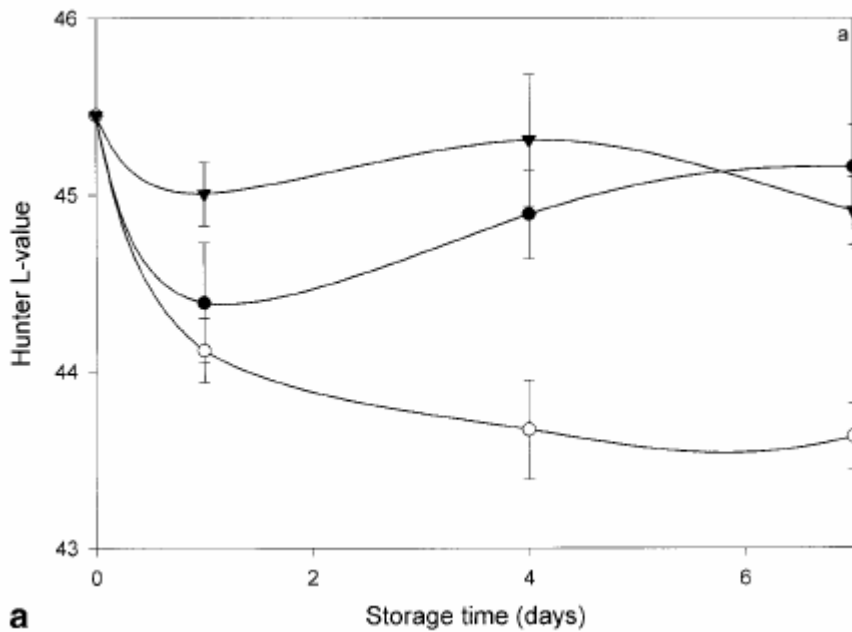


Figura 4.3 a Variazione dell'indice L (luminosità) nel succo d'arancia fresco confezionato in PLA (cerchio pieno), HDPE (cerchio vuoto) e PS (triangolo pieno)

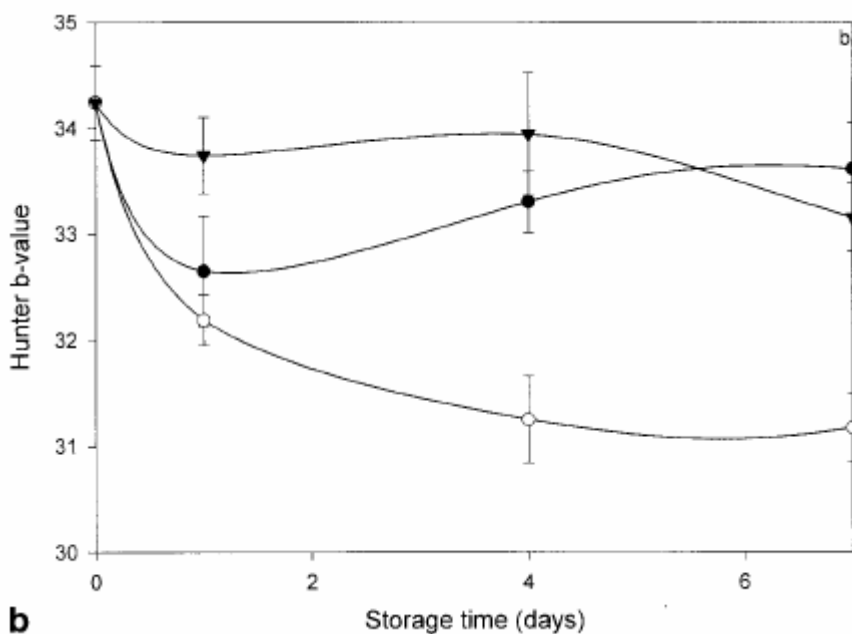


Figura 4.3 b Variazione dell'indice b (giallo) nel succo d'arancia fresco, confezionato in PLA (cerchio pieno), HDPE (cerchio vuoto) e PS (triangolo pieno).

Anche nella degradazione dell'acido ascorbico la tipologia di materiale da imballaggio ha la sua importanza. Come si vede dalla figura 4.4 una migliore protezione dell'acido ascorbico si rileva nel succo conservato in PLA, seguito da PS ed infine da HDPE. La degradazione dell'acido ascorbico è un processo che richiede ossigeno, e vista la maggiore permeabilità all'ossigeno del HDPE tale risultato era atteso. Invece, tra la

permeabilità del PS e quella del PLA non esiste molta differenza e quindi, anche in questo caso, i risultati in termini di degradazione dell'acido ascorbico erano attesi.

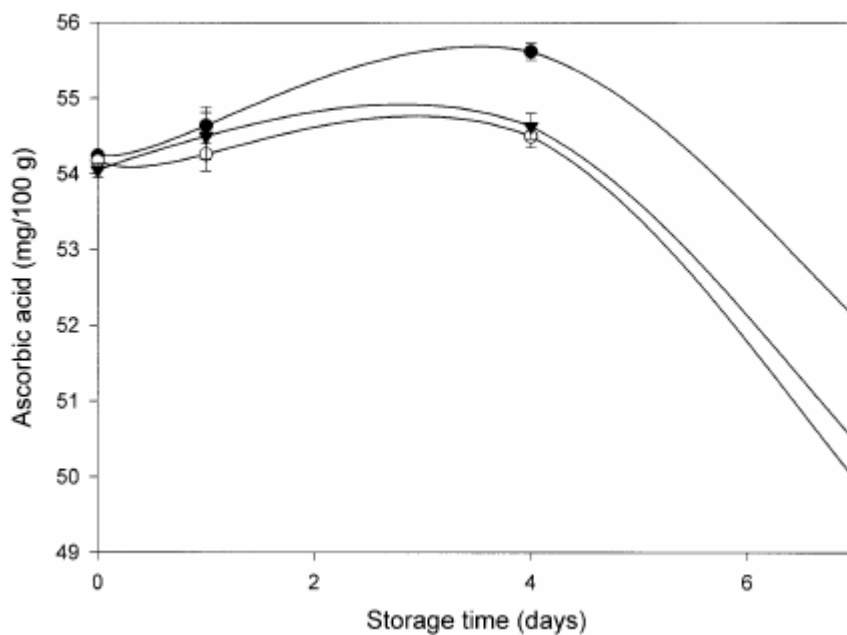


Figura 4.4 Perdita di acido ascorbico nel succo d'arancia fresco confezionato il PLA (cerchio pieno), HDPE (cerchio vuoto) e PS (triangolo pieno)

Infine, per il processo di *scalping* l'assorbimento del limonene è avvenuto esclusivamente nel polietilene ad alta densità. All'assorbimento iniziale molto rapido è seguito un rallentamento, con il raggiungimento dell'equilibrio di saturazione verso il quarto giorno di conservazione. Questo processo, oltre ad alterare l'aroma del prodotto e le proprietà del polimero, priva il succo anche di un'importante sostanza con attività antimicrobica.

In conclusione, il succo d'arancia conservato in PLA o PS, dopo quattro giorni di conservazione si presenta ancora identico al succo fresco (punto zero). Polistirene e poli(lattide) forniscono, quindi, la migliore stabilità del colore e la migliore conservazione dell'aroma. In definitiva è stato confermato che, dal punto di vista della qualità, per questo tipo di prodotto alimentare il poli(lattide) presenta un impatto migliore del HDPE e potrebbe essere un valido sostituto del PS.

4.3 CAMBIAMENTI QUALITATIVI, INDOTTI DALLA LUCE, NELLO YOGURT INTERO CONFEZIONATO IN POLI(LATTIDE)⁶

Questo esperimento è stato svolto col fine di valutare l'impatto del poli(lattide) sulla qualità alimentare dello yogurt intero (3.5% di grasso). Lo yogurt, conservato in vasetti di PLA e PS, è stato mantenuto per 5 settimane a 4°C, sia esposto alla luce che conservato al buio.

