



UNIONE EUROPEA  
Fondo Sociale Europeo



## UNIVERSITA' DELLA CALABRIA

Dipartimento di Ingegneria Informatica, Modellistica, Elettronica e Sistemistica

### Dottorato di Ricerca in

Life Science and Technology

#### *Con il contributo di*

PON "Ricerca e Innovazione" 2014-2020, Asse IV "Istruzione e ricerca per il recupero" con riferimento all'Azione IV.4 "Dottorati e contratti di ricerca su tematiche dell'innovazione" e all'Azione IV.5 "Dottorati su tematiche green". DM 1061/2021.

**CICLO**

**XXXVII**


## **Sviluppo di Smart Green Packaging da matrici vegetali residuali con biosensori a membrana per il rilevamento di CO<sub>2</sub>**

**Settore Scientifico Disciplinare ING-IND/24**

**Coordinatore:** Ch.mo Prof. Tommaso Angelone

Firma  Tommaso Angelone  
13.02.2025 13:16:00  
GMT+01:00

**Supervisore/Tutor:** Ch.mo Prof.ssa Vincenza Calabrò

Firma  VINCENZA  
CALABRO'  
13.02.2025 13:22:57  
GMT+02:00

**Dottorando:** Dott./ssa Sarah Siciliano

# *Indice*

---

Introduzione .....	6
Capitolo 1: Stato dell'arte .....	10
1.1 Descrizione generale del problema: l'impatto ambientale delle plastiche tradizionali.....	11
1.2 Emergenza di soluzioni sostenibili nel settore degli imballaggi alimentari .....	14
1.3 Importanza dei biopolimeri come alternativa ecologica .....	16
1.3.1 Biopolimeri e loro classificazione .....	20
1.3.2 Vantaggi e limiti dei biopolimeri rispetto ai polimeri tradizionali.....	22
1.4 Le bioplastiche .....	26
1.4.1 Concetti generali .....	30
1.4.2 Materiali compostabili e biodegradabili: soluzioni eco-friendly per l'industria moderna.....	31
1.4.3 Risorse naturali rinnovabili di pellicole commestibili.....	33
1.4.4 Potenziali applicazioni di film edibili negli alimenti .....	35
1.5 Smart Packaging: Innovazione e Sostenibilità .....	39
1.5.1 L'imballaggio alimentare attivo .....	41
1.5.2 Potenziali effetti sulla salute e aspetti di sicurezza dei sistemi di imballaggio alimentare attivi.....	44
1.5.3 L'imballaggio attivo intelligente: Applicazione di sensori biologici .....	45
1.5.3.1 Sensori di gas .....	47
1.5.3.2 Sensori biologici per la freschezza degli alimenti .....	48
1.5.3.3 Indicatori di tempo e temperatura.....	49
1.5.3.4 Biosensori per la contaminazione degli alimenti.....	51
1.5.4 Sensori per il controllo della qualità degli alimenti .....	55
1.5.4.1 Sensori di ammoniaca .....	56
1.5.4.2 Sensori di anidride carbonica .....	60
1.6 Rilevanza scientifica ed industriale .....	74

1.7 Contributo della ricerca alla conoscenza esistente e alle pratiche industriali.....	77
<b>Capitolo 2: Materiali e tecniche di preparazione di film polimerici.....</b>	<b>78</b>
2.1 Materiali .....	79
2.1.1 L'importanza della scelta dei polimeri e loro proprietà chimico-fisiche.....	84
2.1.1.1 L'Amido .....	85
2.1.1.2 Il Chitosano .....	88
2.1.1.3 Caratterizzazione granulometrica dei biopolimeri: come la dimensione delle particelle influisce su alcune proprietà .....	91
2.1.2 Il Ruolo Cruciale dei Solventi Green nella produzione di film polimerici.....	95
2.2 Preparazione dei film polimerici singoli .....	97
2.2.1 Preparazione del film a base di amido.....	99
2.2.2 Preparazione del film a base di chitosano .....	102
2.3 Preparazione del bilayer .....	106
2.4 Prototipo di imballaggio: esempio di design per muffin.....	108
<b>Capitolo 3: Caratterizzazione delle dispersioni polimeriche: Materiali e metodi... 112</b>	
3.1 Analisi della stabilità mediante il Turbiscan .....	113
3.2 Analisi reologica.....	120
<b>Capitolo 4: Caratterizzazione dei film polimerici per imballaggi alimentari: Materiali e metodi.....</b>	<b>126</b>
4.1 Spessore di film polimerici.....	127
4.2 Spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FTIR) .....	128
4.3 Spettroscopia elettronica a scansione (SEM) .....	132
4.4 Analisi termogravimetrica (TGA).....	135
4.5 Misura dell'angolo di contatto .....	137
4.6 Analisi delle proprietà barriera.....	141
4.6.1 Impermeabilità alla CO <sub>2</sub> .....	142

4.7	Valutazione della durabilità e della resistenza .....	146
4.7.1	Test di resistenza alla trazione.....	147
4.8	Shelf life degli alimenti .....	150
Capitolo 5: Risultati e discussione .....		157
5.1	Caratterizzazione delle dispersioni polimeriche a base di amido.....	157
5.1.1	Analisi della stabilità attraverso il Turbiscan .....	158
5.1.2	Analisi reologica .....	171
5.2	Caratterizzazione delle dispersioni polimeriche a base di chitosano.....	180
5.2.1	Analisi della stabilità attraverso il Turbiscan .....	180
5.2.2	Analisi reologica .....	192
5.3	Caratterizzazione di film polimerici a base di amido.....	198
5.3.1	Spettroscopia IR a trasformata di Fourier (FTIR) .....	198
5.3.2	Microscopia elettronica a scansione (SEM) .....	202
5.3.3	Analisi termogravimetrica (TGA) .....	208
5.3.4	Misura dell'angolo di contatto .....	210
5.3.5	Analisi di permeabilità al gas .....	212
5.3.6	Proprietà meccaniche: test di resistenza alla trazione.....	213
5.4	Caratterizzazione di film polimerici a base di chitosano.....	215
5.4.1	Spettroscopia IR a trasformata di Fourier (FTIR) .....	215
5.4.2	Microscopia elettronica a scansione (SEM).....	218
5.4.3	Analisi termogravimetrica (TGA).....	225
5.4.4	Misura dell'angolo di contatto .....	227
5.5	Applicazione di un rivestimento commestibile a base di chitosano per migliorare la qualità delle pesche durante la conservazione .....	229
5.5.1	Osservazione delle Variazioni Visive: analisi qualitativa .....	233
5.5.2	Perdita di peso .....	237
5.6	Caratterizzazione del bilayer .....	241
5.6.1	Misura dell'angolo di contatto .....	242

5.6.2	Analisi termogravimetrica (TGA).....	245
5.6.3	Microscopia elettronica a scansione (SEM).....	247
5.6.4	Proprietà di permeabilità all'anidride carbonica .....	251
5.6.5	Proprietà meccaniche: test di resistenza alla trazione .....	252
Capitolo 6: Trasferimento tecnologico.....		254
6.1	Metodologia di ottimizzazione degli esperimenti ed analisi dei costi.....	256
6.1.1	Analisi economica del lancio dell'imballaggio "chitostarch": Confronto con il prodotto di riferimento .....	258
6.1.2	Definizione dei parametri di processo e modello di ottimizzazione.....	260
Capitolo 7: Studio preliminare per la realizzazione di un biosensore applicato all'imballaggio .....		265
7.1	Progettazione preliminare per la realizzazione di un sensore colorimetrico .....	267
7.2	Materiali e metodi .....	268
Conclusioni .....		269
Bibliografia .....		271

# Introduzione

Il seguente lavoro di tesi si inserisce nell'ambito del Corso di Dottorato in Life Science and Technology e finanziato dal PON "Ricerca e Innovazione" 2014-2020, Asse IV "Istruzione e ricerca per il recupero" Azione IV.4 "Dottorati e contratti di ricerca su tematiche dell'innovazione", con la finalità di favorire l'innovazione e l'interscambio tra mondo della ricerca e mondo produttivo e qualificazione dell'apporto dei progetti di ricerca nei settori dell'innovazione/green. Le attività sono state svolte presso l'Università della Calabria (nel laboratorio di fenomeni di trasporto e tecnologie del DIMES), presso l'azienda coinvolta nello svolgimento del progetto (CA.DIS srl.) per un periodo complessivo di 6 mesi e presso l'ente estero di ricerca, (ULB - Università libre di Bruxelles) per un periodo di sei mesi.

Tale progetto di ricerca ha l'obiettivo di sviluppare imballaggi innovativi che rispondano alle esigenze moderne di sostenibilità e innovazione nel settore del packaging. L'idea principale è stata quella di realizzare imballaggi biodegradabili e a basso impatto ambientale, utilizzando materiali vegetali che derivano da fonti rinnovabili e naturali. L'uso di questi materiali non solo riduce la dipendenza da plastiche tradizionali e non degradabili, ma contribuisce anche alla riduzione dell'inquinamento ambientale, un tema sempre più urgente nel contesto globale attuale. Infine, questo progetto di ricerca getta le basi per lo sviluppo di un sensore colorimetrico in grado di rilevare la presenza di anidride carbonica all'interno dell'imballaggio, fungendo da indicatore di una potenziale degradazione del prodotto contenuto in esso.

La presente tesi si articola in sette capitoli, ciascuno dei quali affronta in maniera approfondita tematiche chiave relative alla realizzazione di un imballaggio innovativo e sostenibile, con particolare attenzione all'impiego di biopolimeri e alla creazione di un sensore colorimetrico per il monitoraggio della qualità degli alimenti confezionati. Di seguito viene fornita una descrizione dettagliata dei contenuti trattati in ciascun capitolo.

## **Capitolo 1: Stato dell'arte**

Il primo capitolo fornisce una panoramica generale sullo stato dell'arte riguardante i temi centrali della tesi. In particolare, si affronta il problema dell'impatto ambientale delle plastiche tradizionali, esplorando i danni che il loro uso e smaltimento causano all'ambiente, specialmente in termini di inquinamento e accumulo nei mari e negli ecosistemi. Viene quindi introdotto il concetto di biopolimeri come potenziale soluzione per mitigare tali effetti negativi. Si analizzano i vantaggi ecologici e le caratteristiche dei biopolimeri rispetto ai materiali plastici convenzionali.

Inoltre, il capitolo offre una breve panoramica sull'evoluzione dell'imballaggio intelligente, un campo in rapida espansione che mira a migliorare l'efficacia e la sostenibilità degli imballaggi alimentari. Si descrivono le principali tipologie di sensori utilizzati negli imballaggi intelligenti, con un focus sui sensori applicati al monitoraggio della qualità degli alimenti, come quelli che rilevano variazioni di gas, temperatura e umidità. Viene poi esaminata la crescente attenzione rivolta all'integrazione di biosensori negli imballaggi per fornire un monitoraggio in tempo reale delle condizioni del prodotto.

## **Capitolo 2: Materiali e tecniche di preparazione di film polimerici**

Il secondo capitolo è dedicato alla descrizione dei materiali utilizzati per la realizzazione dei film polimerici e dei bilayer, con particolare attenzione alla scelta dei biopolimeri impiegati. In questo capitolo vengono discussi i motivi che hanno portato alla selezione di determinati biopolimeri, analizzando le loro proprietà e la loro idoneità per la produzione di film polimerici utilizzati nell'imballaggio.

Viene poi descritta nel dettaglio la realizzazione dei film polimerici singoli, con le tecniche di preparazione e ed i metodi utilizzati. Successivamente, viene trattato il processo di produzione del

bilayer, un materiale costituito da due strati di film polimerico, che rappresenta la base del futuro imballaggio. La sezione illustra le fasi di produzione e le caratteristiche finali del bilayer, esaminando come la combinazione di diversi materiali possa migliorare le proprietà complessive dell'imballaggio.

### **Capitolo 3: Caratterizzazione delle dispersioni polimeriche**

Nel terzo capitolo viene affrontato il tema della caratterizzazione delle dispersioni polimeriche. Vengono descritti, teoricamente, i metodi impiegati per analizzare e valutare le dispersioni polimeriche, un passaggio fondamentale per garantire la qualità del materiale utilizzato.

### **Capitolo 4: Caratterizzazione dei film polimerici**

Il quarto capitolo si concentra sui metodi utilizzati per la caratterizzazione dei film polimerici. Vengono descritti i metodi utilizzati per analizzare le proprietà fisiche e meccaniche dei film, come la spessore, l'idrofobicità, la resistenza meccanica e la barriera ai gas.

### **Capitolo 5: Risultati e discussione**

Il quinto capitolo è dedicato alla presentazione dei risultati ottenuti durante gli esperimenti di laboratorio. Viene fornita un'analisi dettagliata dei dati raccolti, con un confronto tra i vari film polimerici prodotti e le loro prestazioni in termini di proprietà fisiche e comportamento durante l'uso. La discussione si concentra sulle correlazioni tra le caratteristiche dei materiali e le prestazioni finali, evidenziando eventuali punti critici e suggerendo possibili miglioramenti.

## **Capitolo 6: Trasferimento tecnologico**

Il sesto capitolo esplora il concetto di trasferimento tecnologico e descrive uno studio di ottimizzazione degli esperimenti. Lo scopo di questo studio è stato quello di ridurre al minimo il costo di produzione del prodotto finale, in vista della sua commercializzazione. Viene esaminato come le diverse variabili nel processo di produzione possano essere regolate per ottenere un prodotto di alta qualità a un costo contenuto, massimizzando la performance dell'imballaggio. Il capitolo esplora anche le sfide pratiche nell'adattamento della tecnologia di laboratorio alla produzione su larga scala.

## **Capitolo 7: Studio preliminare per la realizzazione di un biosensore applicato all'imballaggio**

Infine, il settimo capitolo getta le basi per la realizzazione di un biosensore colorimetrico che può essere applicato all'imballaggio alimentare come un indicatore della degradazione del prodotto. Questo biosensore è progettato per rilevare la presenza di anidride carbonica (CO<sub>2</sub>), un gas che viene rilasciato durante il deterioramento degli alimenti. Viene descritto come il biosensore possa essere integrato nell'imballaggio per monitorare in tempo reale le condizioni di conservazione, fornendo un'indicazione visiva del possibile deterioramento del prodotto.

In sintesi, la tesi offre un'analisi completa e dettagliata dell'uso dei biopolimeri e dei biosensori negli imballaggi alimentari intelligenti, con un focus sulla sostenibilità ambientale e sull'innovazione tecnologica. Vengono esplorate le tecniche di produzione, caratterizzazione e ottimizzazione degli imballaggi, nonché le opportunità offerte dai sensori per il monitoraggio della qualità degli alimenti.

## CAPITOLO 1

# Stato dell'arte

### Introduzione

Il presente progetto di ricerca si concentra sull'impiego dei biopolimeri, una classe di materiali derivanti da risorse naturali come piante, alghe o microorganismi. I biopolimeri sono particolarmente promettenti per la creazione di imballaggi, poiché offrono numerosi vantaggi rispetto ai materiali convenzionali: sono biodegradabili, compostabili e provenienti da risorse rinnovabili. Inoltre, i biopolimeri possono essere progettati in vari modi per soddisfare specifiche necessità funzionali, come la resistenza, la flessibilità o la capacità di essere modellati in forme e dimensioni diverse. Rispetto ai polimeri tradizionali, i biopolimeri offrono una performance ambientale significativamente migliore. Quando vengono smaltiti, infatti, si decompongono naturalmente, senza lasciare tracce dannose per l'ambiente, contribuendo in modo decisivo alla lotta contro l'inquinamento da plastica. Un altro aspetto importante è la possibilità di integrare i biopolimeri con altre tecnologie innovative, come i biosensori, per ottenere imballaggi intelligenti che non solo proteggono i prodotti, ma ne monitorano anche lo stato di conservazione.

In questo scenario, i biopolimeri diventano un elemento fondamentale per un imballaggio che non solo svolge la funzione di protezione fisica del prodotto, ma che può anche rispondere a una crescente richiesta di soluzioni eco-compatibili nel mercato globale. L'impiego di biopolimeri nella produzione di imballaggi rappresenta quindi una risposta concreta e innovativa alle problematiche ambientali legate all'uso di plastica tradizionale, allineandosi perfettamente con le esigenze di un futuro più sostenibile e responsabile.

## **1.1 Descrizione generale del problema: l'impatto ambientale delle plastiche tradizionali**

Le plastiche tradizionali, derivate principalmente da fonti fossili come petrolio e gas naturale, sono diventate onnipresenti nella vita moderna grazie alla loro versatilità, leggerezza e basso costo di produzione [1]. Le plastiche sono ampiamente utilizzate in molti settori grazie alle proprietà uniche. Nel settore alimentare e dei beni di consumo sono impiegate per confezionare una vasta gamma di prodotti. La loro capacità di essere modellate in diverse forme e dimensioni consente la produzione di sacchetti, pellicole trasparenti e contenitori sigillati, ottimizzando la conservazione e il trasporto degli alimenti. Nel settore edilizio, le plastiche sono fondamentali sotto forma di pannelli in polistirene, tubi in PVC e guarnizioni per finestre. Questi materiali sono apprezzati per la loro leggerezza e resistenza agli agenti atmosferici, che li rendono ideali per applicazioni strutturali e di isolamento. La leggerezza delle plastiche contribuisce anche a migliorare l'efficienza dei veicoli, riducendo il peso e, di conseguenza, il consumo di carburante. Inoltre, l'uso delle plastiche per il confezionamento di prodotti, come bottiglie e contenitori per alimenti, offre un'opzione economica e leggera che facilita le spedizioni e riduce i costi logistici.

Tuttavia, il loro impatto ambientale è ormai riconosciuto come una delle sfide più urgenti del nostro tempo. Ogni anno, milioni di tonnellate di plastica vengono disperse nell'ambiente, con una parte considerevole che finisce nei mari e negli oceani, dove possono rimanere per secoli prima di degradarsi completamente. Questo lento processo di degradazione contribuisce all'accumulo di rifiuti plastici, che ha conseguenze devastanti sulla fauna marina, sulle catene alimentari e sulla salute dell'ecosistema globale [2].

Le plastiche, essendo altamente resistenti alla decomposizione naturale, si frammentano nel tempo in particelle molto più piccole conosciute come microplastiche. Queste microplastiche sono facilmente ingerite da organismi acquatici e terrestri, che le introducono così nella catena alimentare umana.

Questo fenomeno solleva preoccupazioni significative per la salute pubblica, poiché l'effetto a lungo termine di queste particelle sulla salute degli esseri umani e degli ecosistemi è ancora in fase di studio e comprensione. In aggiunta, il processo di estrazione e raffinazione dei combustibili fossili necessari per produrre materie plastiche è altamente energivoro e comporta l'emissione di grandi quantità di CO<sub>2</sub> e altri gas serra. Questo contribuisce al cambiamento climatico, aggravando ulteriormente la situazione ambientale.