La qualità dello yogurt dipende sia da fattori interni al prodotto (composizione, contenuto di lipidi, proteine e vitamine) che da fattori esterni correlati al materiale da imballaggio (es. permeabilità a gas e luce). Numerosi studi hanno dimostrato che la luce gioca un ruolo molto importante nei cambiamenti qualitativi dello yogurt (Bosset e Flückinger, 1986 e 1989), in particolare in termini di variazioni di colore, ossidazione dei lipidi e formazione di composti secondari volatili, degradazione della riboflavina e del β -carotene e rilascio di monomeri (stirene e lattide).

In questo esperimento non sono state osservate variazioni nell'indice L, mentre i cambiamenti dell'indice del rosso (a) e del giallo (b) sono mostrate nelle figure 4.5 a ed b. Durante la conservazione lo yogurt esposto alla luce diventa più rosso, e questo aumento è più marcato nello yogurt conservato nel PS rispetto a quello conservato nel PLA. Al buio, invece, l'indice a rimane invariato indipendentemente dal materiale di imballaggio. L'indice del giallo, al contrario, durante la conservazione dello yogurt esposto alla luce diminuisce, e questo decremento è più significativo nello yogurt conservato nel PS rispetto a quello conservato nel PLA. Ancora una volta al buio non si nota nessuna variazione, confermando che la causa principale della degradazione del colore è la luce, e che le differenze qualitative tra yogurt conservato in PS e quello conservato in PLA stanno proprio nella diversa permeabilità alla luce (figura 4.6).

L'ossidazione primaria dei lipidi è stata studiata tramite la determinazione degli idroperossidi. Si è visto che questi composti si formano esclusivamente nello yogurt esposto alla luce, ed in quantità maggiore nel prodotto conservato nel PS piuttosto di quello conservato nel PLA. Tuttavia, dopo 21 giorni di conservazione, si è osservato una diminuzione degli idroperossidi nello yogurt all'interno del PS con il risultato che alla fine del periodo di conservazione, non si rilevavano differenze significative tra yogurt conservato nel PLA e quello conservato nel PS (figura 4.7) in accordo con quanto già riportato nel paragrafo 4.1 nel caso del simulante del *dressing*.

⁶ Tutti i dati e le figure riportate in questo paragrafo sono tratti dallo studio di Frederiksen *et al.* del 2003.

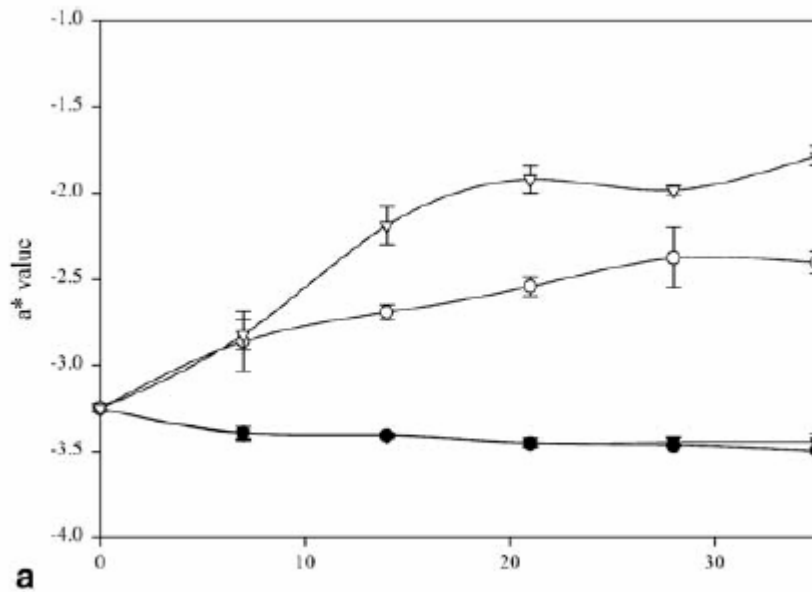


Figura 4.5 a Variazione dell'indice a (rosso) nello yogurt, confezionato in PLA (cerchio) e PS (triangolo), alla luce (figure vuote) o al buio (figure piene).

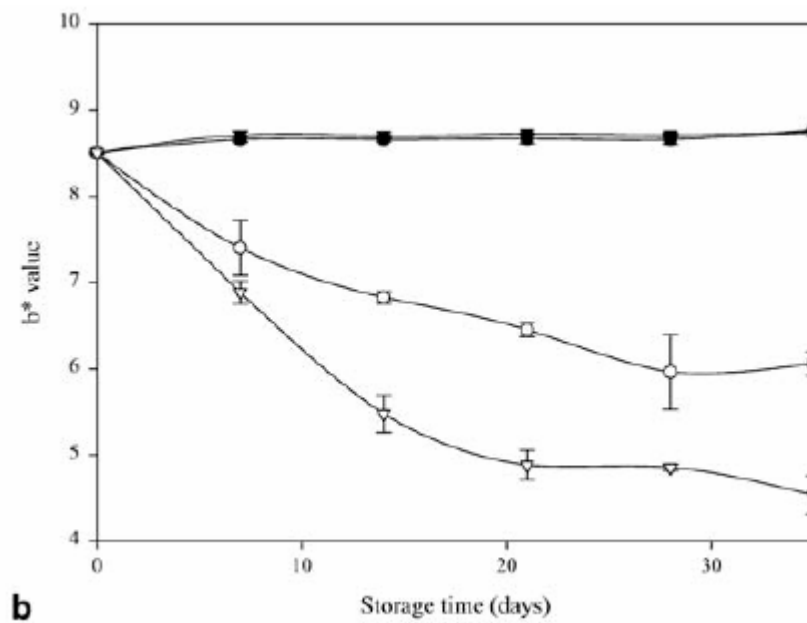


Figura 4.5 b Variazione dell'indice b (giallo) nello yogurt, confezionato in PLA (cerchio) e PS (triangolo), alla luce (figure vuote) o al buio (figure piene).

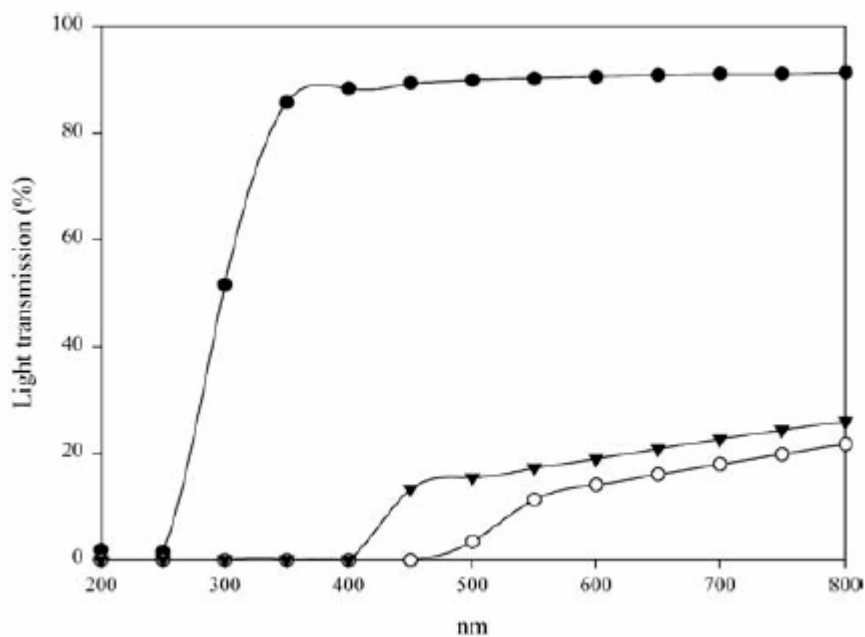


Figura 4.6 Spettro di trasmissione alla luce di PLA (cerchi vuoti) PS (triangoli pieni) e coperchio (cerchi pieni).