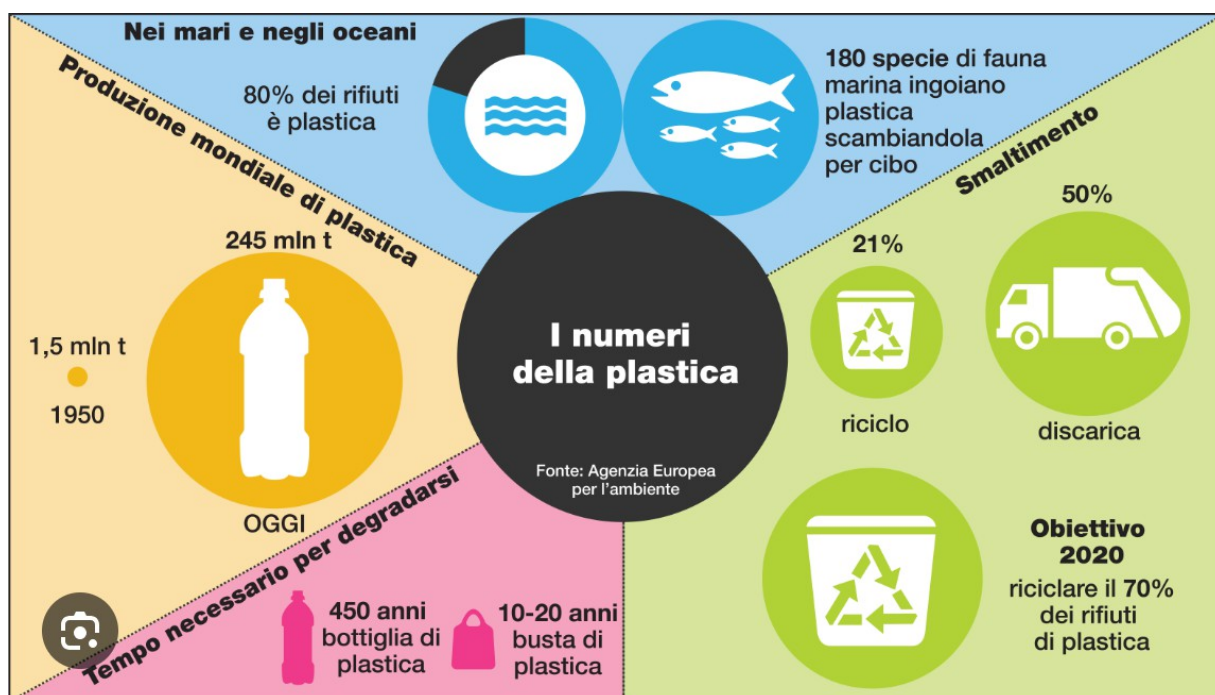


Fig. 1.1: I numeri della plastica [3]

In particolare gli imballaggi plastici, che costituiscono una porzione considerevole della plastica prodotta a livello globale, sono progettati per avere un ciclo di vita estremamente breve. Spesso utilizzati solo per pochi minuti o ore per confezionare e trasportare i prodotti, questi materiali vengono poi scartati. In molti casi, vengono smaltiti in discariche, ma una quantità significativa di questi rifiuti si disperde nell'ambiente o viene incenerita, provocando il rilascio di gas serra e inquinanti atmosferici che aggravano ulteriormente l'impatto ambientale. Questo fenomeno non solo aumenta il volume dei

rifiuti plastici, ma può anche avere gravi effetti negativi sulla fauna e sulla flora, minacciando la biodiversità, compromettendo la salute e la stabilità degli ecosistemi naturali.

In questo contesto, la ricerca di alternative ecologiche e la promozione di pratiche di gestione dei rifiuti più efficaci diventano essenziali per affrontare questa crisi globale e preservare la salute del nostro pianeta per le generazioni future. Tuttavia, per attuare un cambiamento reale, è necessaria una combinazione di politiche più rigide, innovazioni tecnologiche e un maggiore impegno da parte di industrie e consumatori verso pratiche più sostenibili e circolari.

## **1.2 Emergenza di soluzioni sostenibili nel settore degli imballaggi alimentari**

L'emergenza di soluzioni sostenibili nel settore degli imballaggi alimentari, come accennato precedentemente, è diventata una questione di primaria importanza, spinta dalla crescente consapevolezza dei danni ambientali associati all'uso spropositato delle plastiche tradizionali. Questi materiali, precedentemente scelti come preferiti per l'imballaggio di alimenti e beni di consumo, hanno sollevato preoccupazioni crescenti a causa del loro impatto ambientale, che ora è riconosciuto come una delle sfide ecologiche attuali più urgenti [4]. Questa situazione ha generato una forte spinta verso la ricerca e l'adozione di soluzioni più sostenibili. La crescente pressione normativa, con regolamenti più severi per limitare l'uso della plastica monouso e promuovere pratiche di riciclo e riduzione dei rifiuti, sta accelerando il cambiamento [5], [6]. A questo proposito, il ruolo dei consumatori è fondamentale e sta diventando sempre più influente. Oggi, i consumatori sono più informati e consapevoli dei problemi ambientali associati agli imballaggi, e questa crescente consapevolezza sta avendo un impatto diretto sulle scelte delle aziende e sulle politiche pubbliche. La pressione esercitata dai consumatori spinge, difatti, le aziende a rivedere le loro strategie di packaging, adottando soluzioni più ecologiche e sostenibili. Tale cambiamento di mentalità ha portato ad un aumento della domanda di prodotti che utilizzano imballaggi realizzati con materiali riciclabili, biodegradabili o compostabili. I consumatori, infatti, sono sempre più inclini a preferire marchi e prodotti che dimostrano un impegno verso pratiche ambientali responsabili, come l'uso di bioplastiche o materiali riciclati. Basti pensare alla promozione da parte dei consumatori che si stanno impegnando con movimenti e campagne a favore della riduzione dei rifiuti di plastica e della promozione dell'economia circolare. Questa richiesta, da parte del cliente, è sempre maggiore, e sta costringendo le imprese a investire in ricerca e sviluppo per trovare alternative ai materiali plastici tradizionali, spingendo il mercato verso innovazioni che riducono l'impatto ambientale complessivo. Tale impegno collettivo non solo aiuta a ridurre l'uso di plastica, ma incoraggia anche le aziende a innovare

e a migliorare le loro pratiche di imballaggio per allinearsi con le aspettative dei consumatori e le normative ambientali emergenti.

Le soluzioni sostenibili in questo ambito si stanno evolvendo rapidamente. I biopolimeri, derivati da fonti rinnovabili come amido di mais o canna da zucchero, rappresentano una promettente alternativa alla plastica tradizionale. Questi materiali non solo sono biodegradabili ma possono anche ridurre la dipendenza dai combustibili fossili. Allo stesso modo, le plastiche biodegradabili, progettate per decomporsi più rapidamente sotto determinate condizioni, offrono un'altra via per ridurre l'accumulo di rifiuti plastici.

Inoltre, il settore sta esplorando l'uso di materiali riciclati e compostabili, nonché l'implementazione di tecnologie avanzate per migliorare l'efficienza dei processi di riciclo e gestione dei rifiuti. Le innovazioni includono imballaggi attivi e intelligenti, che non solo proteggono i prodotti ma forniscono anche informazioni sul loro stato di freschezza e sicurezza, contribuendo a una gestione più sostenibile delle risorse.

In sintesi, il passaggio verso soluzioni sostenibili nel settore degli imballaggi alimentari è guidato dalla necessità di affrontare i gravi impatti ambientali dei materiali tradizionali. Le alternative ecologiche emergenti offrono promettenti vie per ridurre l'inquinamento e migliorare la sostenibilità. Tuttavia, per realizzare un cambiamento significativo, è fondamentale che il settore continui a innovare e a sviluppare nuove tecnologie, mentre i consumatori, attraverso le loro scelte e preferenze, giocano un ruolo chiave nel guidare la transizione verso pratiche più responsabili e circolari.

### **1.3 Importanza dei biopolimeri come alternativa ecologica**

Una corretta alimentazione è essenziale per garantire una buona qualità della vita. Un controllo continuo sul packaging e sugli alimenti in esso contenuti è diventato, negli ultimi anni, sempre più essenziale per mantenere l'organismo in buona salute. Oggigiorno, la maggior parte degli imballaggi utilizzati, dai bicchieri per le bevande ai piatti da picnic, come detto precedentemente, è realizzata in plastica, che presenta caratteristiche di sostenibilità ambientale molto basse. Sebbene la plastica sia molto competitiva grazie alla sua versatilità, al basso prezzo e alle proprietà difficilmente replicabili, il suo utilizzo ha causato diversi danni ambientali, generando tonnellate di rifiuti e compromettendo nel tempo la salute umana [7]. Numerosi centri di ricerca, istituzioni e aziende hanno puntato sul bio-packaging. La creazione di prodotti innovativi sta guadagnando sempre più considerazione anche da parte dell'industria, grazie alla capacità di garantire al meglio la conservazione ottimale dei prodotti destinati al consumo umano per evitare qualsiasi rischio di contaminazione o intossicazione, rendendoli funzionali e interagendo con i consumatori e con il prodotto stesso, prolungando nel tempo la difesa degli alimenti tramite il controllo di fenomeni chimici, enzimatici, microbiologici, meccanici e chimico-fisici. Può capitare, infatti, che alcune sostanze chimiche migrino dagli imballaggi agli alimenti, mettendo a rischio la salute dei consumatori. Per questo motivo, la scelta del packaging deve essere seguita da un'attenta analisi delle risorse naturali e dei biopolimeri da utilizzare. Inoltre, un'attenta valutazione attraverso i modelli di migrazione assicura che il materiale utilizzato sia conforme alle normative di riferimento. La scelta di materie prime che provengano da fonti rinnovabili, quindi, gioca un ruolo fondamentale nella creazione di un buon packaging, che deve essere atossico, green, con una buona conservabilità e in grado di prevenire e ridurre gli impatti ambientali dei prodotti lungo tutte le fasi del loro ciclo di vita. A questo scopo, negli ultimi anni sono stati utilizzati diversi tipi di nanomateriali (nanofiller, nanometalli, nanosensori) per migliorare gli imballaggi attivi, intelligenti e di origine biologica. La tabella seguente (tab. 1.1) mostra alcuni nanocompositi di origine biologica e le loro principali applicazioni [8].

Tab. 1.1: Tipologia di biopolimero, fonte da cui deriva e sue proprietà [9]

<b>Polymeric material base</b>	<b>Bio-polymer source</b>	<b>Nanomaterial</b>	<b>Improved properties</b>
Chitosan	Marine sources	Chitin whiskers	Water vapor, mechanical, permeability
Chitosan	–	Nanofibers/cellulose micro	Transparency, mechanical
Chitosan	–	Nanofibers/BC micro	Antibacterial, mechanical, permeability, water vapor
Chitosan	–	Cellulose nanocrystals (CNC)	Water permeability, tensile strength, mechanical
Chitosan	–	BC nanoribbons	Mechanical properties
Chitosan	–	Clove-based oil, MgO NPs	Antimicrobial, mechanical, transparency, film thickness
Chitosan	–	ZnO NPs	Gas barrier, tensile strength, film thickness, antimicrobial, transparency
Chitosan	–	Nanocomposite chitosan-based material (coated on polyethylene PE film) / ZnO	Antimicrobial properties, adhesion
Chitosan	–	Nano SiOx	Gas permeability and mechanical properties
Chitosan	–	MgO NPs	Thermal, UV and moisture barrier, mechanical, film thickness, transparency
Chitosan	–	MMT CuO NPs	Antibacterial properties

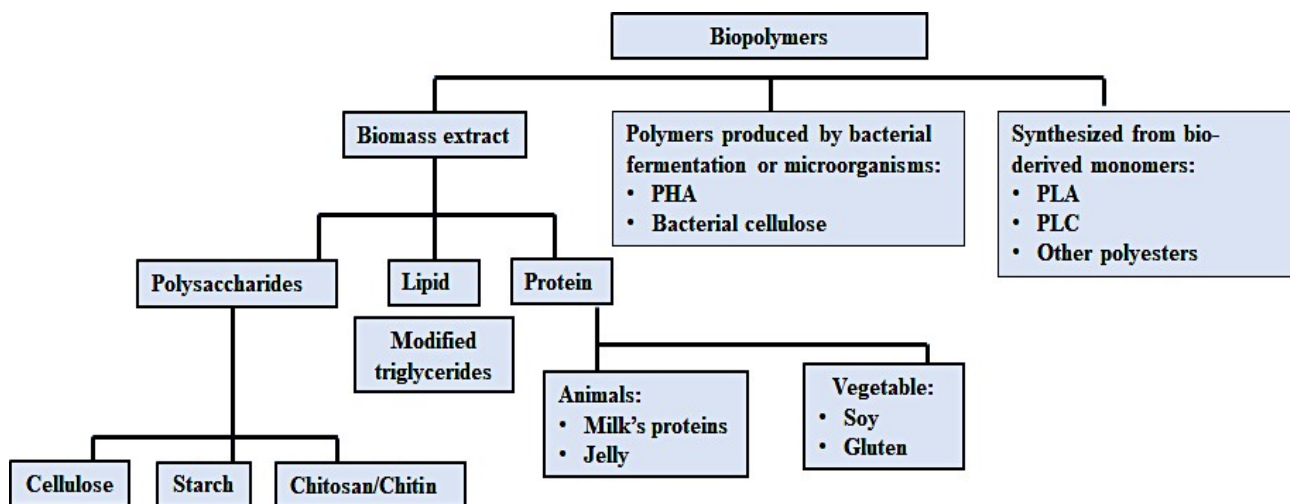
Chitosan	–	TiO <sub>2</sub> NPs	Ethylene scavenging, antioxidant, antimicrobial
Chitosan	–	NP-ZnO, sodium montmorillonite (Np-Clay)	Mechanical, thermal, and antibacterial properties
Chitosan	–	Nanoclay material	Antibacterial properties
Chitosan	–	CNC	Antifungal activities, antibacterial
Chitosan PVA based	Marine	TiO <sub>2</sub> NPs	Gas barrier and mechanical properties
Starch	Cassava	Starch nanocrystals	Water vapor permeability, mechanical properties
Starch	Corn	Polyvinyl-chloride (PVA) loaded with nano-size poly	Hydrophobicity properties
Starch	–	Chitin nanoparticles	Water vapor permeability, mechanical properties
Starch and chitosan	–	Nanographene	Water vapor permeability, thermal, tensile strength
Starch and PVA	–	Nano TiO <sub>2</sub>	Mechanical, antimicrobial, tensile strength
Starch	–	Starch, polyvinyl alcohol (PVA) blend	Water barrier, Mechanical
Starch	Pea starch	CNC, starch-PVA blend	Mechanical properties
Starch	Potato	Starch nanocrystals	Thermal, Mechanical
Cellulose acetate	–	MMT	Mechanical properties

Cellulose	–	Surfactant modified CNC, PLA	The oxygen barrier and water permeability
Cellulose	–	PHBV-CNC-functionalized methyl ester	Thermal, barrier, mechanical, migration
Cellulose	–	Ag NPs, grapes seed extract, 2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl- oxidised nano-cellulose (TNC)	Antioxidant, antimicrobial
Cellulose	Mango leaf	Nanobrillated cellulose films/mango leaf extract	UV-light protection and antioxidant properties
Carboxymethyl cellulose	–	ZnO NPs and grape seed extract	Antioxidant, water vapor and UV barrier, mechanical
Protein	Soy protein isolate (SPI)	Exfoliate MMT	Mechanical
Protein	Whey protein isolate (WPI)	Nanoclay	Water vapor permeability, mechanical
Protein	SPI	Exfoliate MMT	Mechanical properties, thermal, WVP
Protein	Gelatin	Bacterial CNC	Edible, mechanical properties and hydrophobicity
Protein	WPI	MMT	Mechanical properties

I prossimi sottocapitoli discuteranno il recente utilizzo dei biopolimeri nelle industrie alimentari e le loro sfide e prospettive.

### **1.3.1 Biopolimeri e loro classificazione**

I pesticidi e i coloranti sono tra i materiali più nocivi in natura. Possono essere presenti a diverse concentrazioni nell'ambiente, ad esempio nell'acqua, nel suolo e nell'atmosfera. L'accumulo di questi inquinanti, nel tempo, ha causato vari effetti nocivi all'uomo, tra cui malformazioni congenite, disturbi mentali, mutazioni genetiche e un ridotto livello di ossigeno nell'ambiente; da qui il forte interesse nell'eliminazione di queste sostanze tossiche [10]. Lo sviluppo di nuove tecnologie volte all'eliminazione di questi inquinanti è necessario, sebbene la loro rimozione dall'ambiente per raggiungere un livello accettabile di qualità sia ancora una sfida importante. I biopolimeri, materiali polimerici prodotti da organismi, rappresentano un'alternativa promettente e una scelta vantaggiosa, suscitando molto interesse nell'intera comunità [11]. Sono diventati sempre più popolari perché sono associati a una lunga lista di benefici. Il principale è che per la loro produzione non viene utilizzata alcuna risorsa fossile ma solo biomassa, contribuendo alla riduzione dell'inquinamento ambientale in mare e sulla terraferma, riducendo, ad esempio, le emissioni di anidride carbonica. Inoltre, i polimeri naturali sono impiegati anche come soluzione sostenibile per il miglioramento delle proprietà meccaniche del suolo, come la resistenza del suolo, aumentando così la produttività delle colture di cereali [12]. Sono validi sostituti naturali dei polimeri chimici e sintetici e sono interamente di origine biologica, prodotti da organismi viventi. I biopolimeri sono principalmente disponibili come unità polimeriche e unità monomeriche unite tra loro tramite un legame covalente per formare lunghe catene, che possono essere definite lineari, ramificate o reticolate [13]. Costituiscono una grande famiglia di materiali, sono biodegradabili, riciclabili, decomponibili nell'ambiente e, in base alle loro numerose fonti, possono essere classificati in tre gruppi principali (Fig. 1.2).



*Fig.1.2: Classificazione dei principali biopolimeri [14].*

Alcuni dei biopolimeri più comuni sono il chitosano, l'amido e la cellulosa. Sono i polimeri più essenziali e abbondanti in natura. Grazie alla loro capacità di essere facilmente manipolati, alla loro versatilità e alla loro sostenibilità, vengono utilizzati in vari campi, come la produzione di film e le applicazioni farmaceutiche e mediche [15]. In questo contesto, l'attenzione rivolta ai biopolimeri da biomassa lignocellulosica è notevolmente aumentata. La biomassa lignocellulosica è composta principalmente da due polimeri di carboidrati complessi (cellulosa ed emicellulosa) e da un polimero fenolico (lignina). È la frazione di biomassa di origine vegetale più abbondante in natura, con diverse possibilità applicative, consentendo, ad esempio, la sostituzione di molte plastiche tradizionali [16], [17], oppure tramite l'uso di biosorbenti per la rimozione di inquinanti tossici dalle acque reflue [18]. I vantaggi dell'uso di biopolimeri sono innumerevoli. L'analisi dei mercati dei biopolimeri, in particolare rivolta a lignocellulosa, amido e chitosano, ha dimostrato che questi prodotti hanno il maggiore potenziale di sviluppo verso un ambiente più sostenibile. Tuttavia, le procedure sperimentali nelle applicazioni pratiche sono ancora limitate alla scala di laboratorio.

### **1.3.2 Vantaggi e limiti dei biopolimeri rispetto ai polimeri tradizionali**

La plastica, senza dubbio, ha offerto innumerevoli vantaggi che ne hanno favorito la diffusione globale in una vasta gamma di settori. Leggera, versatile e resistente, la plastica tradizionale si è affermata come materiale di riferimento per la produzione di imballaggi, in grado di fornire vari gradi di protezione ai prodotti alimentari e di consumo, mantenendo al contempo bassi costi di produzione. Tuttavia, nonostante tutte queste caratteristiche positive, le gravi limitazioni dal punto di vista ambientale della plastica tradizionale sono, ormai, ben conosciute. La plastica convenzionale deriva da fonti non rinnovabili come il petrolio e il gas naturale, e la sua capacità di biodegradarsi è pressoché nulla. A causa della sua resistenza alla decomposizione naturale, i rifiuti plastici permangono nell'ambiente per secoli, accumulandosi nelle discariche e negli ecosistemi naturali. Questo problema è diventato una delle principali preoccupazioni ambientali, in quanto la plastica inquina mari e oceani, danneggiando gravemente gli ecosistemi marini e la fauna. L'incapacità della plastica tradizionale di integrarsi nei cicli naturali senza lasciare tracce permanenti la esclude dalle soluzioni ecologicamente sostenibili, aggravando le sfide del nostro tempo legate alla gestione dei rifiuti e al cambiamento climatico [19]. In risposta a queste criticità, l'interesse per i biopolimeri è cresciuto in modo esponenziale negli ultimi anni, soprattutto per quanto riguarda il settore dell'imballaggio alimentare. I biopolimeri, a differenza delle plastiche sintetiche, sono prodotti a partire da fonti rinnovabili come piante, alghe o scarti organici. Questi materiali hanno dimostrato proprietà notevoli e in molti casi possono fornire prestazioni analoghe, se non superiori, a quelle delle plastiche tradizionali. Ad esempio, i biopolimeri utilizzati nell'imballaggio alimentare possono mantenere la freschezza e la qualità del prodotto, garantendo al contempo una protezione efficace da contaminazioni esterne. Un esempio significativo è rappresentato dagli imballaggi a base di chitosano. Il chitosano è un biopolimero ottenuto dalla deacetilazione della chitina, un composto naturale presente nei gusci di artropodi come granchi e gamberi. La chitina fu identificata per la prima volta nel 1811 dal chimico francese Henri Braconnot. Tuttavia, fu solo nel 1894 che il chimico giapponese Dr. K. A. Nakae

scoprì che la chitina poteva essere trasformata in chitosano attraverso un processo di deacetilazione, conferendo al polimero proprietà uniche e preziose per diverse applicazioni industriali e biomediche. Questo tipo di materiale è particolarmente utile per avvolgere alimenti deperibili come frutta, carne o pesce, prevenendo la proliferazione di batteri e prolungando la freschezza del prodotto.