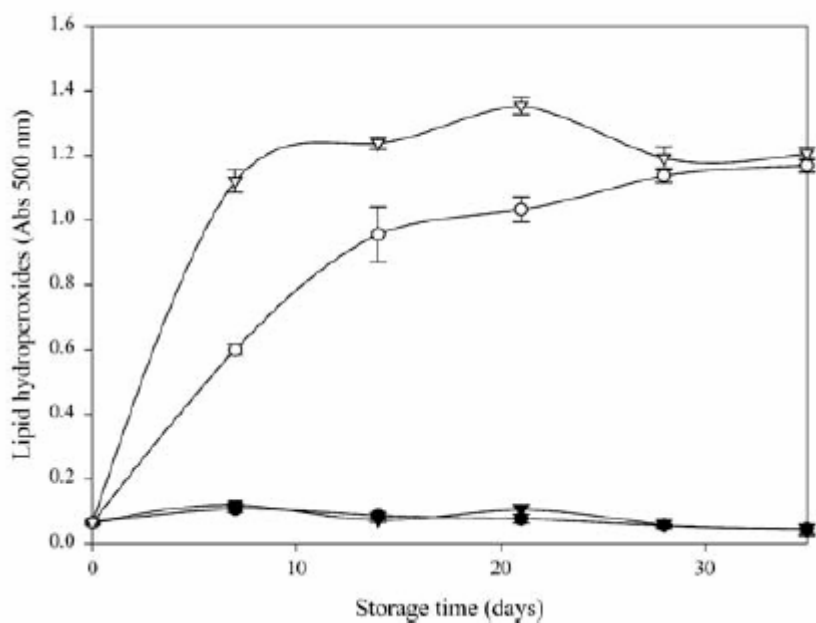


Figura 4.7 Formazione degli idroperossidi nello yogurt conservato in PLA (cerchi) e PS (triangoli), alla luce (figure vuote) o al buio (figure piene).

Non essendoci ossidazione dei lipidi nello yogurt conservato al buio, ovviamente in tali campioni non si osserveranno prodotti derivati dall'ossidazione secondaria. Nello yogurt conservato alla luce, invece, l'ossidazione secondaria porta alla formazione di diversi

composti volatili, soprattutto esanale ed eptanale. Si nota un incremento dell'esanale soprattutto nello yogurt conservato nel PS tuttavia, dopo quattro settimane di conservazione, la sua concentrazione inizia a diminuire fino a scendere al di sotto del valore finale riportato per lo yogurt conservato in PLA (figura 4.8).

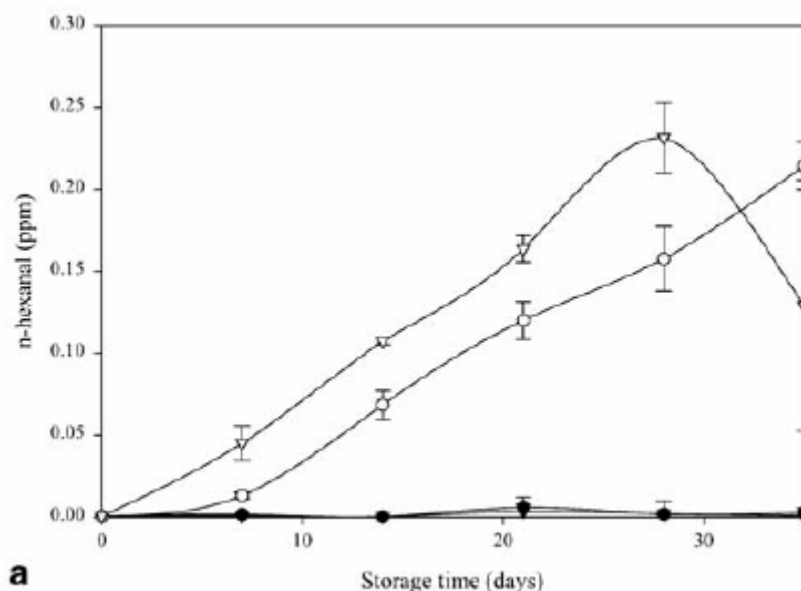


Figura 4.8 Concentrazione di esanale nello yogurt conservato in PLA (cerchi) e PS (triangoli), alla luce (figure vuote) e al buio (figure piene).

Anche la degradazione della riboflavina e del β -carotene sono un processo correlato con la luce e la perdita di tali composti si riscontra solo nello yogurt conservato alla luce. La maggiore perdita si ha nello yogurt conservato in PS [tabella 4.1], a causa della sue scarse proprietà di barriera alle lunghezze d'onda inferiori ai 465 nm e ai 455 nm, valori indicati come maggiori responsabili della degradazione del β -carotene e della riboflavina rispettivamente (Satter et al., 1977).

	PLA	PS
Riboflavina	- 55%	- 90%
β-carotene	- 37%	- 58%

Tabella 4.1 Perdite percentuali di riboflavina e β -carotene nello yogurt conservato in PLA e PS.

La diminuzione, nello yogurt come in altri prodotti lattiero-caseari, del colore giallo e l'aumento del colore rosso è correlata con la degradazione di questi due composti, come confermato da altri studi (Bosset e Flückinger, 1986 e 1989; Mortensen *et al.* 2002 e 2003).

Infine, per quel che riguarda la migrazione di monomeri dai polimeri allo yogurt, è stata riscontrata solo la presenza dello stirene (che comunque non superava il limite di migrazione di 10 mg/dm²) e non quella del lattide. Il fatto che nello yogurt non siano stati trovati monomeri del poli(lattide) può essere dovuto alla mancanza di un metodo analitico sufficientemente sensibile, ma potrebbe anche essere dovuto all'effettiva assenza di migrazione, visto che comunque il PLA è stato riconosciuto come GRAS (*generally recognized as safe*).

Ancora una volta è stato dimostrato sperimentalmente che il PLA potrebbe essere un ottimo sostituto del PS. Anche per questo tipo di prodotto alimentare, infatti, l'acido polilattico ha dimostrato una protezione della qualità uguale, se non migliore, a quella fornita dal polistirene.

4.4 CAMBIAMENTI QUALITATIVI NEL FORMAGGIO SEMI-DURO CONFEZIONATO IN POLI(LATTIDE)⁷

Dal punto di vista del mantenimento della qualità alimentare, è stato dimostrato come il PLA sia adatto ad alimenti che richiedono proprietà di barriera ai gas e al vapore acqueo medio-basse e che abbiano una *shelf-life* relativamente breve.

Negli esperimenti presentati finora la perdita di acqua da parte dell'alimento, la permeabilità al vapore acqueo (WVTR) e all'ossigeno (OTR) del PLA non sono mai stati investigati., ma questi parametri sono molto importanti ai fini di mantenere la qualità del formaggio. In letteratura è possibile trovare dati che comparano WVTR e OTR del PLA con PET e PE (materiali convenzionali utilizzati per il confezionamento del formaggio). Tuttavia le misure sono fatte a condizioni di temperatura e umidità standard, ben lontane dalle reali condizioni di conservazione del formaggio (37,8°C e 90% UR per il WVTR e 23°C e 0% UR per OTR), per tanto risultano scarsamente utili.

L'obiettivo dello studio riportato in questo paragrafo era valutare il PLA come materiale per l'imballaggio del formaggio semi-duro, conservato in atmosfera modificata e con una *shelf-life* di 84 giorni. In particolar modo, ci si è concentrati sull'importanza delle proprietà di barriera ai gas, al vapore acqueo e alla luce ai fini del mantenimento della qualità alimentare e in modo da poter evidenziare eventuali punti deboli e aree di miglioramento.

Il formaggio utilizzato è stato il formaggio danese Danbo, un formaggio leggero ed elastico con pasta di colore giallo e la crosta di colore burro, che viene stagionato in genere per 5 mesi. Tagli di tale formaggio sono stati conservati in vaschette termoformate

⁷ Tutti i dati e le figure riportate in questo paragrafo sono tratti dallo studio di Holm *et al.* del 2005

di PLA e PET, in atmosfera modificata (30% di anidride carbonica e 70% di azoto, massimo di ossigeno residuo 0,5%), a 4°C e 50% UR per 140 giorni. Alcuni campioni sono stati esposti alla luce altri invece sono stati conservati al buio. Gli effetti sulla qualità sono stati monitorati in termini di perdita di umidità da parte del prodotto, cambiamenti nella composizione dell'atmosfera modificata, sviluppo dei prodotti dell'ossidazione secondaria dei lipidi e eventuale crescita di muffe.

I formaggi semi-duri hanno generalmente attività dell'acqua vicina a 1. A seconda del WVTR del materiale e dell'umidità relativa ambientale, esiste una forza termodinamica che "spinge" per l'uscita dell'acqua dal prodotto. In particolare, se WVTR è elevato e UR è bassa ci può essere un'elevata perdita d'acqua con conseguente disidratazione della superficie e decadimento qualitativo del formaggio. Non sono state osservate differenze significative tra i campioni conservati alla luce e quelli conservati al buio (figura 4.9), indipendentemente dal tipo di materiale da imballaggio.

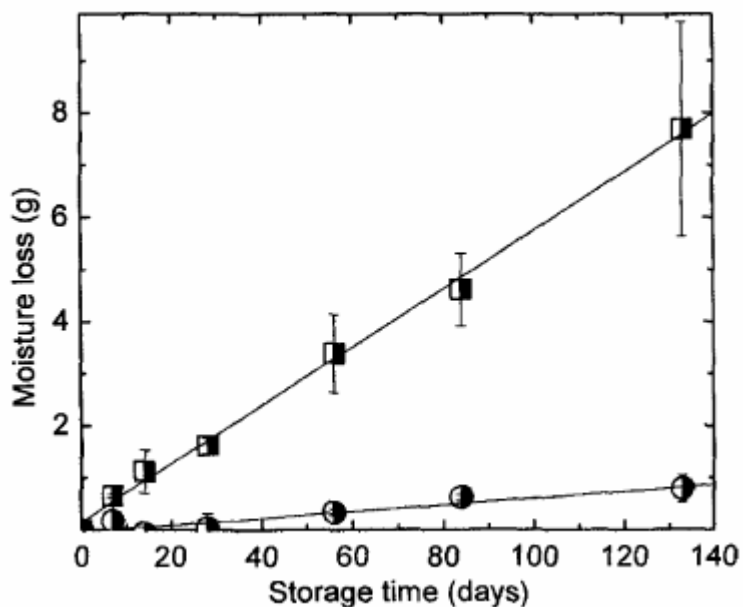


Figura 4.9 Perdita di umidità nel formaggio confezionato in PLA (quadrati) e in PET (cerchi), alla luce e al buio (parti chiare e scure).

Dalla figura si può notare come la perdita di umidità aumenti all'aumentare del tempo di conservazione e possa essere descritta come una relazione lineare. Questa relazione lineare tra la perdita d'acqua e il tempo indica che esiste un "tasso di perdita" dell'umidità costante, dovuto al fatto che i campioni sono stati conservati a UR costante. Molta più acqua è stata persa da quei formaggi conservati in PLA, con un tasso di perdita pari 0,056 g/giorno, un valore di circa 10 volte maggiore rispetto al tasso presentato dal PET (0,006 g/giorno). Tuttavia, se andiamo a vedere la perdita d'acqua, calcolata teoricamente sulla base del WVTR stimato a condizioni standard, e la perdita reale osservata

quest'ultima è di ben 20 volte più bassa [tabelle 4.2 e 4.3]. Quindi il PLA si comporta molto meglio rispetto a quanto atteso.

Materiale	OTR^a (ml O₂/m² * giorno * atm)	WVTR^b (g H₂O/m² * giorno)
PLA	22,8	30,6
PET	9	1

Tabella 4.2 Valori di permeabilità di PLA e PET misurati a condizioni standard

^a Misurato a 23°C e 0% UR ^b Misurato a 37,8°C e 90% UR

Materiale	OTR (ml O₂/giorno * atm)	WVTR (g H₂O/giorno)	Perdita stimata (g/giorno)	Perdita osservata (g/giorno)
PLA	1,49	2,00	1,11	0,056
PET	0,923	0,121	0,0674	0,0064

Tabella 4.3 Valori di permeabilità di PLA e PET determinati in base alle dimensioni delle vaschette, perdita di umidità stimata in base a tali valori ed osservata realmente.

La discrepanza tra valori osservati e quelli stimati può essere ricondotta alle diverse condizioni ambientali alla quale avvengono le misure, soprattutto per quel che riguarda la temperatura. Auras *et al.* (vedi paragrafo 3.5.5) avevano evidenziato una correlazione negativa, per il PLA, tra WVTR e temperatura, il che significa che al diminuire della temperatura WVTR aumenta. Questo comportamento non è stato assolutamente riscontrato nell'esperimento, anzi i dati porterebbero a conclusioni diametralmente opposte. E' importante sottolineare che le industrie alimentari scelgono i materiali da imballaggio molto spesso sulla base dei valori standard e questo, per il PLA, potrebbe essere negativo in quanto i dati sperimentali hanno dimostrato un migliore comportamento rispetto a quello atteso.

A causa della perdita d'acqua, sulla superficie dei formaggi sono state osservate delle aree più secche. Queste zone sono state evidenziate già dopo 56 giorni nei formaggi conservati in PLA, mentre a questa data nessun cambiamento visibile è avvenuto nei formaggi conservati in PET. Avendo i formaggi una *shelf-life* nominale di 82 giorni, al fine del mantenimento della qualità è necessario ridurre il WVTR del PLA almeno di un fattore 1.5 (agendo eventualmente anche sulla geometria e sull'area dell'imballaggio).

La maggiore permeabilità all'ossigeno del PLA spiega il veloce incremento di tale gas nelle confezioni, rispetto a quelle formate da PET (figura 4.10).

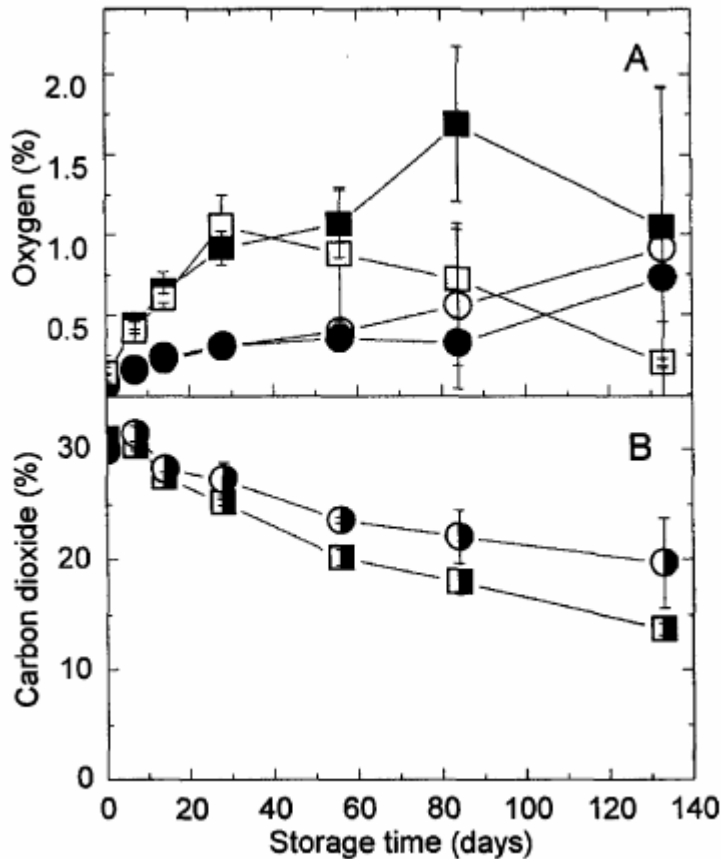


Figura 4.10 Concentrazione di ossigeno e anidride carbonica nelle vaschette termoformate di PLA (quadrati) e PS (cerchi), alla luce e al buio (parti chiare e scure).