Un altro esempio è costituito dai film realizzati con amido. L'amido è un composto organico della classe dei carboidrati, generalmente contenuto in alimenti come pasta, riso, pane e patate. Spesso utilizzati per confezionare snack, frutta o verdura, questi film non solo proteggono il prodotto dall'umidità e dalla contaminazione, ma sono anche biodegradabili, riducendo l'impatto ambientale rispetto agli imballaggi tradizionali in plastica. Infine, la cellulosa è utilizzata per produrre involucri trasparenti che avvolgono prodotti da forno o altri alimenti secchi, fornendo una barriera efficace contro l'ossigeno e prolungando così la conservazione senza compromettere la qualità del cibo.

Questi tre esempi di biopolimeri non solo rappresentano una risorsa abbondante, ma anche sostenibile, in quanto non dipendono dall'estrazione di combustibili fossili e possono contribuire alla riduzione delle emissioni di gas serra e dell'inquinamento ambientale, sia sulla terraferma che negli ecosistemi marini.

Un vantaggio chiave dei biopolimeri rispetto alle plastiche tradizionali è la loro capacità di degradarsi completamente in tempi notevolmente più rapidi[20]. Mentre le plastiche convenzionali possono impiegare secoli per decomporsi, i biopolimeri vengono facilmente degradati dai microrganismi presenti nell'ambiente, senza lasciare residui tossici. Questo processo aiuta a ridurre l'impatto ambientale e a limitare l'accumulo di rifiuti plastici. Inoltre, durante l'incenerimento, i biopolimeri emettono quantità minime di CO<sub>2</sub>, contribuendo a preservare l'equilibrio naturale del ciclo del carbonio e riducendo la produzione di sostanze inquinanti.

Nonostante i numerosi vantaggi dei biopolimeri, esistono tuttavia alcune problematiche che ne limitano l'adozione su larga scala. Uno dei principali ostacoli è il costo di produzione.

Attualmente, la produzione di bioplastiche richiede processi tecnologici più complessi e, di conseguenza, costi di produzione superiori rispetto a quelli delle plastiche tradizionali. Questo rende le bioplastiche meno competitive sul mercato, nonostante i loro vantaggi ambientali. Il principale ostacolo economico risiede nella disponibilità limitata di infrastrutture per la produzione su larga scala di biopolimeri, oltre alla necessità di materie prime specifiche, come biomasse agricole o rifiuti organici, che non sono sempre disponibili in quantità sufficienti o a prezzi competitivi. In settori come quello dell'imballaggio alimentare, dove il costo del materiale è un fattore cruciale per mantenere i prezzi dei prodotti finali competitivi, le bioplastiche faticano a trovare un'ampia adozione. Le aziende di questo settore, che operano spesso con margini di profitto ridotti, prediligono le plastiche convenzionali, che sono economiche e largamente disponibili. Queste ultime, grazie alla produzione massiccia e a un'infrastruttura industriale ben consolidata basata su materie prime fossili, mantengono un costo unitario decisamente più basso. Un ulteriore svantaggio per i biopolimeri è che i processi di ricerca e sviluppo necessari per migliorare le loro prestazioni, affinché possano competere con le plastiche sintetiche in termini di resistenza, durata e versatilità, richiedono ingenti investimenti economici. Anche i costi di adattamento delle filiere produttive tradizionali per lavorare con bioplastiche rappresentano una barriera significativa, poiché richiedono attrezzature e competenze specializzate. Tutto questo rende ancora più urgente sovvenzioni per la ricerca o tasse ambientali sulle plastiche tradizionali, per bilanciare il divario di costi e stimolare l'adozione su larga scala dei biopolimeri. Un altro aspetto cruciale riguarda la gestione dei rifiuti derivanti dai biopolimeri. Sebbene questi materiali siano biodegradabili, un uso improprio e uno smaltimento inadeguato possono comunque contribuire all'inquinamento ambientale. Per questo motivo, è fondamentale sensibilizzare i consumatori e sviluppare sistemi di gestione dei rifiuti efficienti, in modo da evitare che i biopolimeri finiscano in contesti inadatti, come discariche o corsi d'acqua, dove potrebbero avere effetti negativi sull'ambiente. Un'etichettatura chiara e accurata è essenziale per garantire che i biopolimeri vengano smaltiti nel modo corretto, evitando di contaminare i processi di riciclo delle plastiche tradizionali e migliorando l'efficacia complessiva della gestione dei rifiuti.

Dunque, è vero che i biopolimeri rappresentano una soluzione promettente per ridurre l'impatto ambientale associato all'uso delle plastiche tradizionali ma, affinché possano davvero sostituire le plastiche convenzionali su larga scala, è necessario affrontare le sfide legate ai costi di produzione, all'efficienza dei processi industriali e alla gestione del fine vita dei materiali.



*Fig.1.3: I vantaggi ambientali dell'utilizzo del bio-packaging*

## 1.4 Le bioplastiche

L'allarmante accumulo di detriti di plastica nell'Oceano Pacifico settentrionale, un'area grande il doppio del Texas, serve da duro promemoria dell'urgente necessità di alternative sostenibili agli imballaggi in plastica. Questo inquinamento, che danneggia la vita marina attraverso l'ingestione e l'impigliamento, è solo uno dei tanti problemi causati dalla plastica. Le microplastiche, ingerite dagli organismi marini, entrano nella catena alimentare e potenzialmente influenzano la salute umana. Uno studio recente ha stimato che gli esseri umani consumano decine di migliaia di particelle di microplastica ogni anno [21]. L'inquinamento causato dalla plastica non è solo marino. Sebbene benefico per le rese delle colture, il pacciame di plastica agricolo può contaminare il terreno quando i frammenti di plastica si rompono. Questi frammenti possono influenzare gli organismi del suolo e la salute generale del suolo. In effetti, i residui di plastica possono persistere nel terreno, influenzandone la produttività a lungo termine. Si degradano in microplastiche, contaminando così il terreno e influenzandone la salute e la fertilità. Questi sono solo alcuni dei tanti problemi causati dagli imballaggi in plastica, che sottolineano l'urgente necessità di alternative più sostenibili e migliori pratiche di gestione dei rifiuti. Il potenziale delle bioplastiche di ridurre significativamente l'impatto ambientale e fornire un'alternativa sostenibile alla plastica commerciale è un faro di speranza nel campo del packaging alimentare. Le bioplastiche, prodotte da risorse rinnovabili come amido di mais, canna da zucchero e cellulosa, riducono la dipendenza dal petrolio fossile e l'impronta di carbonio complessiva. Questo potenziale delle bioplastiche di rivoluzionare l'industria del packaging alimentare è un passo promettente verso un futuro più sostenibile. Fino a pochi anni fa, gli obiettivi tradizionali del packaging erano proteggere il prodotto alimentare dalla contaminazione biochimica esterna e fornire ai consumatori facilità d'uso durante le fasi di stoccaggio, trasporto e consegna [22]. Pertanto, il packaging era caratterizzato da una serie di caratteristiche che denotano una particolare propensione all'azione passiva. Tuttavia, una tendenza degli ultimi decenni è quella di innovare questa prospettiva e offrire una protezione

generica del prodotto, rendendoli funzionali e interagendo con i consumatori. Con l'aumento delle preoccupazioni dei consumatori sulla sicurezza alimentare e sulla freschezza del prodotto, il packaging è diventato necessario per monitorare e comunicare lo stato degli alimenti. Inoltre, le normative governative in materia di sicurezza e conservazione degli alimenti hanno spinto l'industria a cercare soluzioni più avanzate per garantire la qualità degli alimenti. La sfida degli ultimi anni è quella di estendere la durata di conservazione degli alimenti nel tempo controllando i fenomeni chimici, microbiologici, enzimatici, chimico-fisici e meccanici.

La tecnologia, divenuta sempre più sofisticata negli ultimi anni, ha il merito di semplificare e migliorare sensibilmente la nostra vita. Svolge un ruolo fondamentale e, in alcuni casi, indispensabile nella nostra quotidianità ed è oggi in continua evoluzione. Si sta affermando sempre di più anche nel packaging nei settori alimentare e industriale, con la creazione di prodotti sempre più innovativi, denominati “functional packaging” [23]. Il functional packaging rientra nei sistemi di confezionamento in grado di monitorare costantemente diversi parametri strettamente correlati alla variazione delle condizioni di conservazione degli alimenti. Questi sistemi possono acquisire e trasmettere informazioni sugli alimenti in tempo reale senza alterarne le proprietà nutrizionali, le forme o i colori. Questo processo può avvenire grazie alla creazione di particolari dispositivi specifici e di indicatori altamente tecnologici esterni o interni alla confezione, che consentono di fornire un feedback continuo sullo stato dell'alimento, migliorandone la conservabilità e la qualità. In particolare, il packaging intelligente fornisce informazioni al consumatore tramite etichette con codice a barre, indicatori di gas per rilevare o registrare variazioni esterne o interne alla confezione, indicatori di temperatura o biosensori. Inoltre, gli sviluppi riguardanti la crescita microbica ritardata all'interno degli imballaggi, l'ossidazione ritardata degli alimenti e la migrazione più lenta dell'umidità nei prodotti essiccati hanno portato a diversi progressi nel campo degli imballaggi attivi [24]. Gli imballaggi intelligenti comprendono sia sistemi di imballaggio attivi che intelligenti per fornire al consumatore informazioni più accurate sulle condizioni del prodotto alimentare e

mostrare un effetto protettivo sul prodotto alimentare attraverso, ad esempio, agenti antiossidanti e antimicrobici [25]. Questa panoramica affronta i sistemi di imballaggio intelligenti più critici e le loro diverse applicazioni. Il bioimballaggio e lo sfruttamento degli imballaggi intelligenti sono stati ampiamente studiati e rivisti negli ultimi anni. Tuttavia, a nostra conoscenza, una panoramica completa che copra tutti gli aspetti del nuovo imballaggio alimentare, dall'introduzione delle bioplastiche all'innovazione degli imballaggi attivi e intelligenti, è molto rara. La tab.1.2 riassume i documenti di revisione più rilevanti pubblicati sugli imballaggi alimentari innovativi dal 2018 per elaborare l'originalità dell'attuale panoramica.

*Tab. 1.2: Documenti pubblicati negli ultimi sette anni circa gli imballaggi alimentari innovativi.*

Riferimenti	Edibile/Bio- imballaggio	Imballaggio attivo	Imballaggio intelligente
(Bayram et al., 2021; Chen et al., 2019; Coppola et al., 2021; Hassan et al., 2018; Huang et al., 2019; Kumar et al., 2022; Liu et al., 2021; Mangaraj et al., 2019; Matheus et al., 2023; Mohamed et al., 2020; Nilsen-Nygaard et al., 2021; Parreidt et al., 2018; Taherimehr et al., 2021; Zhao et al., 2020)	✓	X	X
[35], [39], [40], [41], [42], [43], [44], [45], [46], [47], [48], [49]	X	✓	X
[41], [43], [45], [50]	✓	✓	X
[51], [52], [53], [54], [55], [56], [57], [58], [59], [60], [61], [62]	X	X	✓
[63], [64], [65], [66], [67]	X	✓	✓

<i>Present overview</i>	✓	✓	✓
-------------------------	---	---	---

Le bioplastiche sono state proposte come una possibile soluzione per mitigare il danno ambientale, in particolare nel settore degli imballaggi alimentari monouso.

### **1.4.1 Concetti generali**

La bioplastica si riferisce a una categoria di materiali plastici derivati da risorse biologiche rinnovabili, che mirano a ridurre l'impatto ambientale rispetto alle plastiche convenzionali. Inoltre, le bioplastiche possono migliorare l'immagine e la reputazione delle aziende che adottano pratiche più sostenibili, rispondendo alle crescenti aspettative dei consumatori per prodotti e imballaggi più ecologici. Le proprietà delle bioplastiche possono variare in modo significativo in base alla loro composizione e al processo di fabbricazione. Alcune possono essere più adatte ad applicazioni specifiche rispetto ad altre. Tuttavia, è essenziale notare che non tutte le bioplastiche sono create allo stesso modo [68], [69]. Alcune bioplastiche possono richiedere condizioni di compostaggio specifiche per degradarsi completamente, mentre altre potrebbero non essere compostabili ma solo biodegradabili. Inoltre, il processo di produzione e lo smaltimento delle bioplastiche devono essere gestiti correttamente per massimizzare i benefici ambientali e ridurre al minimo gli impatti negativi. I seguenti sottocapitoli discuteranno questi aspetti in dettaglio.

#### **1.4.2 Materiali compostabili e biodegradabili: soluzioni ecosostenibili per l'industria moderna**

Le applicazioni del bio-packaging rientrano nel piano strategico per l'economia circolare [70], promuovendo lo smaltimento dei rifiuti utilizzando materiali compostabili e biodegradabili.

Compostabilità e biodegradabilità sono proprietà distinte, anche se spesso vengono erroneamente utilizzate come sinonimi. La distinzione tra materiali biodegradabili e compostabili è fondamentale per comprendere le implicazioni pratiche e i benefici ambientali di ciascuna tipologia. Un prodotto compostabile può essere smaltito con i rifiuti organici e recuperato negli impianti di compostaggio. Attraverso il processo di compostaggio, viene quindi trasformato in un nuovo materiale, dandogli una nuova vita e dandogli il nome di "compost". Il compost è una sostanza organica inodore e viene spesso riutilizzato come fertilizzante. I materiali compostabili più utilizzati in questo settore sono BPS (plastiche biodegradabili da amido), utilizzati per imballaggi e sacchetti alimentari, e PHA (poliidrossialcanoati). Questi ultimi sono polimeri prodotti da microrganismi, utilizzati per pellicole e contenitori per alimenti e compostabili in ambienti domestici e industriali. I materiali compostabili richiedono un'infrastruttura adeguata per il compostaggio industriale o domestico. L'assenza di tali strutture può limitare l'efficacia del compostaggio.

Un prodotto biodegradabile è definito come un prodotto che può degradarsi attraverso processi generati naturalmente da microrganismi come funghi e batteri. Questo meccanismo, attivato automaticamente, termina senza l'intervento umano ed evita di contaminare l'ambiente circostante. Tra i materiali biodegradabili più utilizzati nel settore degli imballaggi alimentari, troviamo il PLA (acido polilattico), utilizzato per produrre bottiglie, posate e imballaggi alimentari. Decomponibile in specifiche condizioni di compostaggio industriale. I materiali biodegradabili non si decompongono sempre rapidamente nelle discariche o negli ambienti naturali. Possono richiedere condizioni specifiche di temperatura e umidità per degradarsi efficacemente. Ad esempio, nel caso del PLA,

sono necessarie alte temperature (circa 55-60 °C) per il compostaggio industriale. Queste alte temperature accelerano la decomposizione del materiale relativamente rapidamente.

Pertanto, le bioplastiche hanno una o entrambe le caratteristiche e possono provenire da fonti rinnovabili (ad esempio, origine vegetale o animale) e fossili (ad esempio, petrolio). Le pellicole di origine biologica sono appositamente progettate per il confezionamento alimentare e sono relativamente meno dannose per l'ambiente [71], [72].

### **1.4.3 Risorse naturali rinnovabili di pellicole commestibili**

C'è un desiderio sempre maggiore di sviluppare imballaggi e pellicole commestibili da fonti rinnovabili che possano migliorare la qualità e prolungare la durata di conservazione dei prodotti in essi contenuti [73]. Le pellicole commestibili sono realizzate utilizzando biopolimeri commestibili come base. I biopolimeri utilizzati a questo scopo possono essere polisaccaridi, lipidi e proteine. Additivi come i plastificanti vengono aggiunti ai biopolimeri e miscelati con i biopolimeri di base per alterare alcune delle proprietà fisiche più critiche delle pellicole ottenute. L'imballaggio, essendo a contatto con gli alimenti, rappresenta un ingrediente dell'alimento stesso. Per questo motivo, è necessario utilizzare composti appropriati all'applicazione [74].

I biopolimeri costituiscono una vasta famiglia di materiali e, in base alle loro numerose fonti, applicazioni e diverse tecniche di preparazione, possono essere suddivisi in tre gruppi principali. Polisaccaridi come cellulosa, amido e chitosano sono tra i materiali più utilizzati per creare pellicole commestibili destinate alla conservazione degli alimenti. Questi materiali naturali offrono numerosi vantaggi in termini di sostenibilità, sicurezza alimentare e funzionalità. La cellulosa è il polisaccaride più abbondante presente in natura, derivato principalmente dalle piante. Le pellicole a base di cellulosa sono trasparenti e durevoli e possono formare una barriera efficace contro ossigeno, umidità e microrganismi, contribuendo a prolungare la durata di conservazione degli alimenti. Pereira et al. hanno creato una membrana termicamente stabile basata sulla cellulosa pseudostem di banana acetilata [75]. Questa membrana potrebbe inibire la crescita di *Staphylococcus aureus* ed *Escherichia coli* sulla sua superficie, confermando il potenziale utilizzo di queste membrane come bio-imballaggio per la conservazione degli alimenti. Anche l'amido, ottenuto da fonti come mais, patate e riso, è ampiamente utilizzato nella produzione di pellicole commestibili grazie alla sua biodegradabilità e facilità di lavorazione. Le pellicole di amido possono essere migliorate aggiungendo plastificanti e altri additivi per ottenere proprietà meccaniche e di barriera ottimali,

mantenendo così la freschezza degli alimenti. Bajer et al. hanno verificato la potenziale applicazione nell'industria alimentare per pellicole commestibili a base di amido di patate, chitosano e gel di aloe vera, ottenendo un nuovo materiale intelligente con proprietà antimicrobiche e antiossidanti necessarie per il confezionamento alimentare [76]. Infine, il chitosano, derivato dalla chitina nei gusci dei crostacei, ha eccellenti proprietà antimicrobiche e antimicotiche, rendendolo ideale per applicazioni nel confezionamento alimentare. Le pellicole di chitosano possono inibire la crescita di batteri e muffe, prolungando la durata di conservazione degli alimenti e migliorando la sicurezza alimentare. Inoltre, il chitosano è biodegradabile e biocompatibile, il che lo rende una scelta sostenibile. A questo proposito, Diaz-Montes et al. hanno sviluppato pellicole sostenibili utilizzando una miscela a base di chitosano per la conservazione dei funghi. Hanno dimostrato che l'applicazione di pellicole con miscela destrano/chitosano può essere praticabile come alternativa di bio-imballaggio per conservare i funghi freschi, prolungandone la durata di conservazione e la qualità [77]. Le tecniche di produzione come il riscaldamento, l'essiccazione e l'azione enzimatica dovrebbero essere appropriate per ottenere un rivestimento commestibile per prodotti di qualità alimentare. Il controllo delle condizioni del processo di produzione è significativo, poiché qualsiasi modifica nelle condizioni di trattamento può alterare la cinetica e i meccanismi di reazione.

I vantaggi dell'utilizzo di biopolimeri sono innumerevoli; il più importante è la loro degradazione totale molto più breve rispetto alla plastica convenzionale, che contribuisce a un ecosistema meno inquinato. Tuttavia, le plastiche di origine biologica non sono prive di svantaggi. Presentano alcune limitazioni nella lavorazione e un punto dolente è il loro costo di produzione, che ha limitato la crescita di questo settore. Inoltre, alcune bioplastiche sono compostabili solo in impianti di compostaggio industriale e non sono sempre disponibili ovunque, limitando il loro beneficio ambientale.

#### 1.4.4 Potenziali applicazioni di film edibili negli alimenti

I film e i rivestimenti commestibili possono essere ingeriti con il prodotto nella confezione e possono quindi essere considerati alimenti a tutti gli effetti. L'obiettivo principale di questi film è migliorare e prolungare la qualità dell'alimento limitando il trasferimento di gas, umidità ed eventuali grassi all'interno dell'alimento [78]. Inoltre, l'imballaggio per uso alimentare deve vantare varie caratteristiche, come eccellenti proprietà meccaniche, stabilità termica e buone caratteristiche organolettiche. Un film commestibile è un sottile strato di materiale costituito da componenti commestibili. I principali vantaggi che contraddistinguono queste strutture sono la loro biodegradabilità, biocompatibilità e proprietà di minima tossicità [78] (Fig.1.4).



Fig.1.4: Vantaggi degli imballaggi commestibili nelle applicazioni alimentari

Un film commestibile è classificato in base ai materiali strutturali utilizzati. A tale scopo, vengono utilizzati componenti di proteine, polisaccaridi e lipidi. Queste sostanze vengono aggiunte ad agenti plastificanti (glicerolo, acidi grassi, sorbitolo e glucosio), solventi e vari additivi conservanti. Questi

additivi conservanti svolgono un ruolo cruciale nell'estensione della durata di conservazione del prodotto alimentare inibendo la crescita di microrganismi e prevenendone il deterioramento. Gli unici solventi disponibili sono soluzioni di acqua ed etanolo per mantenere la caratteristica di commestibilità. Tra i polimeri più utilizzati per formare pellicole ci sono le proteine. Si tratta di macromolecole con sequenze di amminoacidi molto specifiche e, quindi, strutture molecolari concrete. Le proteine sono le risorse più utilizzate rispetto ad altre risorse filmogene grazie alle caratteristiche di cui godono. Infatti, le strutture proteiche secondarie a quelle quaternarie possono facilmente subire modifiche per ottenere le proprietà desiderate della pellicola mediante denaturazione termica, applicazione di pressione e irradiazione e trattamenti meccanici. Tali modifiche e applicazioni possono regolare le proprietà fisiche più importanti dei prodotti, come le proprietà meccaniche e la stabilità termica. Le principali fonti proteiche utilizzate per le tecniche di filmazione derivano da un ampio spettro di fonti vegetali e animali, tra cui tessuti animali, uova, cereali, latte e latticini. Le proteine e i polisaccaridi di origine vegetale hanno attirato l'interesse dell'industria globale. In particolare, è stato scoperto che i film commestibili prodotti da proteine di pisello e amido di pisello hanno eccellenti proprietà meccaniche, permeabilità al vapore acqueo, trasparenza e solubilità. A questo proposito, Farshi et al. hanno dimostrato che i film commestibili a base di pisello preservano la qualità degli alimenti, mantengono la consistenza vegetale e il contenuto nutrizionale, impediscono l'irrancidimento delle noci, migliorano la freschezza della frutta e confezionano alimenti a doppia consistenza [79]. Le proteine del latte, come la caseina o le proteine del siero del latte, sono una potenziale fonte sostenibile di derivati biopolimerici [80]. Grazie ai loro vari benefici, hanno dimostrato di essere molto promettenti nel sostituire la plastica in diverse applicazioni. Oltre ai benefici nutrizionali, la caseina e le proteine del siero del latte hanno proprietà fisico-meccaniche versatili come solubilità e biodegradabilità, rendendole ideali per lo sviluppo di diversi nuovi sistemi innovativi di confezionamento di alimenti commestibili [81]. Questi film commerciali sono anche antimicrobici, proteggendo gli alimenti dalla contaminazione fisica e microbica. Questa proprietà critica prolunga la durata di conservazione del prodotto alimentare.

Le tendenze più rilevanti possono essere identificate seguendo gli ultimi studi avanzati condotti:

- La versatilità dei film commestibili è evidente nei diversi materiali utilizzati per i rivestimenti alimentari, tra cui amidi, proteine di soia, cere, chitosano e siero del latte. Studi recenti hanno persino esplorato l'uso di materiali polimerici per la formulazione di pellicole commestibili, aprendo un mondo di possibilità per il confezionamento alimentare.
- Numerosi studi hanno sottolineato il ruolo protettivo delle pellicole commestibili nel preservare la qualità e prolungare la durata di conservazione di vari prodotti alimentari. Ciò ci rassicura sulla sicurezza e sulla qualità del cibo che consumiamo.
- Il futuro del confezionamento alimentare è luminoso, con numerosi progetti di ricerca in corso che sfruttano il potenziale delle pellicole commestibili come vettori per composti bioattivi e nanoparticelle. Questa ricerca non solo infonde ottimismo sul futuro del confezionamento alimentare, ma sottolinea anche il ruolo significativo di queste tecnologie innovative nel plasmare il settore [82].

Gli aspetti normativi delle pellicole edibili sono fondamentali per garantire la sicurezza dei consumatori e promuovere la fiducia nei nuovi materiali di imballaggio alimentare. Un quadro normativo rigoroso e trasparente, una stretta sorveglianza, una ricerca continua e l'innovazione sono essenziali per l'adozione diffusa di questi prodotti. Le normative devono bilanciare la sicurezza alimentare, la sostenibilità e la promozione dell'innovazione, assicurando che le pellicole edibili possano offrire i loro benefici in modo sicuro ed efficace. I principali aspetti normativi relativi alle pellicole edibili sono:

- Sicurezza alimentare. Questo è l'aspetto più critico della regolamentazione delle pellicole edibili. I materiali di cui è fatto il bioimballaggio entrano in contatto con gli alimenti; per questo motivo, deve rispettare rigorosi standard che garantiscano l'assenza di rischi per la salute umana [83].
- Ingredienti autorizzati. Le normative specificano quali sostanze possono essere utilizzate e in quali quantità. Negli Stati Uniti, ad esempio, gli ingredienti devono essere riconosciuti come Generally

Recognized as Safe (GRAS). Allo stesso tempo, devono essere inclusi negli elenchi positivi degli additivi alimentari autorizzati in Europa. • Etichettatura e informazioni per i consumatori. L'etichettatura è un altro aspetto cruciale. I produttori di pellicole commestibili devono fornire informazioni chiare e complete sul prodotto, inclusi ingredienti, istruzioni per l'uso e qualsiasi affermazione nutrizionale.

- Standard di produzione e igiene. Un altro aspetto essenziale che non deve essere sottovalutato è garantire che i prodotti siano sicuri, di alta qualità e privi di contaminanti. Sono necessari test regolari durante tutto il processo di produzione per garantire la conformità agli standard di sicurezza.
- Innovazione e sostenibilità. Infine, le normative si stanno evolvendo per tenere il passo con le innovazioni nel settore degli imballaggi alimentari e la crescente attenzione alla sostenibilità, che è stata ampiamente discussa nelle sottosezioni precedenti.

L'adozione di tutte queste misure ha reso possibile lo sviluppo di una maggiore consapevolezza ambientale da parte dei consumatori. I consumatori sono sempre più preoccupati per l'impatto ambientale dei rifiuti di plastica e sono più propensi a scegliere il bioimballaggio se sono informati sui benefici ambientali del bioimballaggio. Il limite più grande rimane il costo. È un fattore significativo nell'accettazione del bioimballaggio. Spesso, i materiali biodegradabili sono più costosi delle plastiche tradizionali. Molti consumatori sono disposti a pagare un prezzo più alto per prodotti eco-compatibili, ma questa disponibilità può variare in base al reddito e alla sensibilità ambientale [84].

## 1.5 Smart Packaging: Innovazione e Sostenibilità

L'imballaggio alimentare è sempre più importante nella società moderna per preservare la qualità e la sicurezza degli alimenti in termini di distribuzione intelligente dei nutrienti, miglioramento del valore nutrizionale, consistenza e consistenza e protezione dell'aroma, del sapore e di altri ingredienti [85]. Sebbene i polimeri plastici non biodegradabili siano comunemente utilizzati negli imballaggi alimentari, presentano rischi significativi per la salute umana e l'ambiente. Al contrario, i biopolimeri, derivati da abbondanti fonti naturali come piante, cibo e rifiuti agricoli, offrono un'alternativa sostenibile e sicura. Questi biopolimeri, basati su polisaccaridi come amido, cellulosa, alginati, gomme, pectine e chitina/chitosano, o lipidi come cera d'api, cera di carnauba, oli e acidi grassi liberi, non sono solo rispettosi dell'ambiente, ma forniscono anche le proprietà necessarie per un adeguato imballaggio alimentare [86], proteine (glutine, proteine di soia, zeina, caseina, siero di latte, gelatina, collagene) [87] o lipidi (cera d'api, cera di carnauba, oli, acidi grassi liberi) [88]. I biopolimeri, con le loro proprietà meccaniche, termiche, bagnanti, sensoriali, di barriera e permeabilità al vapore acqueo, trovano varie applicazioni nella conservazione degli alimenti. Sono particolarmente adatti per confezionare frutta, verdura, formaggi, carni, pollame e frutti di mare, prolungando efficacemente la durata di conservazione e mantenendo la sicurezza e la qualità di questi prodotti alimentari. Questi biopolimeri possono essere derivati da fonti naturali o sintetizzati da monomeri bioderivati o prodotti direttamente da microrganismi, offrendo una soluzione versatile e sostenibile per le esigenze di confezionamento alimentare. Pertanto, sono stati recentemente sviluppati nuovi materiali di imballaggio e le loro tecnologie applicative per il confezionamento alimentare. Rivestimenti edibili e nanocompositi sono biomateriali emergenti che prolungano la durata di conservazione, la sicurezza e la qualità degli alimenti durante il loro ciclo di vita [89]. L'imballaggio alimentare intelligente sta emergendo come una nuova tecnologia in grado di migliorare e monitorare la qualità e la sicurezza degli alimenti durante la loro durata di conservazione. Comprende sistemi di imballaggio attivi e intelligenti per fornire al consumatore informazioni più accurate sulle condizioni dei prodotti

alimentari. Inoltre, mostra un effetto protettivo sul prodotto alimentare attraverso l'uso, ad esempio, di agenti antiossidanti e antimicrobici.

### 1.5.1 L'imballaggio alimentare attivo

La domanda di imballaggi convenienti, trasparenti e più sostenibili ha portato allo sviluppo di nuove tecnologie di imballaggio, come imballaggi migliorati. Queste soluzioni innovative, tra cui imballaggi alimentari attivi che incorporano agenti attivi nei materiali di imballaggio, sono fondamentali per migliorare la sicurezza alimentare, la stabilità, la funzionalità e la durata di conservazione, rassicurando i consumatori [90]. I tipici sistemi di imballaggio attivi includono imballaggi antimicrobici, imballaggi antiossidanti, emettitori di anidride carbonica, assorbitori di umidità, assorbitori di etilene e indicatori di freschezza, come riassunto nella Fig.1.5. Ad esempio, l'imballaggio antimicrobico si basa sull'aggiunta di agenti antimicrobici, come oli essenziali, estratti vegetali, chitosano, enzimi, batteriocina e nanoparticelle inorganiche, in pellicole per sopprimere la crescita di microrganismi patogeni e limitare o evitare la contaminazione degli alimenti [91]. L'imballaggio alimentare antiossidante attivo è un'alternativa alle strategie più tradizionali (come l'aggiunta diretta di composti antiossidanti e l'atmosfera modificata) per limitare l'ossidazione dei lipidi e la conseguente perdita di qualità sensoriale e nutrizionale degli alimenti. I film biocompositi basati su idrocolloidi come biopolimeri, argille come agenti di rinforzo, antimicrobici naturali e antiossidanti sono materiali di imballaggio biodegradabili attivi efficaci. I film a base di gelatina possono essere utilizzati come film commestibili attivi e intelligenti grazie alle loro buone proprietà meccaniche e di barriera, biodegradabilità, bassi costi di produzione e compatibilità con l'incorporazione di agenti antimicrobici e antiossidanti [92]. L'aggiunta di oli essenziali, fenoli e altri estratti di frutta a pellicole a base di chitosano migliora efficacemente le loro proprietà meccaniche, di barriera, antimicrobiche e antiossidanti. I derivati della cellulosa, tra cui acetato di cellulosa, solfato di cellulosa, nitrato di cellulosa, metilcellulosa, etilcellulosa, carbossimetilcellulosa e nanocellulosa, sono stati ampiamente studiati [93]. Possono essere vettori di diversi additivi alimentari, agenti antimicrobici e antiossidanti. Inoltre, i materiali attivi (antiossidanti e antimicrobici) a base di proteine

garantiscono la sicurezza alimentare e prolungano la durata di conservazione degli alimenti inibendo o ritardando la crescita dei microrganismi e l'ossidazione dei lipidi. La nanotecnologia ha avuto un impatto significativo sulla scienza e sulla tecnologia e il suo potenziale nel confezionamento alimentare è sempre più esplorato. Il chitosano e la cellulosa, ampiamente utilizzati nella produzione di bioplastiche, sono ora oggetto di studio come nanoparticelle per rinforzare la struttura e migliorare le proprietà antimicrobiche dei biocompositi. Questa esplorazione della nanotecnologia nel confezionamento alimentare apre un mondo di possibilità e incuriosirà il pubblico [94]. I bio-nanocompositi sono polimeri di origine biologica composti da un biopolimero che funge da matrice e da una nanoparticella o nanofibra aggiunta come agente di rinforzo per migliorare le proprietà termiche e meccaniche, la flessibilità, le caratteristiche di barriera ai gas, la biocompatibilità, la biodegradabilità, l'ecocompatibilità e l'economicità. Varie nanostrutture possono fornire proprietà attive ai sistemi di imballaggio alimentare, come nanoparticelle, nanopiastrine, nanotubi, nanofibre e nanofili [95]. I bio-nanocompositi più studiati per applicazioni di imballaggio alimentare derivano da amido e cellulosa, PLA, PHB, policaprolattone (PCL) e poli-(butilene succinato) (PBS). Le nanoparticelle di metallo (principalmente Ag) e ossido di metallo (principalmente ZnO e TiO<sub>2</sub>) sono ampiamente utilizzate per funzionalizzare materiali polimerici e ottenere imballaggi alimentari innovativi per la loro stabilità termica, proprietà antimicrobiche, ottiche e catalitiche. I riempitivi più promettenti su scala nanometrica sono le nanoargille di silicato stratificato come montmorillonite e caolinite. Le nanoparticelle di melanina sono altri materiali funzionali che migliorano le caratteristiche dei nanocompositi grazie alle loro proprietà di fotosensibilità, azione barriera alla luce, rimozione dei radicali liberi e attività antiossidante. Inoltre, le nanoparticelle inorganiche e metalliche consentono di ridurre l'uso di conservanti e inibiscono la crescita microbica. La tecnologia emergente è la nano-incapsulazione di composti antimicrobici da parte di nano-vettori [96].



Fig.1.5: Agenti attivi per diverse applicazioni di imballaggio alimentare attivo [97]

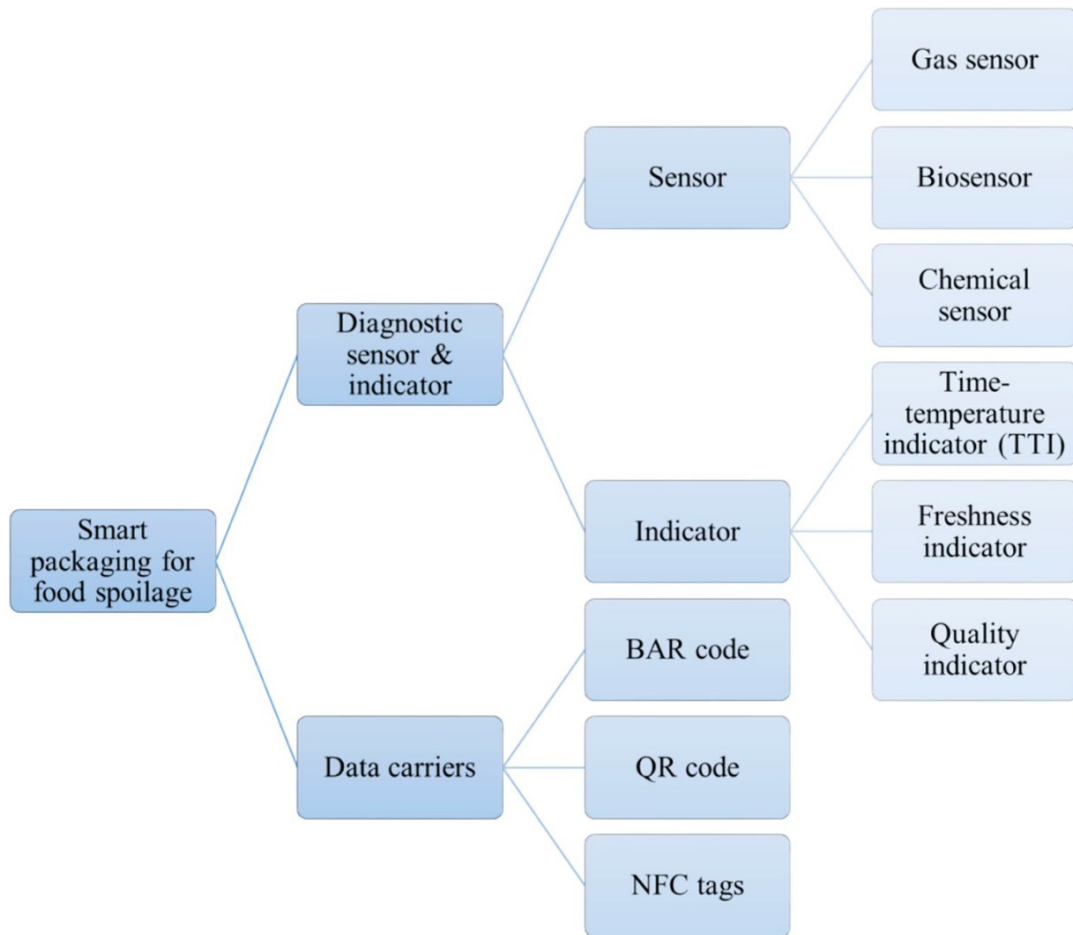
### **1.5.2 Potenziali effetti sulla salute e aspetti di sicurezza dei sistemi di imballaggio alimentare attivi**

I film e i rivestimenti commestibili per imballaggi alimentari sono principalmente polisaccaridi, lipidi o proteine, senza alcun impatto negativo sulla salute umana. Tra questi, gli imballaggi alimentari a base nano presentano diversi vantaggi rispetto agli imballaggi tradizionali [98]. Tuttavia, gli effetti complessivi dei nanomateriali sulla salute umana e sulla sicurezza ambientale non sono ancora del tutto noti. La sicurezza delle nanoparticelle metalliche e inorganiche negli imballaggi alimentari necessita di ulteriori ricerche e sperimentazioni cliniche prima della loro commercializzazione. In effetti, il contatto diretto tra alimenti e nanocompositi rende possibile la migrazione delle nanoparticelle dai materiali di imballaggio agli alimenti, ma pochi studi si sono concentrati su questo argomento. La tossicità delle nanoparticelle aumenta con la diminuzione delle dimensioni delle particelle. Inoltre, le nanoparticelle sono altamente reattive a contatto con componenti biologici [99] e la loro specifica biocinetica potrebbe favorire la loro migrazione dai materiali di imballaggio agli alimenti. Non è ancora del tutto chiaro se le nanoparticelle possano entrare e accumularsi nel corpo umano, causando citotossicità, genotossicità, apoptosi, necrosi e rottura dei filamenti di DNA. Inoltre, il comportamento delle nanoparticelle nell'ambiente dipende non solo dal carattere fisico e chimico del nanomateriale e dalla loro concentrazione, ma anche dalle caratteristiche dell'ambiente ricevente. A causa delle loro piccole dimensioni, le nanoparticelle possono essere rilasciate nell'aria, nel suolo e nell'acqua. Pertanto, l'effetto tossicologico dei materiali a base nano sugli ecosistemi ambientali necessita di ulteriori indagini [100]. Pertanto, la valutazione del rischio richiede ulteriori ricerche e analisi dettagliate prima della sua applicazione. Inoltre, altri reagenti attivi possono essere rilasciati nei prodotti alimentari, influenzandone il colore, il sapore e la tossicità.