Nelle confezioni di PLA l'accumulo di ossigeno è uguale sia alla luce che al buio fino al 56° giorno di conservazione. Successivamente, alla luce si nota un veloce decremento dovuto alle reazioni di ossidazione, mentre nei campioni conservati al buio l'accumulo si protrae fino al 84° giorno di conservazione. Per le confezioni di PET le differenze tra campioni esposti alla luce e conservati al buio non sono così marcate. Probabilmente questo è dovuto al fatto che, anche alla luce, l'ossigeno accumulato non è sufficiente ad innescare reazioni ossidative tali da causarne un drastico consumo. Comunque, l'utilizzo di PLA in questo caso non è auspicabile in quanto viene di molto superata la soglia di 0,5% di ossigeno evidenziata nell'atmosfera modificata.

Nella figura 4.10 si può osservare anche l'andamento della concentrazione di anidride carbonica in funzione del tempo. Essa diminuisce in entrambe le tipologie di confezioni, indipendentemente dal materiale da imballaggio e dalle condizioni di conservazione. Alla fine dei 140 giorni la perdita di anidride carbonica è più significativa per il PLA: -16% rispetto al -10% del PET.

L'anidride carbonica protegge i formaggi dalla crescita microbica, ma nonostante la sua diminuzione nessuna crescita di muffe è stata osservata alla fine della conservazione, né nel prodotto conservato in PLA né in quello conservato in PET.

Come già osservato per altri prodotti, l'esposizione alla luce gioca un ruolo fondamentale nell'ossidazione dei lipidi e nella formazione di *off-flavours* come esanale, eptanale, nonanale e 1-pentanol, che invece non vengono riscontrati nei campioni conservati al buio, indipendentemente dal materiale da imballaggio (figura 4.11).

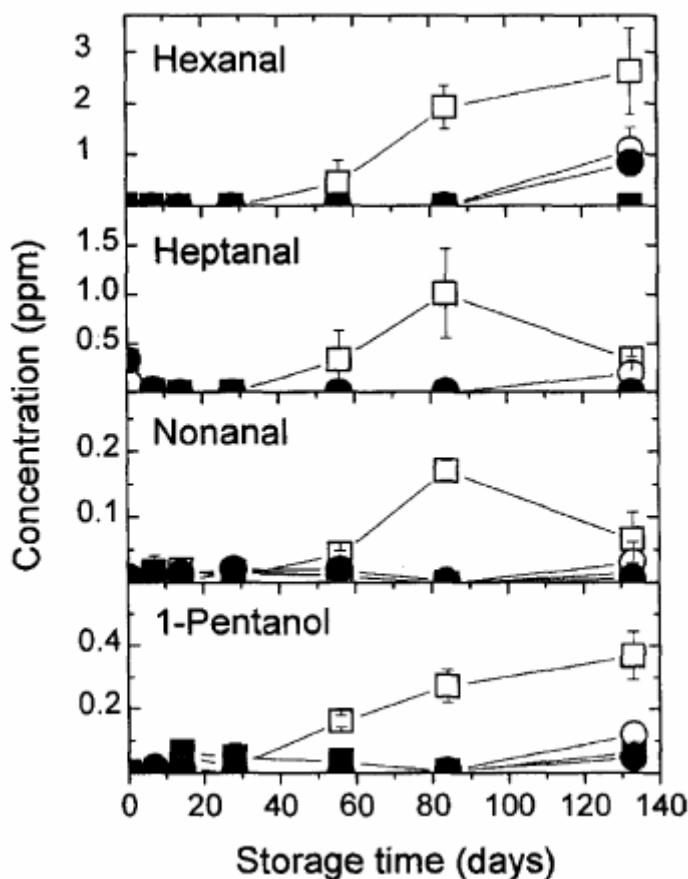


Figura 4.11 Formazione di esanale, eptanale, nonanale e 1-pentanol nei formaggi conservati in PLA (quadrati) e PET (cerchi), alla luce (figure vuote) e al buio (figure piene).

La produzione di questi composti secondari vede una fase iniziale molto veloce, con andamento logaritmico. Ciò è probabilmente dovuto alla rapida conversione dei prodotti dell'ossidazione primaria in prodotti dell'ossidazione secondaria. Dopo l'84° giorno di conservazione le concentrazioni dell'eptanale e del nonanale diminuiscono, suggerendo che tali composti vadano incontro ad un'ulteriore degradazione a seguito di un'ossidazione terziaria. Al contrario, esanale e 1-pentanol continuano ad aumentare durante tutto il periodo di conservazione. Anche se, secondo i dati, il PLA non è stato in grado di fornire al formaggio una adeguata protezione dall'ossidazione lipidica lungo

tutta la durata della conservazione, in qualsiasi caso per i primi 56 giorni non sono stati riscontrati *off-flavours*. In verità, ci si aspettava dai due materiali uguali proprietà di barriera nei confronti della luce, soprattutto considerato che, per le lunghezze d'onda importanti per l'ossidazione (365 nm 405 nm e 435 nm), i loro spettri coincidono. Molto probabilmente, la differenza nell'ossidazione dei lipidi non può essere, in questo caso, solo ricondotta all'azione della luce, quanto piuttosto all'azione sinergica di luce e ossigeno.

I risultati dell'esperimento indicano che il PLA può essere usato per il confezionamento del formaggio Danbo per un periodo di 56 giorni, entro i quali la perdita d'acqua e l'ossidazione dei lipidi sono limitate. Per una conservazione più lunga, il PLA non fornisce adeguata protezione e WVTR e OTR più bassi devono essere ottenuti prima di poter applicare tale materiale per una conservazione di 84 giorni.

In assenza di luce il PLA fornisce la stessa protezione del materiale convenzionale per tutta la durata del periodo di conservazione, tuttavia ciò è in conflitto con il fatto che spesso, nei punti vendita, i formaggi sono confezionati in materiali trasparenti ed esposti alla luce.

Gli autori hanno quindi riproposto lo stesso esperimento⁸ dotando però metà delle confezioni di PLA di un sottrattore di ossigeno a base di ferro (sottrattore inorganico). La perdita di qualità è stata monitorata tramite tutti i parametri presentati anche precedentemente (perdita di umidità da parte del prodotto, cambiamenti nella composizione dell'atmosfera modificata, sviluppo dei prodotti dell'ossidazione secondaria dei lipidi).

Per quel che riguarda la perdita di umidità non sono state riscontrate differenze significative rispetto ai risultati osservati nell'esperimento precedente. La perdita d'acqua è influenzata esclusivamente dal tipo di materiale da imballaggio e, ancora una volta, tale perdita è stata superiore nei prodotti confezionati in PLA il che indica, almeno per tale prodotto, la necessità di un miglioramento della permeabilità al vapore acqueo onde evitare aree disidratate in superficie e perdita di qualità.