### **1.5.3 L'imballaggio attivo intelligente: Applicazione di sensori biologici**

Per l'industria alimentare è fondamentale garantire elevati livelli di qualità e sicurezza. Pertanto, è necessario disporre di tecnologie in grado di garantire precisione e sensibilità al servizio della qualità del prodotto, rilevando in modo rapido e affidabile la presenza di eventuali contaminanti chimici o biologici. Questa tecnologia utilizza indicatori e sensori applicati al packaging e fornisce informazioni importanti su eventuali alterazioni dell'alimento e sul grado di freschezza del prodotto confezionato. Nonostante ciò, i sensori più utilizzati sono realizzati con materiali sintetici, che danneggiano l'ambiente e l'habitat di fauna e flora. Industrie e consumatori sono sempre più caratterizzati da un crescente livello di consapevolezza, soprattutto per quanto riguarda la tutela ambientale e la riduzione degli sprechi alimentari. Pertanto, come per il packaging alimentare, anche l'applicazione di materiali di origine biologica come indicatori e sensori sta emergendo.

L'imballaggio alimentare intelligente svolge un compito notevole per la conservazione degli alimenti; deve aumentare e mantenere la durata di conservazione degli alimenti confezionati rilevando eventuali cambiamenti nelle condizioni degli alimenti [101]. Gli ultimi studi hanno evidenziato lo sviluppo di vari sensori e indicatori basati su biotecnologie, come integratori di temperatura (TTI), indicatori di freschezza, biosensori di patogeni, ecc., con risultati promettenti (Fig.1.6).



*Fig.1.6: Classificazione dei dispositivi intelligenti utilizzati per il rilevamento e il monitoraggio del deterioramento degli alimenti negli imballaggi innovativi*

Un sensore basato su biotecnologie utilizzato per l'imballaggio alimentare deve consentire il monitoraggio in tempo reale di qualsiasi degradazione dell'alimento confezionato. Di seguito sono menzionati e descritti alcuni dei sensori basati su biotecnologie più utilizzati nell'imballaggio alimentare.

### 1.5.3.1 I sensori di gas

Supponiamo che la data di scadenza riportata sulla confezione fornisca informazioni fondamentali sulla durata di conservazione del cibo. In tal caso, il sensore di gas può rilevare e segnalare qualsiasi irrancidimento prematuro del cibo confezionato. Questi sensori sono adatti per monitorare la qualità e la sicurezza del cibo rilevando e tracciando la presenza di gas di deterioramento, come CO<sub>2</sub> o ossigeno [102]. Il principio di funzionamento è semplice. In genere, i sensori sono composti da un recettore (la cui funzione è quella di trasformare le informazioni fisiche o chimiche in una forma di energia) e da un trasmettitore (che converte l'energia in un segnale chimico analitico, ottico, elettrico o termico). I sensori di anidride carbonica sono uno dei sensori di gas più utilizzati per determinare il livello di CO<sub>2</sub> all'interno delle confezioni alimentari. Viene utilizzato principalmente per alimenti deperibili, principalmente pesce e carne; può essere inserito nella confezione e controllato a occhio nudo. L'ammoniaca, un indicatore cruciale nel processo di decomposizione della carne, è comunemente utilizzata per valutare la freschezza della carne. Zhou et al. hanno sviluppato un sensore di ammoniaca affidabile basato su polianilina/CuTsPc/AgNPs. La loro ricerca ha dimostrato che il sensore di gas flessibile PANI/CuTsPc/AgNPs vanta un tempo di risposta rapido (61 s), un tempo di recupero rapido (19 s), un basso limite di rilevamento teorico (0,234 ppm), un'elevata velocità di risposta (3,6 verso 500 ppm NH<sub>3</sub>) e un'eccellente stabilità a temperatura ambiente. Questo sistema, con le sue capacità di rilevamento e monitoraggio in tempo reale, offre una soluzione affidabile per l'industria del confezionamento alimentare, rendendolo uno strumento altamente promettente per future applicazioni nel confezionamento intelligente.

### **1.5.3.2 Sensori biologici per la freschezza degli alimenti**

Il deterioramento degli alimenti è diventato un problema significativo ed è attualmente una delle preoccupazioni più urgenti in quanto è rischioso per la salute. La qualità più importante da misurare per garantire la sicurezza alimentare è la sua freschezza [103]. La freschezza degli alimenti può essere rilevata con l'aiuto di alcuni biosensori adatti allo scopo. Questi sensori biologici sono sensibili, osservabili a occhio nudo e misurabili tramite dispositivi elettronici. Sono progettati per alimenti freschi, come frutta e verdura recentemente raccolte e lavorate, e pollame, carne e latticini recentemente lavorati o macellati. In studi precedenti, sono stati utilizzati diversi biosensori per determinare la freschezza degli alimenti; potrebbero essere in grado di rilevare cambiamenti di pH, umidità e temperatura. A tale scopo, possono essere utilizzati vari reagenti e indicatori, tra cui blu di bromotimolo (BB), curcumina, verde di bromocresolo (BCG) e reagenti a base di enzimi. Il pesce, ad esempio, viene venduto a livello globale per il suo alto contenuto proteico e la disponibilità di acidi grassi omega-3. Tuttavia, con lo stile di vita frenetico di oggi, il consumo di pasti confezionati è aumentato drasticamente ed è necessario essere sicuri che il pesce confezionato sia ancora fresco. Sriramulu et al. hanno utilizzato la sintesi basata sulla temperatura in combinazione con tecniche idrotermali a microonde per sintetizzare nanoflocchi di CuO, risolvendo così il problema della freschezza del pesce [104]. Nonostante la loro utilità, i sensori biologici che rilevano la freschezza del cibo presentano alcune limitazioni dovute al loro costo.

### **1.5.3.3 Indicatori di tempo e temperatura**

Indicatori tempo-temperatura (TTI) sono strumenti utilizzati nel confezionamento alimentare per monitorare l'esposizione cumulativa di un prodotto a intervalli di temperatura specifici nel tempo. Questi dispositivi aiutano a garantire la qualità e la sicurezza degli alimenti durante la loro distribuzione e conservazione [105]. I TTI sfruttano reazioni chimiche, enzimatiche o fisiche sensibili alla temperatura e al tempo. La velocità di queste reazioni varia con la temperatura, consentendo al TTI di registrare l'esposizione cumulativa a diverse temperature nel tempo. Queste reazioni causano un cambiamento visibile, come un cambiamento di colore, che può essere facilmente monitorato. Il cambiamento è graduale e progressivo, indicando non solo se l'alimento è stato esposto ad alte temperature, ma anche per quanto tempo. Sono generalmente facili da leggere e interpretare, non richiedono strumenti complicati o competenze tecniche per un utilizzo efficace. I TTI possono essere prodotti a un costo relativamente basso, il che li rende accessibili per varie applicazioni nell'industria alimentare. I TTI non sono esenti da limitazioni. Infatti, ognuno di essi è progettato per intervalli di temperatura e tempi specifici, il che può limitare la loro applicabilità universale. È necessario scegliere il tipo di TTI appropriato per il prodotto specifico e le condizioni di trasporto. Gli indicatori TTI possono essere classificati nella Tab. 1.3 in base al principio operativo.

Tab. 1.3: *Classificazione e caratterizzazione dei principali sistemi TTI nel monitoraggio della qualità degli alimenti [106]*

TTIs type	Function principle	Activation conditions	Storage conditions	Potential drawbacks
Chemical	Polymerization-based TTIs	Room temperature	Low temperature	Cost, toxicity
	Photochromic-based TTIs	Light	Room temperature	Inaccuracy
	Redox reaction-based TTIs	Oxygen	Oxygen free	Inaccuracy
Physical	Diffusion-based TTIs	Mixture	Low temperature	Inaccuracy, cost
	Nanoparticle-based TTIs	Mixture	Low temperature	Cost, toxicity
	Electronic TTIs	Mixture	Low temperature	Inaccuracy, cost
Enzymatic	Acid–base reaction-based TTIs	Mixture	Low temperature	Inaccuracy
	Redox reaction-based TTIs	Mixture	Low temperature	Inaccuracy
Biological	Yeast-based TTIs	Mixture	Room temperature	Inaccuracy
	Lactobacillus-based TTIs	Mixture	Room temperature	Inaccuracy
Others	Thermochromic polymer/dye blends based TTIs	–	–	–
	Photonic lattice changes-based TTIs	–	–	–

#### 1.5.3.4 Biosensori per la contaminazione degli alimenti

I biosensori sono ormai onnipresenti in vari settori, come la diagnosi biomedica per il monitoraggio e la progressione delle malattie. L'uso dei biosensori in campo clinico presenta numerosi vantaggi rispetto alla diagnostica clinica tradizionale; sono stati utilizzati come strumenti di indagine per il riconoscimento di numerose patologie, il monitoraggio di parametri vitali e terapie dietetico-farmacologiche attraverso la misurazione di opportuni biomarcatori. In particolare, il monitoraggio ambientale e il controllo alimentare sono due settori in cui l'uso dei biosensori è in continua crescita[107] . Negli ultimi anni è emersa un'esigenza imperativa per migliorare la sostenibilità degli imballaggi alimentari; anche la scelta dei sensori deve riflettere questo requisito essenziale.

Un biosensore è un dispositivo costituito da un materiale biologicamente attivo a contatto con un elemento di trasduzione per rilevare l'attività di specie chimiche presenti in un dato campione. Comprende un biorecettore e un trasduttore, come illustrato nella figura sottostante (fig.1.7).

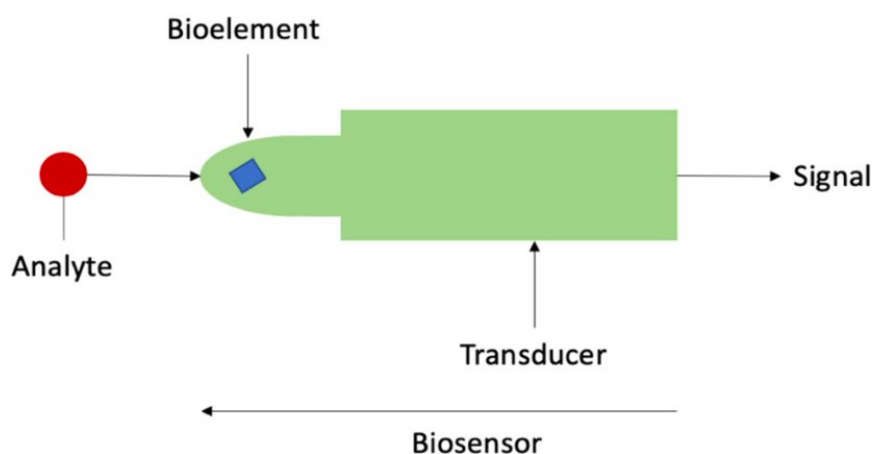


Fig.1.7: Schema di base di un biosensore basato su un biorecettore e un trasduttore, che converte le informazioni dell'analita rilevato in un segnale.

Un biorecettore è una molecola (enzimi, cellule, microrganismi o anticorpi) che riconosce specificamente l'analita. Il processo di generazione del segnale (può essere sotto forma di calore, luce, pH, variazione di carica o massa, ecc.) in seguito all'interazione del biorecettore con l'analita è chiamato bioriconoscimento. Il trasduttore converte l'evento di bioriconoscimento in un segnale misurabile. Questo processo di conversione dell'energia è noto come segnalazione [108].

A seconda del meccanismo utilizzato, si possono distinguere diversi tipi di trasduttori.

Trasduttori elettrochimici. Sono ulteriormente suddivisi in:

1. Potenzimetrici: tali trasduttori sono costituiti da un filo metallico avvolto su un supporto isolante e da un contatto mobile in grado di muoversi lungo il conduttore. Il suo principio di funzionamento si basa sulla variazione di resistenza in un circuito elettrico determinata dal movimento dell'oggetto di cui si desidera misurare la posizione;
2. Voltammetrico (amperometrico): in questo caso, viene applicato un aumento (o una diminuzione) di potenziale alla cella elettrochimica fino a quando non si osserva un'ossidazione (riduzione) della sostanza da analizzare. Ciò provoca un picco nella corrente della cella elettrochimica, la cui altezza sarà proporzionale alla concentrazione del materiale elettroattivo;
3. Conduzione: il tipo di reazione misura la conduttività e la concentrazione di una sostanza contenente ioni.

Trasduttori ottici. Rilevano i raggi luminosi e li trasformano in segnali elettronici. In questo caso, le principali tecniche utilizzate sono l'assorbimento, la luminescenza, la fluorescenza e la SPR (risonanza plasmonica di superficie) [109].

Il principio di funzionamento dei trasduttori termici prevede la misurazione del calore prodotto o assorbito dalla reazione chimica o biochimica.

I principi di sicurezza alimentare sono dovuti ai particolari vantaggi dell'utilizzo dei biosensori. Ciò è dovuto alle loro caratteristiche uniche, a un prezzo ragionevole considerando la loro elevata efficienza e al basso consumo energetico.

Con l'aumento dell'inquinamento ambientale, un'altra preoccupazione è la possibile contaminazione degli alimenti causata da contaminanti, batteri e tossine[110] , che possono entrare nella catena alimentare durante le fasi di produzione. Un rischio da non sottovalutare è la presenza di composti di metalli pesanti, come piombo o mercurio, soprattutto nei pesci. Non solo, anche i pesticidi e i residui di farmaci veterinari sono ampiamente utilizzati in agricoltura, con conseguente contaminazione degli alimenti. La rapida rilevazione dei contaminanti alimentari è diventata necessaria e i biosensori sono una valida alternativa per lo screening degli alimenti prima della fine del loro processo di produzione. In natura, esistono diversi tipi di batteri, tra cui quelli patogeni e quelli benefici, e sono presenti in vari habitat: piante, animali ed esseri umani. I batteri patogeni devono essere rilevati nelle fasi iniziali dell'infezione. A questo proposito, nuovi approcci di rilevamento che coinvolgono i batteriofagi come elementi di riconoscimento stanno ricevendo un'enorme considerazione a causa dell'elevato grado di specificità, accuratezza e breve tempo di analisi. Inoltre, i fagi vengono prodotti rapidamente e sono sensibili a pH estremi, temperatura e solventi organici rispetto agli anticorpi. In eccellenti lavori recenti, sono stati descritti i recenti progressi nei biotest e nei biosensori basati sui fagi, come lo sviluppo di un biosensore basato sui fagi per il rapido rilevamento di E. coli nell'acqua [111]. Le procedure sviluppate basate sulla biologia molecolare rendono i fagi un biomateriale distintivo per l'uso in aree diagnostiche e di ricerca, incluso il campo alimentare, specialmente nel rilevamento batterico. La sensibilità dei fagi verso i batteri bersaglio li rende candidati ideali per la loro applicazione nello sviluppo di sensori. Xia et al. hanno sviluppato un biosensore basato sulla fluorescenza, utilizzando molecole di DNA per rilevare gli ioni  $Hg^{2+}$  [112]. Quest'ultimo è, infatti, presente in grandi quantità nei laghi e nell'acqua dolce e, inevitabilmente, questo metallo si troverà facilmente nei nostri piatti, mettendo a repentaglio la nostra salute. La sicurezza alimentare è un

problema critico di salute pubblica, con batteri come lo *Staphylococcus aureus* che rappresentano una minaccia significativa causando malattie trasmesse dagli alimenti. In risposta a ciò, Farooq et al. hanno dedicato parte della loro ricerca al rilevamento di *S. aureus* nei campioni alimentari. Il loro lavoro, che prevede la creazione di un biosensore elettrochimico basato su particelle di fago ad alta densità in cellulosa batterica modificata in superficie, ha il potenziale per migliorare significativamente la sicurezza alimentare distinguendo lo *S. aureus* vivo in una miscela di cellule vive e morte [113]. Indipendentemente dalla tecnologia utilizzata, tuttavia, tutti questi sistemi di imballaggio mirano a fornire al cliente e al marchio la migliore esperienza e il controllo completo sulla qualità del prodotto. Sebbene siano stati compiuti diversi progressi significativi in diversi studi riguardanti l'uso dei biosensori in questo campo, e sebbene vi siano grandi promesse, le sfide nello sviluppo di imballaggi alimentari intelligenti sono ancora scoraggianti.

### 1.5.4 Sensori per il controllo della qualità degli alimenti

L'integrazione di sensori di gas negli imballaggi alimentari è una soluzione avanzata per il monitoraggio e il controllo dell'atmosfera all'interno dell'imballaggio. Questi sensori possono rilevare la presenza e la concentrazione di ossigeno, anidride carbonica, ammoniaca e altri gas prodotti durante il deterioramento degli alimenti. Inoltre, i sensori di gas possono rilevare perdite dall'imballaggio, segnalando prontamente la necessità di azioni correttive per evitare contaminazioni esterne e prolungare la durata di conservazione del prodotto. Tra tutti i tipi di sensori esistenti (Fig.1.8), i sensori ottici stanno diventando un argomento di ricerca sempre più frequente a causa del loro grande potenziale di utilizzo negli imballaggi alimentari.

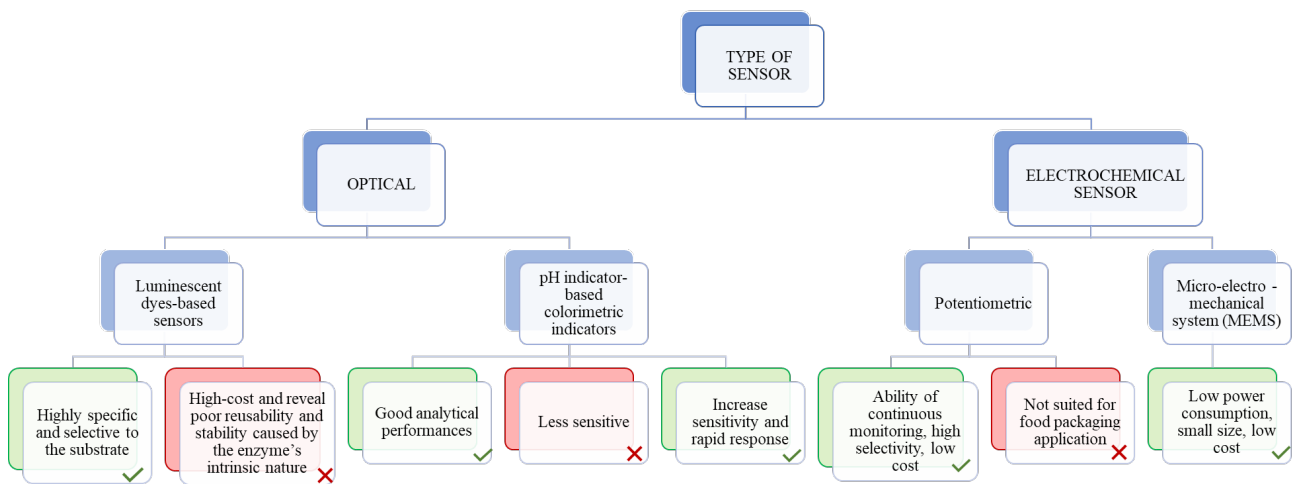


Fig. 1.8: Tipi di sensori di gas negli imballaggi alimentari intelligenti.