Anche per l'andamento della concentrazione di anidride carbonica in funzione del tempo non si notano gradi differenze. Come già riscontrato nell'esperimento precedente la maggiore perdita avviene nelle confezioni di PLA, indipendentemente dalla presenza di luce o meno.

La concentrazione di ossigeno dipende dal tipo di materiale da imballaggio, dalla presenza o meno del sottrattore e dalla presenza di luce. Come ci si attendeva si ha una

⁸ Holm *et al.* 2006

maggiore concentrazione di ossigeno nelle confezioni di PLA senza sottrattore. Inoltre nelle confezioni esposte alla luce tale concentrazione diminuisce rapidamente, in quanto il gas viene consumato nelle reazioni di ossidazione, mentre nelle confezioni conservate al buio la concentrazione di ossigeno rimane piuttosto alta (ricordiamo che è necessario anche il fattore “luce” per dare avvio alle reazioni di ossidazione). La presenza del sottrattore ha un effetto pronunciato (i livelli rimangono molto bassi, tra lo 0% e il 0.4% nei primi 21 giorni), tuttavia esso non è in grado di assorbire tutto l’ossigeno che penetra nella confezione e, a lungo andare, il massimo di ossigeno residuo del 0.5% viene comunque superato.

Ovviamente, contenendo l’ossigeno il sottrattore limita anche l’ossidazione dei lipidi e quindi la formazione di off-flavours. Tale effetto è riscontrabile sia nelle confezioni di PLA che in quelle di PET, anche se l’entità dell’effetto è ovviamente maggiore nelle prime e, comunque, dipende dal tipo di prodotto secondario che si va a considerare. Per esempio, nelle confezioni di PLA esposte alla luce contenenti il sottrattore la concentrazione di esanale viene ridotta del 75%, mentre l’effetto su altri composti è minimo.

Nonostante, quindi, l’aggiunta del sottrattore di ossigeno il PLA non è ancora adatto per il confezionamento del formaggio nel lungo periodo, ma rimane adatto per una conservazione più breve oppure in assenza di luce.

CONCLUSIONI

Gli alimenti sono sistemi dinamici con una shelf-life limitata e specifiche richieste in termini di imballaggio. Il mantenimento della qualità organolettica e della sicurezza igienico-sanitaria sono gli obiettivi primari dei produttori e gli aspetti più importanti per i consumatori, ma tutto un'insieme di altre caratteristiche devono essere studiate e sviluppate prima che un materiale possa essere effettivamente usato per l'imballaggio alimentare.

I biopolimeri, quindi, non solo devono rispondere ai requisiti imposti dai vari alimenti, ma devono anche rispondere ad esigenze tecnologiche, meccaniche e legislative. Questo lavoro è stato basato sulle informazioni e la letteratura attualmente disponibili sull'argomento, ed è stato ben evidenziato come i biopolimeri possano oggi essere effettivamente usati per l'imballaggio di un vasto numero di alimenti. Attualmente esistono tecnologie adeguate che aiutano nell'abbattimento dei costi, mentre le performance dei vari biopolimeri sono in costante fase di studio e miglioramento.

Alcuni biopolimeri sono già una realtà abbastanza diffusa (MaterBi®, NatureWorks®, BioMax®), ma vengono per lo più usati per imballaggi secondari o nel settore del catering monouso, oppure in settori totalmente estranei a quello alimentare (pacciamature agricole, additivi di pneumatici, fibre tessili). Sono ancora poche, invece, le prove sperimentali condotte a diretto contatto con gli alimenti e, di conseguenza, sono ancora limitate le reali applicazioni come imballaggio primario. Viste le potenzialità enormi e la buone proprietà di alcuni biopolimeri, sarebbe auspicabile in un futuro una maggiore attenzione verso queste applicazioni dirette, approfondendo il potenziale impatto dei biopolimeri sulla qualità degli alimenti.

In particolare, dall'analisi dello stato dell'arte del PLA ci si potrebbe fare l'idea, errata, che esso non sia per il momento un polimero conveniente oppure che attualmente non abbia ancora trovato reali applicazioni. Niente di più sbagliato.

La combinazione delle sue caratteristiche rendono il PLA adatto all'impiego in numerose applicazioni di confezionamento che includono:

- imballaggi rigidi (es. vaschette) ottenute per estrusione e termoformatura;
- imballaggi flessibili (es. buste)
- labelling (etichette, etc.)
- bottiglie (ottenute con la tecnica di iniezione e soffiaggio)
- stoviglie monouso (piatti, bicchieri, posate, coppette), di sicuro il settore più sviluppato.

Proprio l'elevata permeabilità all'ossigeno e all'anidride carbonica che rendono per ora il PLA poco adatto ad alcune applicazioni alimentari, lo rendono invece adatto al confezionamento di frutta e verdura fresche, non lavorate oppure di IV gamma. Un esempio di questo tipo è dato dal marchio "Il Melograno" di Santarcangelo di Romagna, che confeziona le sue insalate in buste trasparenti di PLA. Numerosi altri esempi possono essere trovati nei punti vendita di alcuni grandi nomi della GDO come Coop, Auchan o Iper, non solo per la vendita di frutta e verdura, ma anche per la gastronomia, i prodotti da forno, la pasticceria e le uova. A questo proposito, dopo aver terminato con esito più che positivo i test effettuati, la catena di supermercati belgi Delhaize ha deciso di estendere a tutti i suoi punti vendita l'uso del PLA per le insalate pronte (sia quelle preparate all'interno del reparto ortofrutta che quelle provenienti da fornitori esterni) e per il pane biologico e tradizionale prodotto nel reparto panetteria.

Il settore più recente nel quale Cargill-Dow sta testando il PLA come alternativa al PET o al HDPE è quello del confezionamento delle bevande. Le intrinseche proprietà fisiche di limitata barriera all'ossigeno e all'anidride carbonica, ma ottima agli aromi, fanno del PLA un buon candidato per il confezionamento di acqua minerale naturale, succhi di frutta e altre bibite non gassate, latte e olio, il tutto però a breve *shelf-life* (massimo 6 mesi). Al momento, il PLA può essere solo impiegato nel riempimento a freddo e non in quello a caldo, avendo una temperatura di transizione vetrosa di 60°C. L'obiettivo è comunque quello di renderlo al più presto compatibile con il riempimento di liquidi a 70-75°C.

Alcune applicazioni in questo settore sono presenti da anni sul mercato americano dove, già nel 2004, la BIOTA ha lanciato sul mercato la prima acqua contenuta in bottiglie di PLA, mentre nel 2005 la Wild Oats, specializzata nei prodotti biologici, ha messo in vendita col marchio "Naturally Iowa" latte in bottiglie di PLA da due litri. In Europa le bottiglie di PLA sono presenti grazie all'inglese Belu Water, mentre a gennaio 2008 arriveranno anche in Italia grazie all'acqua "Sant'Anna".

Per quel che riguarda l'impatto ambientale, prima che l'utilizzo dei biopolimeri sia applicabile e realmente utile è importante una sensibilizzazione ed un'educazione dei consumatori, in modo che, non solo capiscano l'importanza dei biopolimeri, ma anche che riescano a riconoscerli e a separarli al momento della raccolta dei rifiuti. Uno smaltimento errato, di fatto, annullerebbe tutti i vantaggi ambientali apportati dai biopolimeri. E' quindi indispensabile un massiccio lavoro di sensibilizzazione e informazione della clientela ad opera delle aziende che intendono avvalersi dei biopolimeri e delle aziende che si occupano della raccolta dei rifiuti.

La scelta dei biopolimeri è sicuramente un ottimo punto di partenza, e anche un'ottima campagna di marketing, per quelle aziende che hanno sposato la sostenibilità ambientale nella mission aziendale. La speranza è che questo genere di orientamenti produttivi vengano mantenuti e consolidati anche nel momento in cui, per costi e volumi di vendita, i biopolimeri saranno definitivamente usciti dalle nicchie di mercato. Un ruolo fondamentale in questo scenario dovrà essere giocato anche da altri attori:

- governi e organismi sopranazionali cui spetta la formulazione di una legislazione favorevole;
- società di certificazione vigili sull'operato dei produttori e sull'intera filiera produttiva;
- consumatori critici e informati.

BIBLIOGRAFIA

A.A.V.V. (2006) *Rapporto rifiuti 2006*. APAT, Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i servizi Tecnici, Roma, dicembre 2006.(www.apat.gov.it)

Auras, R.A. Harte, B. Selke, S. Hernandez R. (2003) *Mechanical, physical and barrier properties of poly(lactide) films*. Journal of plastic film & sheeting, 19: 123-135

Auras, R.A. Singh, S.P. Singh, J.J: (2005) *Evaluation of oriented poly(lactide) polymers vs. existing PET and oriented PS for fresh food service containers*. Packaging technology and science, 18: 207-216

Bastioli, C: (2000) *Global status of the production of biobased packaging materials*. In Proceedings of the Food Biopack Conference, Copenhagen 27-29 August 2000, Copenhagen, Denmark, pp. 2-7

Bekbölet, M. (1990) *Light effect of food*. Journal of food protection, 53: 430-440

Bosset, J.O. Flückinger, E. (1986) *Einfluß der licht- und gasdurchlässigkeit verschiedener packungsarten auf die qualitätserhaltung von naturyogurt*. Deutsch. Milchwirtsch. 29: 908-914

Bosset, J.O. Flückinger, E. (1989). *Die verpackung als mittel zur qualitätserhaltung von lebensmitteln, dargestellt am beispiel der lichtschutzbedürftigkeit verschiedener joghurtsorten*. Lebensm. Wiss. Technol. 22 (5) :292-300.

Carothers, W.H. Dorough, G.L. Natta van, F.J. (1932) *The reversible polymerization of six-membered cyclic esters*. Journal of the American Chemical Society, 54: 761-772

Cerny, G. Kammerstetter, H. Schroeter, J. (1993) *Untersuchungen zur mikrobiologischen stabilität biologisch abbaubarer verpackungen*. Verpackungs Rundschau 44 (tech.-Wiss.Beil. 31-36)

Conn, R.E. Kolstad, J.J. Borzelleca, J.F. Dixler, D.S. Filer Jr., L.J. LaDu Jr., B.N. and Pariza, M.W. (1995) *Safety assessment of polylactide (PLA) for use as food-contact polymer*. Food and Chemical Toxicology, 33(4): 273-283

- Degli Innocenti, F. (2000) *Environmental impact of biobased materials: biodegradability and compostability*. In *Biobased packaging materials for the food industry – Status and perspectives*. Pp. 107-113
- Drumright, R.E. Gruber, P.R. Henton, D.E. (2000) *Poly(lactic acid) technology*. *Advanced Materials*, 12 (23): 1841- 1845
- Frederiksen, C.S. Haugaard, V.H. Poll, L. Becker, E.M. (2003) *Light-induced quality changes in plain yoghurt packed in polylactate and polystyrene*. *European food research and technology*, 217: 61-69
- Fritz, J. Link, U. Braun, R. (2000) *Environmental impacts of biobased/biodegradable packaging*. In *Proceedings of Food Biopack Conference, Copenhagen 27-29 August 2000, Copenhagen, Denmark*, pp. 44-47
- Garlotta, D. (2001) *A literature review of poly(lactic acid)*. *Journal of polymers and the environment*, 9 (2): 63-84
- Guilbert, S. (2000) *Potential of the protein based biomaterials for the food industry*. In *Proceedings of the Food Biopack Conference, Copenhagen 27-29 August 2000, Copenhagen, Denmark*, pp. 13-18
- Guilbert, S. Gontard, N. Gorris, L.G.M. (1996) *Prolongation of the shelf life of perishable food products using biodegradable films and coatings*. *Lebensmittel-Wissenschaft-und-Technologie*, 29: 10-17
- Gupta, M.C. Deshmukh, V.G. (1982) *Thermal oxidative degradation of poly lactic acid. Part II: molecular weight and electronic spectra during isothermal heating*. *Colloid & polymer science*, 260: 514-517
- Haugaard, V.K. Danielsen, B. Bertelsen, G. (2003) *Impact of polylactate and poly(hydroxybutyrate) on food quality*. *European food research and technology*, 216: 233-240

Haugaard, V.K. Udsen, A-M., Mortensen, G. Høeg, L. Petersen, K and Monahan, M. (2000) *Food biopackaging*. In *Biobased packaging materials for the food industry – Status and prospectives*. Pp. 45-85

Haugaard, V.K. Udsen, A-M., Mortensen, G. Høeg, L. Petersen, K and Monahan, M. (2000) *Potential food applications of biobased materials. An EU-concerted action project*. In *Proceedings of the Food Biopack Conference, Copenhagen 27-29 August 2000*, Copenhagen, Denmark, pp. 59-68

Haugaard, V.K. Weber, C.J. Danielsen, B. Bertelsen, G. (2002) *Quality changes in orange juice packed in materials based on polylactate*. *European food research and technology*, 214: 423-428

Helén, H. (2000) *A Finnish study of biobased packaging materials for food applications*. In *Proceedings of the Food Biopack Conference, Copenhagen 27-29 August 2000*, Copenhagen, Denmark, pp. 69-72

Holm, V.K. Mortensen, G. Risbo, J. (2006) *Quality changes in semi-hard cheese packaged in a poly(lactic acid) material*. *Journal of food chemistry*, 97: 401-410

Holm, V.K. Mortensen, G. Vishart, M. Petersen, M-A. (2006) *Impact of poly-lactic acid packaging material on semi-hard cheese*. *International dairy journal*, 16: 931-939

Holm, V.K. Ndoni, S. Risbo, J. (2006) *The stability of poly(lactic acid) packaging films as influenced by humidity and temperature*. *Journal of food science*, 71: 40-44

Holmlund, P. (1999) *Strålningsinitierad ymsampolymerisation av poly[(L-laktid)-sam-(ε-kaprolakton)] och några vinylmonomerer*. Diploma thesis. Åbo Akademi University, Finland

Holten, C.H. Müller A. Reh binder, D. (1971) *Lactic acid: properties and chemistry of lactic acid and derivatives*. Weinheim: Verlag Chemie.