Gli indicatori colorimetrici a gas applicati alle confezioni alimentari sono sensori visivi che cambiano colore in risposta a specifiche condizioni ambientali o di processo. Queste etichette sono progettate per fornire un'indicazione visiva immediata di eventuali cambiamenti nelle condizioni all'interno della confezione o del prodotto, come temperatura, umidità, pH o la presenza di gas specifici,

indicando ai consumatori se il prodotto è stato esposto ad alte temperature, deteriorato o altrimenti compromesso. Ad esempio, i sensori di pH sono solitamente composti da una base solida e da un colorante sensibile ai cambiamenti di pH, solitamente estratto dalle piante[114]. Quindi, le etichette colorimetriche non richiedono attrezzature complesse e offrono un metodo diretto per valutare la freschezza del prodotto o verificarne la data di scadenza. Per questo motivo, le etichette colorimetriche sono una soluzione versatile ed economica per monitorare le condizioni degli alimenti durante il trasporto, lo stoccaggio e la movimentazione. Sono particolarmente utili nel rilevamento di ammoniaca e anidride carbonica poiché sono i gas prodotti in quantità maggiore durante il deterioramento degli alimenti e causano un cambiamento significativo del pH all'interno della confezione alimentare. In particolare, l'anidride carbonica è un gas acido che provoca la diminuzione del pH. Al contrario, l'ammoniaca come parte dell'azoto basico volatile totale (TVBN), insieme alla dimetilammina e alla trimetilammina, aumenta il valore del pH di un ambiente di confezionamento alimentare chiuso. Ciò consente ai consumatori di fare scelte di acquisto più consapevoli, migliorando la qualità complessiva dell'esperienza alimentare e contribuendo a ridurre gli sprechi.

#### **1.5.4.1 Sensori di ammoniaca**

Uno degli indicatori critici di deterioramento nel pesce e nella carne è la presenza di composti basici volatili totali contenenti azoto, come trimetilammine (TMA), dimetilammine (DMA) e ammoniaca ( $\text{NH}_3$ ), dovuti alla reazione di deaminazione di alcuni amminoacidi causata dall'azione di batteri, funghi o altri microrganismi durante la degradazione. Questo processo è spesso accompagnato dall'odore pungente e sgradevole percepito quando la carne o il pesce iniziano a degradarsi. L'alterazione dei composti proteici e lipidici durante il deterioramento produce ammine volatili, come ammina e trimetilammina, che contribuiscono al caratteristico odore di putrefazione. Questo fenomeno non solo indica un cambiamento nella freschezza del cibo, ma è anche un segno di possibili

rischi per la salute se consumato. I sensori di ammoniaca possono essere integrati nelle confezioni degli alimenti per rilevare la presenza di questo gas e avvisare gli operatori o i consumatori di eventuali problemi di deterioramento del prodotto [115]. Ad esempio, nel confezionamento sottovuoto, i sensori di ammoniaca possono rilevare la presenza di gas residui prodotti dal deterioramento degli alimenti, consentendo un intervento tempestivo per evitare il consumo di alimenti potenzialmente pericolosi [116]. Questi sensori possono essere realizzati utilizzando diversi principi di rilevamento, tra cui sensori elettrochimici, sensori a cristalli liquidi o sensori ottici che reagiscono al contatto con l'ammoniaca cambiando colore o producendo una variazione del segnale elettrico. Come già accennato, i sensori più utilizzati sono i colorimetri. Hashemian et al. hanno sviluppato un sensore colorimetrico di ammoniaca basato su pellicola di acetato di cellulosa/struttura metallo-organica (MOF) per il monitoraggio remoto non distruttivo del deterioramento dei prodotti a base di carne [117]. I risultati hanno indicato tassi di recupero favorevoli e ripetibilità, confermando la fattibilità e la potenziale applicabilità di questo sistema di confezionamento intelligente per il monitoraggio della freschezza degli alimenti proteici. L'applicazione dell'idrogel come indicatore nel confezionamento intelligente è stata ampiamente riconosciuta per il deterioramento degli alimenti. In particolare, Sutthasupa et al. hanno utilizzato un idrogel di alginato e metilcellulosa per monitorare il deterioramento della carne di maiale macinata [118]. Lo sviluppo di pellicole colorimetriche a doppio strato è stato effettuato per monitorare il declino dei pesci utilizzando gelatina (GN) incorporata con nanoparticelle di ZnO come strato superiore (GN-ZnO) e gomma di gellano (GG) incorporata con antocianine di gelso (MBA) come strato inferiore (GG-MBA). La capacità della pellicola a doppio strato di bloccare la luce si è dimostrata un buon indicatore del deterioramento dei pesci negli imballaggi intelligenti [119].

La tabella (tab. 1.4) seguente mostra tutti i sensori di ammoniaca realizzati negli ultimi dieci anni.

Tab. 1.4: Sensori di ammoniaca: tipologie, applicazioni e proprietà.

Type of sensor	Principle of operation	Application	NH <sub>3</sub> measurement range	Limit of detection (LoD)	Sensitivity	Stability	Influence quantities	Ref.
Optical pH-sensitive colourimetric indication, changing colour depending on the NH <sub>3</sub>	Hydrophobic LDPE-curcumin film.	Beef and silver carp at 4 °C.	0-240 µM	0.18 µM	0.0124-0.0388 ([NH <sub>3</sub> ] = µM)	Gradual decrease with storage at 4, 25 and 37 °C.	Relative humidity and low temperature.	[12 0]
	Starch-based film containing betacyanin.	Fish at 4 °C.	0.01–0.1 mg/mL		0.098 ([TVBN] = mg N/100 g)		Temperature	[12 1]
	Cellulose acetate/MOF film-based sensor containing methyl red and cresyl blue organic dyes.	Fish, chicken and meat at 4 °C and 25 °C.	1 ppb – 1340 ppm	0.02 ppm	9.19-369.23 ([NH <sub>3</sub> ] = ppm)	> 4 days	High temperature.	[12 2]
	Alginate-methylcellulose blend hydrogel, incorporating bromothymol blue.	Minced pork at 4 °C.	28-2800 ppm	-	-	-	Relative humidity and temperature.	[12 3]

	Sugarcane wax/agar film integrated with butterfly pea flower extract.	Shrimp				16 days at 4 °C and 25 °C	Relative humidity and temperature.	[12 4]
	pH-dye array indicator.	Meat and vegetables		21 µg/mL			Low temperature, presence of other gas.	[12 5]
	Starch/polyaniline (starch/PANI) biopolymer film.		200-1000 ppm	245 ppm			Temperature	[12 6]
	Polydiacetylene-based sensors by immobilising PDA vesicles stabilised with CNCs in chitosan films.	Meat	100–1000 ppm			> 1 month without flocculation.	Low temperature and relative humidity.	[12 7]
Opto-electrochemical	Bilayer pH-sensitive colourimetric films with light-blocking ability and electrochemical writing property	Crucian carp		0.01 mM				[12 8]
	Conducting flexible polyaniline films.		50–150 ppm		30–300 ppm		High temperature.	[12 9]

### 1.5.4.2 Sensori di anidride carbonica

La concentrazione di anidride carbonica (CO<sub>2</sub>) all'interno delle confezioni alimentari deve essere monitorata per verificare l'integrità dell'atmosfera modificata e la freschezza del cibo [130]. Concentrazioni di CO<sub>2</sub> più elevate rispetto all'atmosfera vengono solitamente utilizzate in atmosfera modificata per aumentare la durata di conservazione degli alimenti. Se la concentrazione di CO<sub>2</sub> diminuisce, la confezione è probabilmente rotta e deve essere smaltita. Inoltre, la CO<sub>2</sub> è una componente significativa dei gas prodotti dai prodotti alimentari, è il prodotto principale del metabolismo microbico e spesso si accumula nella confezione. Come fattore comune nel deterioramento degli alimenti dovuto ad attività microbiche e respirazione, può essere rilevata con precisione da sensori ottici, chimici o elettrochimici in base alle loro caratteristiche fisiche o chimiche intrinseche. Questa precisione nella rilevazione infonde fiducia nell'affidabilità della tecnologia dei sensori di gas, assicurando al pubblico la sua efficacia nel garantire la sicurezza alimentare.

I sensori ottici per la rilevazione di CO<sub>2</sub> funzionano su due principi: indicatori colorimetrici basati su indicatori di pH che rispondono all'esposizione alla CO<sub>2</sub> alterando il loro colore visibile e sensori basati su coloranti luminescenti che modificano la loro fluorescenza. Di solito, la CO<sub>2</sub> proveniente dallo spazio di testa si dissolve nel filtro idrofilo dell'indicatore, formando acido carbonico in presenza di umidità. L'acido carbonico ha due atomi di idrogeno, che possono dissociarsi per formare ioni idrogeno (H<sup>+</sup>) e ioni bicarbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) con pKa di 6,36 a 25 °C. Quindi, uno ione idrogeno si combina con una molecola d'acqua per formare uno ione idronio (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>), che reagisce con la forma basica dell'indicatore e produce una forma acida, causando un cambiamento di colore/luminescenza [131]. Questi sensori sono come piccoli dispositivi stampati sulla pellicola di imballaggio o come etichetta. Possono indicare il deterioramento o la freschezza di prodotti confezionati utilizzando coloranti sensibili al pH che mostrano un cambiamento nell'intensità di assorbimento/luminescenza in seguito all'esposizione a un cambiamento nel livello di CO<sub>2</sub>, facilmente distinguibile dall'occhio umano o utilizzando strumenti di misurazione del colore. L'incapsulamento di coloranti specifici

all'interno di matrici di etilcellulosa applicate su un substrato di plastica produce questi sensori. Possono distinguere efficacemente campioni di aria con livelli di CO<sub>2</sub> inferiori al 5% da quelli superiori al 20% sia a 4 che a 25 °C. I cambiamenti di colore più pronunciati a 4 °C sono probabilmente dovuti alla maggiore solubilità di CO<sub>2</sub> nelle matrici degli elementi a temperature più basse. È importante notare che non è stata rilevata alcuna differenza nelle risposte di colore alla CO<sub>2</sub> durante il periodo di esposizione di 19 giorni durante l'esposizione ripetuta al gas di prova [132]. Con le sue significative implicazioni pratiche, questa tecnologia è meglio dimostrata dal suo utilizzo nel monitoraggio del decadimento del peperone verde fresco tagliato. L'etichetta indicatrice cambia da giallo-verde ad arancione, indicando concentrazioni aumentate di anidride carbonica nella confezione. Questa applicazione degli indicatori di matrice colorimetrica in scenari come l'imballaggio e lo stoccaggio degli alimenti sottolinea il loro potenziale e la loro rilevanza, suscitando curiosità sulle loro applicazioni più ampie. La capacità di questi indicatori di fornire informazioni in tempo reale sul decadimento degli alimenti è un punto di svolta nel settore alimentare, offrendo un nuovo livello di controllo e garanzia della qualità e ispirando fiducia nel potenziale della tecnologia di monitoraggio della CO<sub>2</sub> [133]. Sulla base dello stesso principio di funzionamento, sono stati utilizzati indicatori di colore per rilevare la freschezza di diversi alimenti confezionati. Tra questi, Kimchi (un piatto tradizionale coreano a base di verdure fermentate) [134], manzo [135], maiale [136] e pollame [137], [138], [139]. Questi lavori hanno dimostrato che i coloranti sensibili al pH potrebbero essere applicati come indicatori facili da usare e promettenti per l'efficace monitoraggio della freschezza degli alimenti confezionati nel mercato di frutta, verdura, carne e pesce freschi altamente deperibili. Tuttavia, l'incorporazione di tali coloranti in materiali di imballaggio idrofobici commerciali è limitata dalla loro idrofilia, che porta alla migrazione di questi coloranti negli alimenti umidi tramite semplice contatto. È stato preparato un colorante accoppiato di ioni blu di bromotimolo (BTB<sup>-</sup>)/tetrabuttilammonio (TBA<sup>+</sup>) per superare questo problema e ottenere strumenti sufficientemente idrofobici per il rilevamento di CO<sub>2</sub> [140]. Nonostante la loro sensibilità generalmente inferiore rispetto ad altri sensori di gas, i risultati sugli indicatori colorimetrici sono

significativi in quanto rilevano il deterioramento degli alimenti in tempo reale in modo economico, immediato e non invasivo, instillando ottimismo sul futuro di questa tecnologia nell'industria alimentare. Sulla base delle proprietà acide, la luminescenza può essere misurata al posto dell'assorbanza o del colore utilizzando lo spegnimento del segnale di una sostanza luminescente inerte alla CO<sub>2</sub>, il cui spettro di emissione si sovrappone agli spettri di assorbimento di una delle forme dell'indicatore di pH colorimetrico mediante trasferimento di energia di risonanza (FRET). I sensori di CO<sub>2</sub> basati sulla fluorescenza sono potenzialmente interessanti per la loro semplice costruzione. La letteratura recente ha studiato la risposta di rilevamento ai flussi di CO<sub>2</sub> e il conseguente cambiamento di pH da parte di coloranti fluorescenti sensibili al pH come tetraarilazadipirrometene chelato con BF<sub>2</sub>, piranina,  $\alpha$ -naftolftaleina, clorofillide b [141], [142], [143], [144], i risultati potrebbero essere utilizzati per applicazioni di imballaggio alimentare intelligente. I sensori basati su carta sono promettenti per la loro versatilità e il basso costo. Wang et al. hanno creato un sensore ultrasensibile costituito da un cromoforo fluorescente a cambiamento di colore infuso in carta da filtro standard ed emettente colore all'esposizione alla CO<sub>2</sub> a causa della formazione di acido carbonico, che è alla base del meccanismo di rilevamento [145]. Quindi, i coloranti luminescenti hanno buone prestazioni analitiche, ma i loro limiti di rilevamento finali e la stabilità chimica rimangono problematici. La perdita di efficienza nel tempo e la necessità di mantenere il sensore in condizioni atmosferiche speciali potrebbero essere superate utilizzando agenti di trasferimento di fase basici che non subiscono una reazione di degradazione di Hoffman (ad esempio tetrametilammonio invece di idrossido di tetraetilammonio e polimeri idrofili che trattengono l'acqua per un rilevamento di CO<sub>2</sub> più efficiente[146]. Mentre i coloranti luminescenti offrono vantaggi significativi, hanno anche delle limitazioni che devono essere considerate. Ad esempio, richiedono ulteriore strumentazione per il rilevamento e l'eccitazione, il che può aumentare la complessità e il costo dell'implementazione del monitoraggio di CO<sub>2</sub> negli imballaggi alimentari. Inoltre, gli "ingredienti" chimici utilizzati per la loro fabbricazione potrebbero non essere adatti alle applicazioni alimentari, ponendo potenziali rischi per la salute. È essenziale considerare queste limitazioni quando si valuta l'idoneità delle tecnologie

di monitoraggio di CO<sub>2</sub> per applicazioni specifiche. Pertanto, un indicatore di gas composto da biopolimeri senza coloranti migliorerebbe la sicurezza e la qualità degli alimenti. Choi e Han hanno sviluppato un indicatore di CO<sub>2</sub> chemio-ottico basato su reazioni di caseinato di sodio e pectina a seconda del pH, modificando la trasparenza dell'indicatore [147].

I sensori chimici possono essere combinati con misurazioni di fluorescenza o altre proprietà ottiche per far sì che i consumatori riconoscano intuitivamente la freschezza degli alimenti confezionati. La CO<sub>2</sub> può reagire con la poliallilammina derivatizzata con clorofillide b per generare un idrogel con una risposta fluorescente molto stabile dipendente dalla concentrazione di CO<sub>2</sub>, ottenendo un sensore selettivo e sensibile [148]. Inoltre, a seconda del pH, indicatori basati su nanoparticelle di chitosano di diverse dimensioni possono essere utilizzati come qualità alimentare mediante cambiamenti di torbidità nelle sospensioni di chitosano [149]. Infatti, la dissoluzione della CO<sub>2</sub> e la formazione di H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> producono una sospensione acida. La sospensione è opaca a basse concentrazioni di CO<sub>2</sub> e diventa trasparente ad alte concentrazioni di CO<sub>2</sub> [150]. Un altro indicatore visivo è stato sviluppato per misurare la concentrazione di CO<sub>2</sub> nello spazio di testa delle confezioni alimentari utilizzando una soluzione di isolato proteico di Wey. L'aspetto visivo di questo indicatore cambia da trasparente a un pH neutro quando il cibo è fresco a opaco a un pH acido (inferiore a 6,0) quando il cibo si deteriora. Questa transizione dalla trasparenza all'opacità è preferibile per i consumatori poiché la trasparenza è associata alla freschezza [151]. Il glutine di frumento ha un elettrico e un dielettrico sensibili alla CO<sub>2</sub> e potrebbe essere utilizzato come indicatore nei sensori di imballaggio intelligenti a valori elevati di umidità relativa [152]. I risultati hanno dimostrato che i sensori chimici ed elettrochimici sono molto selettivi e sensibili. Tuttavia, nonostante la loro sensibilità e i rapidi tempi di risposta, i sensori elettrochimici non sono facilmente adottati negli imballaggi alimentari perché richiedono la rottura dell'imballaggio e dispositivi di lettura appropriati. La tab. 5 di seguito mostra i sensori di gas utilizzati per rilevare l'anidride carbonica dal 2013 al 2024. Le curve di calibrazione hanno correlato la CO<sub>2</sub> nota con i parametri di pH e colore. Per i sensori ottici, la CO<sub>2</sub> viene

solitamente diluita con azoto e iniettata nelle fiale a tenuta di gas contenenti gli indicatori o in una camera di miscelazione utilizzando un regolatore di flusso di massa controllato da computer che funziona a pressione totale e portata note. In alternativa, la CO<sub>2</sub> viene prodotta da soluzioni di bicarbonato acidificate, ottenendo concentrazioni finali note di CO<sub>2</sub>. La risposta ottica corrispondente è caratterizzata nello spazio RGB per isolare le coordinate CIELab dalle immagini acquisite tramite fotocamere digitali o smartphone o mediante spettroscopia UV-vis e spettroscopia di fluorescenza dotate di un fotomoltiplicatore sensibile al NIR a lunghezze d'onda specifiche.

Tab. 1.5: Sensori di anidride carbonica: tipologie, applicazioni e proprietà.