Jamshidi, K. Hyon, S-H, Ikada, Y. (1988) *Thermal characterization of polylactides*. *Polymer*, 29: 2229-2234

- Jenkins, W.A. (1991) *Packaging foods with plastics*. Lancaster; Technomic.
- Johansson, K. (1997) *Improved barrier properties of biodegradable polymers by means of plasma deposition of glass-like SiO_x coatings*. Institute for Surface Chemistry. NUTEK Programme "New Products from Renewable Resources" Final Report, pp. 1-18
- Juric, M. Bertelsen, G. Petersen, M.A. (2003) *Light-induced colour and aroma changes in sliced, modified atmosphere packaged semi-hard cheeses*. International dairy journal, 13: 239-249
- Kristensen, D. Orlien, V. Mortensen, G. Brockhoff, P. Skibsted, L.H. (2000) *Light induced oxidation in sliced havarti cheese packaged in modified atmosphere*. International Dairy Journal, 10: 95-103.
- Lennersten, M. Lingnert, H. (2000) *Influence of Wavelength and Packaging Material on Lipid Oxidation and Colour Changes in Low-fat Mayonnaise*. Lebensmittel-Wissenschaft-und-Technologie, 33 (4): 253-260
- Lorusso, S. (1992) *L'imballaggio alimentare: materiali, tecnologie e problematiche ambientali*. Milano, Franco Angeli Editore.
- Lowe, C.E. (1954) U.S. Patent n.2.668.162
- Makino, Y and Hirata, T. (1997) *Modified atmosphere packaging of fresh produce with a biodegradable laminate of chitosan-cellulose and polycaprolactone*. Postharvest biology and technology, 10: 247-254
- Malin, M. Hiljanen-Vainio, M. Karjalainen, T. Seppälä J. (1996) *Biodegradable lactone copolymers. II. Hydrolytic study of ε-caprolactone and lactide copolymers*. Journal of applied polymer science, 59: 1289-1298
- Marron, V.J.J. Bolck, C. Saari, L. Degli Innocenti, F. (2000) *The market of biobased packaging materials*. In Biobased packaging materials for the food industry – Status and perspectives. Pp. 124-131

- Maunder, T.D. Folinazzo, J.F. Killoran, J.J: (1986) *Biotest method for determining integrity of flexible packages of shelf stable foods*. Food Technology, 22: 615-618
- Mortensen, G. Sørensen, J. Stapelfeldt, H. (2002) *Light-Induced Oxidation in Semihard Cheeses. Evaluation of Methods Used To Determine Levels of Oxidation*. Journal of Agricultural and food chemistry, 50: 4364-4370
- Mortensen, G. Sørensen, J. Stapelfeldt, H. (2003) *Effect of modified atmosphere packaging and storage condition on photooxidation of sliced Harvati cheese*. European Food research and technology, 216: 57-62
- Mortensen, G. Sørensen, J. Stapelfeldt, H. (2003) *Response surface models used for prediction of photooxidative quality changes in Harvati cheese*. European food research and technology, 216: 93-98
- Muratore, G. Del Nobile, M.A. Buonocore, G.G. Lanza, C.M. Nicolosi Asmundo, C. (2005) *The influence of using biodegradable packaging films on the quality decay kinetic of plum tomato (Pomodoro Datterino)*. Journal of food engineering, 67: 393-399
- Northwood, T. Oakley-Hill, D. (1999) *Wastebook*. Luton Friends of the Earth, Environment Agency and the Building research establishment.
- Olivani, R. (2007) *Risorse rinnovabili per prodotti ecocompatibili: i biopolimeri*. In Working Paper n. 20, maggio 2007. Dipartimento di studi per l'impresa e il territorio, Università degli studi del Piemonte Orientale.
- Pelouze, J. (1845) *Ueber die Milchsäuren*. Ann Chemie 8: 112-125
- Pesek, C.A. Warthesen, J.J: (1987) *Photodegradation of carotenoids in a vegetable juice system*. Journal of Food Science, 53: 744-746
- Petersen, K. Nielsen, P.V. Bertelsen, G. Lawther, M Olsen, M.B. Nilsson, N.H. and Mortensen, G. (1999) *Potential of biobased materials for food packaging*. Trends in food science & technology, 10: 52-68

Petersen, K. Nielsen, P.V. Olsen, M.B. (2001) *Physical and mechanical properties of biobased materials-starch, polylactate and polyhydroxybutyrate*, Starch/Stärke, 53: 356–361.

Piergiovanni, L. (2002) Dispensa per il corso di “Tecnologie del condizionamento dei prodotti agro-alimentari” per il corso di laurea in Scienze e Tecnologie Alimentari. Milano.

Pitt, C.G. Gratzl, M.M. Kimmel, G.L. Surles, J. Schindler, A. (1981) *Aliphatic polyesters. II. The degradation of poly(DL-lactide), poly(ϵ -caprolactone), and their copolymers in vivo*. Biomaterials, 2: 215-220.

Säilynoja, E. Holmlund, P. Koskinen, M. Södergård, A (1999) *Immobilization of a biologically active coating on a hydrophobic L-lactide- ϵ -caprolactone copolymer*. Journal of materials science: materials in medicine, 10 (12): 703-705

Sattar, A. deMan, J.M. Alexander, J.C. (1977) *Light induced degradation of vitamins. I. Kinetic studies on riboflavin decomposition in solution*. Journal of Canadian Institute of Food Science and Technology, 10(1): 61–64.

Scarinci G. (2006) Dispensa per il corso di “Materiali” per il corso di laurea in Ing. Chimica. Padova, Libreria Progetto.

Schindler, A. Hibionada, Y.M. Pitt, C.G. (1982) *Aliphatic Polyesters. III Molecular weight and molecular weight distribution in alcohol initiated polymerizations of ϵ -caprolactone*. Journal of polymer science Part A – polymer chemistry, 20: 319.

Schwach, G. Coudane, R. Engel, R. Vert, M. (1994) *Stannous octoate-versus zinc-initiated polymerization of racemic lactide*. Polymer Bulletin, 32: 617-623

Simoneau, C. (2000) *Biobased packaging materials. Food contact, safety and legislation*. In Proceedings of the Food Biopack Conference, Copenhagen 27-29 August 2000, Copenhagen, Denmark, pp. 5658

Sinclair, R.G. (1996) *The case of polylactic acid as a commodity packaging plastic*. Polymeric Materials: Science and Engennering, 72:133-135

Sipiläinen-Malm, T. Velzen van, U.T., Leufvén, A. (2000) *Safety and food contact legislation*. In Biobased packaging materials for the food industry – Status and prospectives. Pp. 85-106

Södergård, A. (2000) *Lactic acid based polymers for packaging materials for the food industry*. In Proceedings of the Food Biopack Conference, Copenhagen 27-29 August 2000, Copenhagen, Denmark, pp. 14-19

Södergård, A. (1998) *Preparation of poly(L-lactide-graft-acrylic acid) by pre-irradiation grafting*. Polymer preparation, 39 (2): 215-216

Södergård, A. Näsman, J.H. (1996) *Melt stability study of various types of poly(L-lactide)*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 35: 732-735

Södergård, A. Stolt, M. (2002) *Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition*. Progress in polymer science, 27: 1123-1163

Tuil van, R. Fowler, P. Lawther, M. Calus, J.W. (2000) *Properties of biobased packaging materials*. In Biobased packaging materials for the food industry – Status and prospectives. Pp. 13-44

Tuil van, R. Schennink, G. Beukelaer de, H. Heemst van, J. and Jaeger, R. (2000) *Converting biobased polymers into food packagings*. In Proceedings of Food Biopack Conference, Copenhagen 27-29 August 2000, Copenhagen, Denmark, pp. 28-30

Vink, E.T.H. Rabago, K.R. Glassner, D.A. Gruber, P.R. (2003) *Applicazioni dello studio sul ciclo di vita alla produzione del polilattide (PLA) NatureWorks®*. Polymer degradation and stability, 80: 403-419

Weber, C.J. Haugaard, V. Festersen, R Bertelsen, G (2002) *Production and applications of biobased packaging materials for the food industry*. Food additives and contaminants, 19: 172-177

Westhuis, R.A. Walle van der, G.A.M. Eggink, G. (2000) *Potential of PHA based packaging materials for the food industry*. In Proceedings of the Food Biopack Conference, Copenhagen 27-29 August 2000, Copenhagen, Denmark, pp. 24-27

Witzke, D.R. (1996) *Properties and engineering of polylactide polymers*. Thesis, Michigan State University.

Zhang, X. Wyss, U.P. Pichora, D. Goosen, M.F.A. (1992) *An investigation of the synthesis and thermal stability of poly(dl-lactide)*. Polymer bulletin, 27: 623-629