Type of sensor	Principle of operation	Application	CO <sub>2</sub> measurement range	Limit of detection (LoD)	Sensitivity	Stability	Influence quantities	Ref.	
Optical	pH-sensitive colourimetric indication, changing colour depending on the CO <sub>2</sub>	Dimethyl yellow, methyl red, chlorophenol red, methyl orange, phenol red, thymol blue, and m-cresol purple encapsulated within ethylcellulose matrices and doped either with hydrochloric acid or tetrabutylammonium hydroxide.	A mixture of Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> and 6 NH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> to release known amounts of CO <sub>2</sub> at 4 °C and 25 °C.	1-40%	-	-	>20 days (under vacuum packed and air conditions, in the dark, 4 °C and 20 °C).	-	[15 3]
		Methyl red and bromothymol (3:2) dried to form an indicator film.	Fresh-cut green bell pepper at a chill temperature (7±1 °C).	1-5%	-	-	-	-	[15 4]
		Bromothymol blue (BTB <sup>-</sup> ) / tetrabutylammonium (TBA <sup>+</sup> ) ion-paired dye with branched polyethyleneimine (bPEI) as chemical adsorbent, incorporated into polystyrene composite films: CO <sub>2</sub> reacts with	Kimchi at 20 °C.	0-71.9%	-	0.8-1.4%	-	pH change by other reactions.	[15 5]

	bPEI, forming carbamic acid and decreasing pH.							
	Methyl red and bromothymol blue containing poly(ether-block-amide) film: polyethyleneimine (PEI) interacts with CO <sub>2</sub> producing carbamates and carbonic acid, thus changing pH.	Kimchi at 4 °C.	0-80%	-	It increases as PEI increases up to 5%.	-	-	[15 6]
	Phenol red and L-lysine imprinted polymer: L-lysine amino acid stabilises CO <sub>2</sub> as carbamate.	Minced beef at 4 °C and 20 °C.	0-2.5%	-	-	5 weeks (usual home refrigerator).	-	[15 7]
	Aqueous ionic liquid matrix (water, 2-hydroxyethyl cellulose, meta-cresol purple sodium salt, glycerin, sodium hydrogencarbonate and the ionic liquid 1-ethyl-3-methyl-imidazolium chloride), where CO <sub>2</sub> dissolves, changing pH and colour.	Pork chops at 4 °C.	0-100%, with optimisation around 20%	0.36%	0.18-0.24 (higher at low concentrations of CO <sub>2</sub> up to 20%).	7 days: darkness, room temperature, high relative humidity; 30 days: light or darkness conditions, room temperature;	Humidity.	[15 8]

						60 days: darkness, 4 °C, high relative humidity.		
	Anthocyanins, lysine and $\epsilon$ -polylysine mixture dissolved in a biopolymeric matrix to form a gel indicator: the $\epsilon$ -amino group of the lysine reacts with CO <sub>2</sub> forming the corresponding carbamic acid derivative, with pH decrease and anthocyanin dye colour change.	Poultry meat at 4 °C and 10 °C.	0-100%	-	High in the range 0-15%; low in the range 15-100%.	5 weeks: into a common home refrigerator; 3 days: 35 °C, normal light exposure.	-	[159]
	Three-layered bromocresol green-based Tyvek® sheet.	Chicken breast at 4 °C and 10 °C.	0-35%	-	-	-	Concentration of total volatile basic nitrogen (TVBN).	[160]
	Mixtures of 1) bromothymol blue and methyl red, 2) bromothymol blue, bromocresol green and phenol red to form cellulose-based indicators.	Skinless chicken breast at 4 °C and 10 °C.	0-25%	-	-	-	Concentration of total volatile basic	[161]

							nitrogen (TVBN).	
		Curcumin-coloured cellophane test strip.	Fresh chicken breast.	pH 2-12	-	-	-	[16 2]
	Luminescent dyes	Carbonic acid reacts with pH-sensitive fluorescent dye in a paper-based sensor, causing a change in the fluorescence intensity or colour.	CO <sub>2</sub> mixed with N <sub>2</sub> as a carrier gas, or room air (~410 ppm CO <sub>2</sub> ), or human breath (4–5% CO <sub>2</sub> ).	0-66%	5.7 ppm (extrapolated); 100-250 ppm (experimental).	0.000368 %/ppm (considering a LoD of 250 ppm).	-	[16 3]
		pH-sensitive fluorescent dye (8-hydroxypyrene-1,3,6-trisulfonic acid trisodium salt) coated on the surface of hydrophilic fumed silica, used to create a pigment to be extruded in plastic films.	CO <sub>2</sub> /Ar blend	0-100%	0.01%	0.29%	> 6 months (in the dark, under ambient conditions)	[16 4]
		Phosphorescent polymeric membranes based on $\alpha$ -naphtholphthalein as pH-indicator: change in the luminescence of the platinum octaethylporphyrin complex luminophore included in the membrane due to the change in	Ready-to-eat mixed salad leaves in modified atmosphere (O <sub>2</sub> 21.55%, CO <sub>2</sub> 6.6%)	0-100%	-	-	In open container: 14 days (4 °C), 50 days (-20 °C), 7 days (22 °C).	Temperature ; O <sub>2</sub> concentration. High concentration

		the acid-base equilibrium and consequent $\alpha$ -naphtholphthalein indicator shift colour.					In food and modified atmosphere environment: 21 days (4 °C).	ns of the dyes can interfere with reporter emission.	
			CO <sub>2</sub> flow in N <sub>2</sub>	0-100%	0.007-0.034%	-	In the dark: >300 days in hydrophilic membranes; >515 days in ethyl cellulose.	-	[166]
			CO <sub>2</sub> flow in N <sub>2</sub>	0-70%	0.008-0.055%	-	100-292 days (the signal remains within the control line on the Shewhart chart); 287-600 days (the membrane responds to CO <sub>2</sub> , although it is	Strong interference from acid gases such as SO <sub>2</sub> and HCl; relative humidity (>85%).	[167]

							necessary to recalibrate).		
		pH-sensitive indicator dyes (i-OH-aza-BODIPYs) embedded in an ethyl cellulose matrix along with tetraoctylammonium hydroxide as a base	CO <sub>2</sub>	0.007-2 kPa; 0.18-20 kPa; 0.2-100 kPa	0.18-0.19 kPa				[16 8]
Opto- electronic		Fluorescent membrane	Meat	700-3800 ppm CO <sub>2</sub>			6 months		[16 9]
Opto-chemical		Sodium caseinate-pectin complex solution in a low-density polyethylene sachet, showing changes in transparency after CO <sub>2</sub> exposure and pH change.	Kimchi (traditional Korean fermented vegetable dish) at 25 °C.	0-70% CO <sub>2</sub>					[17 0]
		Chitosan, changing transparency from opaque state to transparent state when exposed to CO <sub>2</sub> and pH change	CO <sub>2</sub> flow, simulating fermented food headspace	pH 6-8; absorbance 0.2 -1.4; 100 % CO <sub>2</sub> .					[17 1]
			Kimchi	pH 3.7-5.9; transparency 13-90%.					

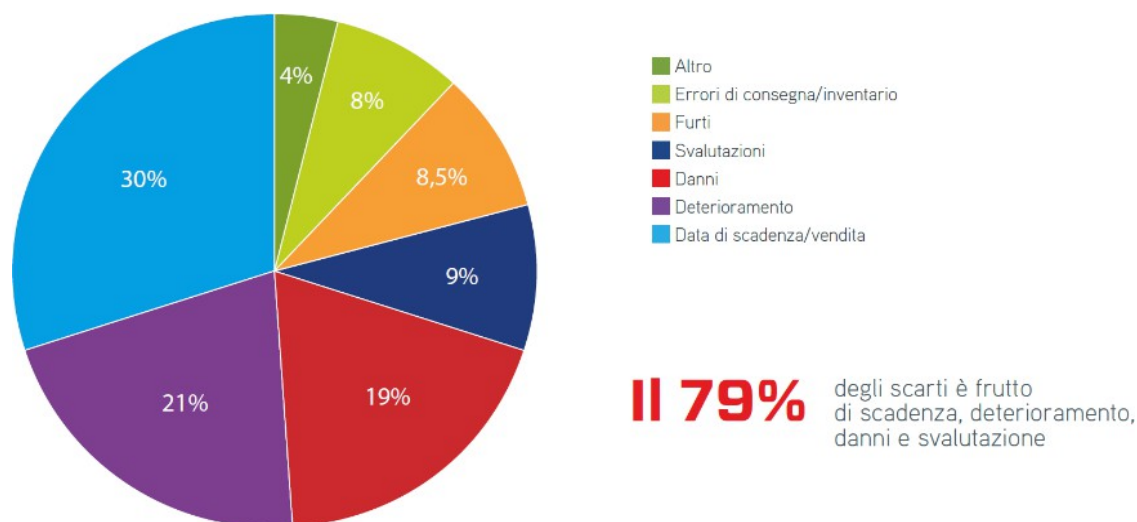
	Whey Protein Isolate based suspension in a low-density polyethylene sachet, showing changes in transparency after CO <sub>2</sub> exposure and pH change	CO <sub>2</sub> gas	100% CO <sub>2</sub> . pH 5-7 and transparency 2-85% at different WPI concentrations					[17 2]
	Hydrogel generated from chlorophyllide b derivatised polyallylamine (PAACHl), reacting with CO <sub>2</sub> , showing a stable fluorescent response dependent on the amount of CO <sub>2</sub>	Anaerobically generated CO <sub>2</sub>	0-460 ppm CO <sub>2</sub>		625 ppm <sup>-1</sup>	12 months (4-8 °C)		[17 3]
Electrochemical	Wheat gluten film, changing dielectric properties in contact with CO <sub>2</sub>	Climate control system under the dynamic flow of wet CO <sub>2</sub>	7.01-12.02 dielectric permittivity (90% relative humidity); 0-40% CO <sub>2</sub>		31.38 ± 0.06 fF/%CO <sub>2</sub> measured at 868 MHz		Humidity and temperature.	[17 4]

L'imballaggio intelligente è una tecnologia emergente nel campo dell'imballaggio alimentare. I sensori per l'imballaggio alimentare sono essenziali sotto molti aspetti. Migliorano la sicurezza alimentare consentendo un monitoraggio continuo delle condizioni degli alimenti e una rapida identificazione di eventuali anomalie che potrebbero compromettere la sicurezza alimentare, garantendo così qualità e massima integrità. La capacità di rilevare rapidamente il possibile deterioramento degli alimenti consente alle aziende e ai consumatori di intervenire tempestivamente per evitare la perdita del prodotto. Ciò aiuta a garantire la qualità e la sicurezza degli alimenti che raggiungono i consumatori e contribuisce in modo significativo a ridurre gli sprechi alimentari. Ridurre al minimo gli sprechi ha un impatto positivo sulle economie delle aziende e promuove una gestione più sostenibile delle risorse alimentari globali. Quindi, i sensori consentono ai consumatori di accedere a informazioni dettagliate sulla freschezza e sulla qualità degli alimenti, principalmente grazie a indicatori visivi. Ciò consentirà ai consumatori di prendere decisioni di acquisto più consapevoli, dando loro accesso a alimenti più sicuri e di qualità superiore. L'adozione di sensori di gas per il monitoraggio di  $\text{NH}_3$  e  $\text{CO}_2$  è un passo significativo nella gestione e nella conservazione degli alimenti. Questi sensori offrono un metodo pratico, non invasivo e altamente efficace per garantire che gli alimenti rimangano freschi e sicuri dalla raccolta al consumo finale. Forniscono dati in tempo reale sulle condizioni degli alimenti, consentendo interventi tempestivi per prevenire il deterioramento e garantire la sicurezza alimentare. Ciò non solo migliora la qualità e la sicurezza degli alimenti, ma riduce anche gli sprechi alimentari e aumenta la fiducia dei consumatori. L'uso di sensori consentirà la raccolta di dati in tempo reale, facilitando la gestione del rischio e azioni correttive tempestive in caso di problemi. Inoltre, la tracciabilità aumenta significativamente la fiducia dei consumatori fornendo loro dettagli sull'origine, il trasporto e la conservazione degli alimenti, facendoli sentire più sicuri riguardo al cibo che acquistano. Le etichette colorimetriche sono, quindi, uno strumento versatile e pratico. Offrono un metodo semplice ed efficace per monitorare e garantire la freschezza e l'integrità del prodotto. Il sensore basato su coloranti sensibili al pH fornisce solo informazioni semiquantitative e una sensibilità relativamente bassa rispetto ad altri metodi.

Nonostante i suoi svantaggi, lo sviluppo di sensori a pellicola colorimetrica è un metodo conveniente e poco costoso. Tuttavia, può valutare la freschezza in tempo reale degli alimenti confezionati rispetto ad altre tecniche, tra cui dispositivi elettrochimici e analisi delle immagini, che richiedono tempo, sono gravose e richiedono strumenti specifici. La precisione nella tecnologia di monitoraggio di  $\text{NH}_3$  e  $\text{CO}_2$  infonde fiducia nella sua efficacia e garantisce l'integrità e la freschezza del cibo. Tuttavia, ci si aspetta che i singoli sistemi di imballaggio intelligenti siano integrati in un'unità compatta e a basso costo con piccole dimensioni per fornire maggiori informazioni sui fattori di qualità del prodotto alimentare. Alcune questioni critiche relative a queste tecnologie emergenti includono costi, commerciabilità, accettazione da parte dei consumatori, sicurezza alimentare e qualità organolettica e preoccupazioni per la sicurezza ambientale. Pertanto, è necessaria una ricerca multidisciplinare per sviluppare queste nuove tecnologie di imballaggio a basso costo e con maggiori capacità di scalabilità e commercializzazione. Dovrebbero essere condotte ricerche future per risolvere questi problemi.

## 1.6 Rilevanza scientifica ed industriale

Gli imballaggi intelligenti, o smart packaging, rappresentano un'area di grande rilevanza sia scientifica che industriale, in quanto combinano funzionalità innovative con la capacità di migliorare la conservazione e la sicurezza dei prodotti, offrendo al contempo vantaggi significativi lungo tutta la catena di distribuzione. Dal punto di vista scientifico, lo sviluppo di imballaggi intelligenti richiede un'interdisciplinarietà tra diversi rami quali scienza dei materiali, fisica, chimica e ingegneria, offrendo un campo di ricerca estremamente dinamico. Gli imballaggi intelligenti integrano sensori, indicatori e materiali funzionali che interagiscono con l'ambiente esterno e con i prodotti imballati. Al contempo, la rilevanza industriale degli imballaggi intelligenti è in rapida crescita, influenzando profondamente diversi settori produttivi. Questi sistemi all'avanguardia stanno trasformando radicalmente il modo in cui le aziende gestiscono la distribuzione, la logistica, nonché la conservazione dei prodotti, offrendo soluzioni che incrementano l'efficienza e la sicurezza. Grazie all'impiego di tecnologie come l'RFID (identificazione a radiofrequenza) e i sensori IoT (internet of things), le aziende sono in grado di monitorare costantemente le condizioni dei prodotti lungo tutta la catena di fornitura, assicurandosi che questi rimangano entro i parametri ideali di temperatura, umidità e integrità. Questo non solo minimizza il rischio di deterioramento o contaminazione, ma consente anche una gestione più efficiente delle scorte, riducendo significativamente gli sprechi e migliorando l'ottimizzazione delle risorse. Come si può infatti notare dal grafico sottostante, i fattori che contribuiscono notevolmente all'aumento degli scarti presso i punti vendita, sono la data di scadenza, ed il deterioramento degli alimenti.



*Fig.1.9: Cause principali degli scarti nei diversi punti vendita[175].*

L'impatto degli imballaggi intelligenti è, dunque, particolarmente rilevante nell'ambito alimentare. Gli imballaggi in grado di monitorare e segnalare eventuali variazioni nelle condizioni del prodotto offrono un vantaggio competitivo considerevole [176]. Con tale tecnologia, è possibile, infatti, avvisare i produttori o i distributori in caso di cambiamenti critici, come un aumento eccessivo della temperatura durante il trasporto, che potrebbe compromettere la qualità o la sicurezza del prodotto. Questa capacità di monitoraggio in tempo reale riduce i rischi legati al deterioramento, migliorando al contempo la fiducia dei consumatori nella qualità del cibo sulla tavola. Anche dal punto di vista ambientale, gli imballaggi intelligenti stanno dimostrando la loro utilità nell'ottimizzazione dei processi industriali, contribuendo a ridurre l'impatto ambientale. Utilizzando sensori e dati per ottimizzare le condizioni di stoccaggio e trasporto, si possono ridurre significativamente gli sprechi di prodotto e migliorare l'efficienza energetica della logistica. Inoltre, l'introduzione di materiali biodegradabili o riciclabili in alcuni sistemi di imballaggio intelligente amplia ulteriormente il loro contributo alla sostenibilità industriale.

In conclusione, le imprese stanno investendo sempre di più nello sviluppo di imballaggi che non solo garantiscano la conservazione ottimale dei prodotti, ma che siano anche in grado di fornire dati utili

per ottimizzare la catena di produzione e distribuzione. L'integrazione di queste tecnologie sta cambiando il modo in cui le aziende affrontano il problema della gestione delle risorse, puntando verso una maggiore efficienza e una riduzione dei costi operativi a lungo termine. Gli imballaggi intelligenti non rappresentano solo una novità tecnologica, ma un elemento cruciale per il futuro della produzione e della distribuzione industriale, con benefici che si estendono ben oltre l'imballaggio stesso, toccando la sostenibilità, la riduzione dei rifiuti e l'efficienza economica.

## **1.7 Contributo della ricerca alla conoscenza esistente e alle pratiche industriali**

Il contributo della ricerca nell'ambito degli imballaggi intelligenti è di fondamentale importanza, poiché promuove innovazioni che rispondono alle sfide attuali in modo sostenibile ed efficiente. La ricerca, come la seguente, ha permesso di ampliare la comprensione delle proprietà e dei materiali utilizzati per gli imballaggi, esplorando nuove soluzioni come i biopolimeri e i materiali biodegradabili, che riducono l'impatto ambientale rispetto alle plastiche tradizionali. Tale progresso ha portato all'adozione di materiali bio e tecnologicamente avanzati, promuovendo pratiche industriali più responsabili. Lo sviluppo tecnologico ha, nel tempo, consentito l'implementazione di sistemi di monitoraggio avanzati, che permettono di raccogliere dati in tempo reale sulle condizioni dei prodotti, dalla fase di produzione fino al consumatore finale.

La ricerca ha inoltre favorito lo sviluppo di nuovi paradigmi di gestione dei rifiuti e riciclo, proponendo soluzioni per migliorare la fine del ciclo di vita degli imballaggi, con l'obiettivo di chiudere il cerchio della produzione in un'ottica di economia circolare. Questo è particolarmente rilevante per la gestione degli imballaggi biodegradabili, che devono essere smaltiti correttamente per evitare impatti negativi sull'ambiente. La sinergia tra ricercatori, industrie e istituzioni ha portato alla creazione di nuove linee guida e normative volte a migliorare la gestione dei rifiuti, promuovendo approcci più sostenibili ed efficienti. Dal punto di vista delle pratiche industriali, la ricerca ha aperto nuove opportunità per ottimizzare la supply chain, riducendo i costi operativi e aumentando l'efficienza logistica attraverso l'adozione di tecnologie di imballaggio intelligente. L'uso di avanzati sistemi di tracciabilità e controllo qualità consente di migliorare i tempi di consegna e minimizzare le perdite lungo la catena di approvvigionamento. Inoltre, l'integrazione di soluzioni di imballaggio innovative ha spinto le aziende a ripensare i loro modelli produttivi, favorendo un aumento della sostenibilità e della competitività nel contesto del mercato globale.

## CAPITOLO 2

# Materiali e tecniche di preparazione di film polimerici

### Introduzione

Nei sotto-capitoli che seguiranno verranno descritti in dettaglio i materiali impiegati e le tecniche adottate per la preparazione dei diversi film polimerici, questi ultimi rappresentano il materiale base da cui sarà realizzato l'imballaggio destinato alla conservazione degli alimenti. Verranno fornite informazioni approfondite sui tipi di biopolimeri utilizzati e sulle proprietà chimico-fisiche, sulle caratteristiche specifiche di ciascun materiale e sulla scelta dei solventi, nonché sull'uso di solventi green. Inoltre, verranno illustrate le fasi chiave del processo di preparazione sia dei film polimerici singoli, che del bilayer, spiegando le metodologie applicate per ottenerli, con l'obiettivo di ottimizzare le proprietà funzionali e ambientali dei prodotti finali.

In particolare, nella prima parte sperimentale di questo lavoro di tesi, è stata effettuata la produzione di film polimerici. Tali film polimerici possono essere ottenuti mediante diverse tecniche a partire da diversi materiali. Tra tutti i materiali disponibili e presenti in bibliografia, trattati nel capitolo 1, sono stati scelti l'amido di patate ed il chitosano.

## 2.1 Materiali

Si riportano le specifiche tecniche dei materiali utilizzati, fornite dalle aziende produttrici.

Tab.2.1: Estratto della scheda di sicurezza dell'amido di patata, con sue proprietà chimico-fisiche

<i>Amido di patata 03967-500G</i>	
Casa produttrice	Fluka
Perdita all'essiccazione (105°C)	Max. 10 %
Ceneri solfatate	Max. 0.5 %
pH	6.0 - 7.5
Sostanze riducenti la soluzione di Fehling (come maltosio)	Max. 0.7 %
Test di sensibilità	Conforme
Colore	Bianco
Forma	Polvere
Materiali incompatibili	Agenti ossidanti forti
Solubilità in acqua	50 g/l (90 °C)
Temperatura di conservazione	Ambiente

Tab.2.2: Estratto della scheda di sicurezza del chitosano, con sue proprietà chimico-fisiche

<i>Chitosano 9012-76-4</i>	
Casa produttrice	Molekula
Aspetto	Polvere
Colore	Bianco
Odore	Non noto
Punto di fusione	102.5°C/216.5°F

L'acetone (tab.2.3) è stato impiegato come solvente per l'amido di patate. Tale solvente viene utilizzato nelle soluzioni acquose a base di amido di patate per film edibili destinati all'uso alimentare principalmente per la sua capacità di aiutare nella formazione e nella stabilità dei film. Inoltre, l'acetone viene impiegato anche per favorire la preparazione di film con una resistenza ottimale. Grazie alla sua volatilità, l'acetone aiuta a rimuovere l'acqua in eccesso durante il processo di essiccazione del film, evitando deformazioni o alterazioni che potrebbero compromettere la qualità del film edibile. Va notato che, durante il processo, l'acetone viene completamente evaporato, quindi non rimane nel prodotto finale. Questo assicura che il film edibile risultante sia sicuro per il consumo alimentare.

Tab.2.3: Estratto della scheda di sicurezza dell'acetone, con sue proprietà chimico-fisiche

Acetone 40289H-2.5L	
Casa produttrice	Honeywell
Stato fisico	Liquido
Colore	Incolore
Odore	Caratteristico/a
Punto di fusione	-95°C
Punto/intervallo di ebollizione	55 - 57 °C a 1.013 hPa
Punto di infiammabilità	-17 °C Metodo: vaso chiuso
pH	Non applicabile
Solubilità	Idrosolubilità: completamente miscibile
Coefficiente di ripartizione: nottanolo/acqua	log Pow -0,24
Tensione di vapore	ca. 240 hPa a 20 °C 580 hPa a 50 °C

Densità e/o densità relativa	0,79 g/cm <sup>3</sup> a 20 °C
------------------------------	--------------------------------

L'acido acetico (tab.2.4), invece, è stato impiegato come solvente per il chitosano, poiché crea un ambiente acido che facilita la solubilizzazione del chitosano in acqua, permettendo così la formazione di una soluzione omogenea e stabile. La concentrazione di acido acetico è stata monitorata con precisione per mantenere il pH entro il range ottimale, assicurando una preparazione efficace.

*Tab.2.4: Estratto della scheda di sicurezza dell'acido acetico, con sue proprietà chimico-fisiche*

Acido acetico A8976-2.5L	
Casa produttrice	Honeywell
Stato fisico	Liquido
Colore	Incolore
Odore	Caratteristico/a
Peso molecolare	60,05 g/mol
Idrosolubilità	Solubile

Infine, l'acido citrico (tab.2.5) è stato utilizzato come additivo green in un ulteriore test per la preparazione di una soluzione a base di chitosano. L'acido citrico agisce come un agente acidificante, creando un ambiente acido che facilita la solubilizzazione del chitosano in acqua. Questo ambiente acido è essenziale per ottenere una soluzione omogenea e ben distribuita, che è fondamentale per la formazione di film uniformi. Inoltre, l'acido citrico aiuta a migliorare le proprietà funzionali del film, come la sua flessibilità e la sua resistenza alla rottura. Contribuisce anche a stabilizzare la struttura del film durante il processo di essiccazione, evitando la formazione di crepe o deformazioni. Ma il vantaggio principale dell'acido citrico è, sicuramente, la sua natura sicura e non tossica. Infine, l'acido citrico può migliorare anche la shelf-life del film, aiutando a preservarne le proprietà nel tempo.

Tab.2.5: Estratto della scheda di sicurezza dell'acido citrico, con sue proprietà chimico-fisiche

Acido citrico W230618	
Casa produttrice	Sigma-Aldrich
Stato fisico	Cristallino
Colore	Incolore
Odore	Inodore
Peso molecolare	192,12 g/mol
Punto di ebollizione	> 175 °C
pH	ca.1,7 a 100 g/l a 20 °C
Idrosolubilità	1.330 g/l a 20 °C
Tensione di vapore	< 0,1 hPa a 25 °C
Densità	1,67 g/cm <sup>3</sup> a 20 °C

È stata utilizzata acqua distillata come solvente principale in tutte le dispersioni, fungendo da componente liquido essenziale. Per facilitare la dissoluzione dei biopolimeri e migliorare le proprietà meccaniche della dispersione, è stato aggiunto glicerolo come plastificante. Il glicerolo riduce la rigidità del polimero, aumentando la flessibilità delle strutture e rendendo il film finale meno fragile e più resistente. Questa aggiunta migliora le prestazioni del film nelle applicazioni che richiedono una certa elasticità.

### **2.1.1 L'importanza dei polimeri scelti e loro proprietà chimico-fisiche**

Quando si progettano bio-imballaggi per uso alimentare, è importante che i materiali scelti possiedano determinate caratteristiche e proprietà [177]. Anzitutto, devono essere in grado di fungere da barriera contro fattori esterni come alcuni gas, ed umidità. Questi fattori possono accelerare il deterioramento degli alimenti, compromettendone la freschezza e la sicurezza del cibo imballato. Un imballaggio efficace, quindi, deve proteggere il contenuto dall'ambiente circostante, mantenendolo in condizioni ottimali per tutta la durata del suo ciclo di vita. A questo si aggiunge la necessità che il materiale sia resistente dal punto di vista meccanico, in modo da poter garantire l'integrità dell'alimento durante le fasi di trasporto e stoccaggio. Un elemento fondamentale è la compatibilità del materiale con gli alimenti. Ciò implica che il materiale non deve trasferire sostanze chimiche o contaminanti al cibo, né modificarne il gusto o l'odore. Le normative che regolano il packaging alimentare sono rigorose proprio per garantire la tutela della salute dei consumatori. Pertanto, la selezione dei materiali deve sempre rispettare questi stringenti criteri di sicurezza. Attualmente, come detto inizialmente, i materiali più promettenti per la realizzazione di bio-imballaggi è costituito dalle bioplastiche, derivate da fonti rinnovabili come l'amido di mais o di patate, la cellulosa, i poliidrossialcanoati (PHA), o il chitosano. Questi materiali non solo sono biodegradabili, ma offrono anche buone proprietà meccaniche e barriera. Inoltre, tali materiali, pur essendo meno resistenti all'umidità e agli agenti esterni, possono essere potenziati con l'uso di additivi naturali o con strati protettivi a base biologica al fine di incrementare tali caratteristiche.

Oltre alle prestazioni tecniche, il fattore ambientale è un criterio determinante nella scelta dei materiali per bio-imballaggi. È fondamentale adottare un approccio basato sul ciclo di vita del prodotto, valutando l'impatto ambientale in ogni fase: dall'estrazione delle materie prime alla produzione, dall'uso fino allo smaltimento o al riciclo. I materiali rinnovabili o biodegradabili, come quelli derivati da fonti naturali, sono preferiti poiché riducono significativamente l'impronta di carbonio rispetto ai materiali convenzionali.

### 2.1.1.1 L'amido

L'amido è un polisaccaride complesso, composto da unità di glucosio legate tra loro, ed è uno dei principali carboidrati di riserva delle piante. Tale polisaccaride è costituito principalmente da due polimeri: amilosio e amilopectina, che si differenziano per la loro struttura e disposizione delle unità di glucosio[178], come schematizzato in figura (fig.2.1).

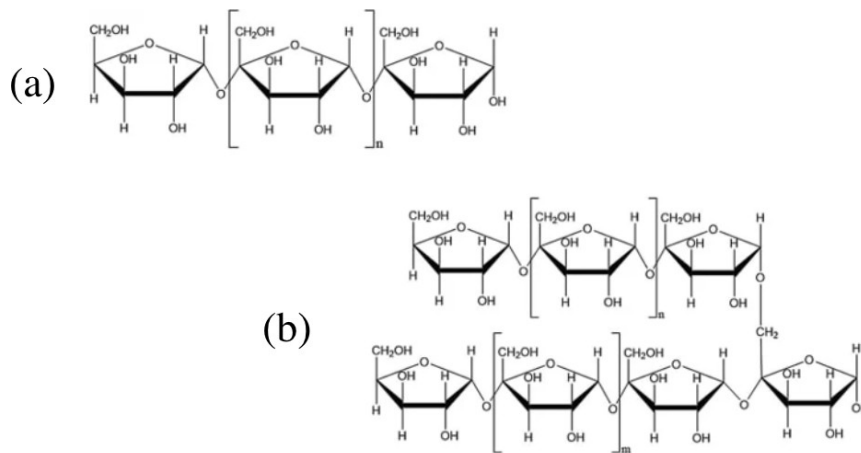


Fig.2.1: Struttura dell'amilosio (a) e dell'amilopectina (b)

In particolare, l'amilosio è un polimero lineare, formato da lunghe catene di glucosio unite da legami glicosidici alfa(1→4). Ha una struttura elicoidale ed è poco ramificato, rendendolo meno solubile in acqua rispetto all'amilopectina. Il contenuto di amilosio varia a seconda della fonte vegetale, ma generalmente costituisce il 20-30% dell'amido. L'amilopectina è, al contrario, un polimero molto ramificato, in cui le catene di glucosio sono legate da legami alfa(1→4) per le catene lineari e alfa(1→6) per i punti di ramificazione. A causa della sua struttura altamente ramificata, l'amilopectina è molto più solubile in acqua ed è più facile da degradare enzimaticamente. Costituisce, in generale, circa il 70-80% dell'amido.

**Solubilità:** L'amido non è solubile in acqua fredda, ma quando viene riscaldato in acqua, subisce un processo chiamato gelatinizzazione. Durante questo processo, le molecole di amilosio e amilopectina si separano e si disperdono nell'acqua, formando una soluzione viscosa.

**Viscosità:** Una delle caratteristiche più importanti dell'amido è, infatti, la sua capacità di formare gel. Quando viene riscaldato in presenza di acqua, le catene di amido si idratano, si gonfiano e si rompono, aumentando la viscosità della soluzione. La viscosità è influenzata dal rapporto tra amilosio e amilopectina, così come dalla temperatura e dalla concentrazione di amido. Gli amidi ricchi di amilosio tendono a formare gel più rigidi, mentre quelli ricchi di amilopectina producono soluzioni più viscosi e meno gelificanti. Dopo il processo di gelatinizzazione, quando la soluzione di amido viene raffreddata o lasciata riposare, le catene di amilosio tendono a riassociarsi, formando strutture cristalline. Questo fenomeno è noto come retrogradazione. La retrogradazione può causare problemi come la separazione di acqua (sinèresi) nei prodotti alimentari, ma negli imballaggi può contribuire alla rigidità e alla resistenza del materiale.

**Biodegradabilità:** Essendo un polimero naturale, l'amido è completamente biodegradabile. Tale caratteristica è fondamentale nel settore degli imballaggi, in quanto consente di ridurre notevolmente l'impatto ambientale rispetto ai materiali plastici tradizionali.

**Filmogenicità:** L'amido ha la capacità di formare film sottili, trasparenti e flessibili. Questa proprietà è sfruttata nell'industria degli imballaggi alimentari per creare rivestimenti o pellicole biodegradabili. Tuttavia, gli amidi naturali tendono ad essere fragili e sensibili all'umidità, quindi spesso vengono modificati chimicamente o combinati con altri materiali per migliorarne le prestazioni.

**Comportamento termico:** L'amido, inoltre, ha un punto di fusione relativamente basso e inizia a degradarsi a temperature superiori ai 250°C. Questa sensibilità al calore ne limita l'uso in alcune applicazioni industriali ad alte temperature, ma può essere modificato per aumentarne la resistenza termica.

**Assorbimento di umidità:** L'amido è igroscopico, il che significa che può assorbire l'umidità

dall'ambiente. Questa proprietà può influenzare le sue prestazioni come materiale di imballaggio, poiché l'umidità può modificare la sua struttura fisica e meccanica. Gli imballaggi a base di amido devono essere trattati o combinati con materiali che ne riducono la sensibilità all'umidità per garantire una protezione efficace degli alimenti. Questi film hanno lo svantaggio della sensibilità all'umidità; per ridurre questi svantaggi, l'amido è stato miscelato con altri polimeri sintetici o biodegradabili come il PLA, o il chitosano.

Nonostante le caratteristiche invidiabili che rendono l'amido un materiale versatile e sostenibile, questo polimero presenta dunque alcune limitazioni. La sensibilità all'acqua o la scarsa resistenza meccanica richiede spesso una modifica chimica o l'aggiunta di altri polimeri che ne migliorano la resistenza all'umidità e ne aumentano la flessibilità.

### 2.1.1.2 Il Chitosano

Il chitosano è un biopolimero sintetizzato dalla deacetilazione della chitina (poli( $\beta$ -(1  $\rightarrow$  4)-N-acetil- D -glucosamina)), presente principalmente nei gusci di artropodi come granchi e gamberi. La chitina fu identificata per la prima volta nel 1811 dal chimico francese Henri Braconnot. Tuttavia, solo nel 1894 il chimico giapponese Dr. K. A. Nakae scoprì che la chitina poteva essere deacetilata, dando origine al chitosano, un polimero con proprietà distintive [179]. Il chitosano è uno dei polisaccaridi più abbondanti in natura[180]. Tale biopolimero ha attirato l'attenzione per le sue proprietà non tossiche, antimicrobiche e antimicotiche [181]. Per questo motivo, il chitosano è considerato un materiale perfetto per lo sviluppo di pellicole per uso alimentare grazie alla sua solubilità in acidi diluiti, alla sua capacità di formare film ed al suo potere chelante nei confronti di metalli pesanti.

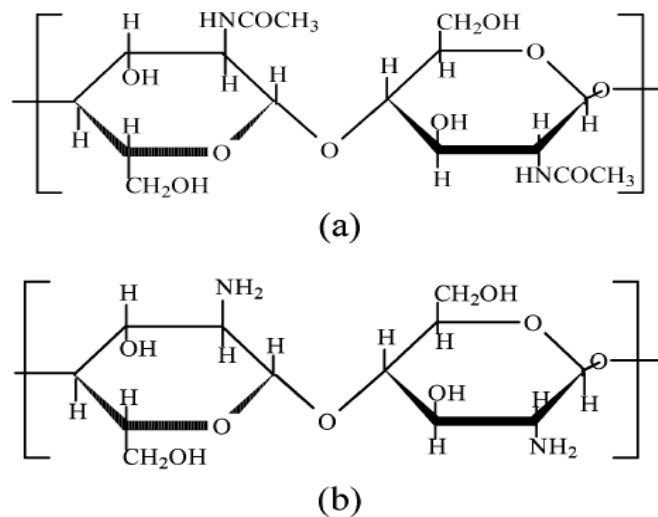


Fig.2.2: Struttura della chitina (a) e del chitosano (b).

Il chitosano è insolubile in acqua, ma si dissolve facilmente in soluzioni acide diluite. A pH inferiori a 6.5, il polimero assume una carica positiva significativa, permettendogli di interagire con molecole o superfici cariche negativamente attraverso legami ionici[182]. A pH neutro, invece, la sua solubilità

è compromessa a causa della presenza di numerosi gruppi amminici, rendendolo solubile solo in ambienti acidi, limitandone così le applicazioni. Per ovviare a questo problema, numerosi studi si sono concentrati sulla funzionalizzazione del chitosano, con l'obiettivo di migliorarne le proprietà [183]. Il chitosano può formare film sottili e trasparenti e produrre soluzioni viscosi, rendendolo utile come additivo per migliorare la consistenza dei prodotti alimentari o come materiale per rivestimenti. Presenta caratteristiche che ne rendono possibile e vantaggioso l'impiego per la produzione di packaging [184]. Importanti le capacità antimicrobiche di questa macromolecola che ha proprietà cationiche quindi di interazione elettrica con numerosi composti. La presenza di cariche, infatti offre l'opportunità di incorporare e rilasciare sostanze attive che possono migliorare la conservazione degli alimenti. Inoltre, il chitosano assorbe ioni metallici, dunque nel confezionamento alimentare rallenta i fenomeni di ossidazione. Le innovazioni più recenti includono i film a base di chitosano nell'utilizzo del packaging alimentare per le loro proprietà di barriera contro umidità e ossigeno, che aiutano a prolungare la shelf life degli alimenti. I miglioramenti nelle tecniche di produzione hanno permesso di ottenere film più sottili e resistenti.

Il chitosano è stato valutato come materia prima per film intelligenti come la tabella 10 riassume. Le pellicole indicatrici di pH intelligenti vengono utilizzate per monitorare la freschezza dei prodotti alimentari. L'indicatore cambia colore quando cambia il pH del prodotto. In questo modo, i consumatori possono vedere immediatamente se il cibo che stanno per mangiare è in buone condizioni. Le pellicole indicatrici di pH intelligenti a base di chitosano sono state ampiamente studiate negli ultimi anni. Sono stati condotti numerosi studi sui prodotti ittici. Ad esempio, è stato studiato l'effetto dell'aggiunta di alizarina alla pellicola di chitosano nei pesci. È stato osservato che il colore della pellicola cambiava vividamente da leggermente giallo a viola a seguito di una variazione del pH nell'intervallo 4-10 [185].

Per quanto riguarda i prodotti a base di carne, sono stati sviluppati campioni di estratto di chitosano/riso nero e viola, dai quali è possibile determinare la variazione del pH nei campioni di

carne di maiale studiati [186]. I risultati hanno indicato che gli estratti di chitosano-riso viola sono più adatti per controllare il deterioramento della carne di maiale rispetto all'estratto di chitosano-riso nero, a causa del moderato contenuto di antocianine [187]. Il chitosano, il polivinilalcol e l'antocianina estratti dal cavolo rosso sono stati fusi per fungere da involucro per le fette di pancetta di maiale. Tali studi hanno dimostrato che il chitosano è considerato un materiale perfetto per lo sviluppo di pellicole per uso alimentare.

### **2.1.1.3 Caratterizzazione granulometrica dei biopolimeri: come la dimensione delle particelle influisce su alcune proprietà**

L'analisi granulometrica è una tecnica utilizzata per determinare la distribuzione delle dimensioni dei granuli (o particelle) in un materiale granulare. Questa analisi è fondamentale perché le proprietà fisiche di un materiale granulare (ad esempio la permeabilità o la stabilità) dipendono molto dalla sua distribuzione granulometrica.

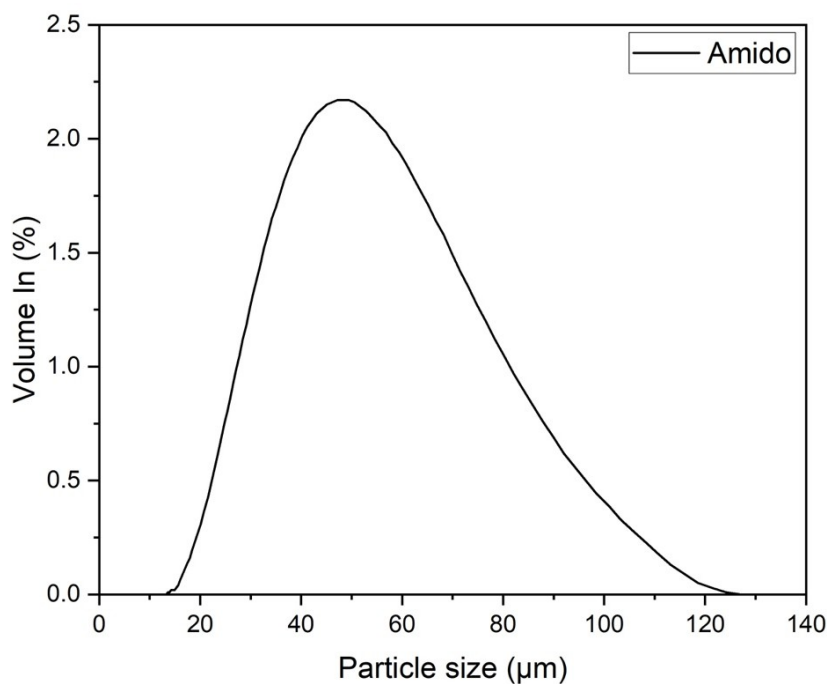
L'analisi granulometrica dell'amido di patata, in particolare, è una procedura che permette di determinare la distribuzione delle dimensioni dei granuli di amido estratti dalle patate. I granuli di amido di patata sono generalmente più grandi rispetto a quelli di altri tipi di amido, come quello di mais o di riso, e presentano alcune caratteristiche peculiari che li rendono interessanti per diverse applicazioni industriali. Inoltre, la dimensione del granulo dice molto sulle proprietà del biopolimero. Da un punto di vista reologico, per esempio, le dimensioni e la distribuzione dei granuli influenzano il comportamento dell'amido durante la miscelazione e la cottura. Granuli più grandi tendono a gelatinizzare più velocemente, influenzando la viscosità e la consistenza finale dei prodotti. Soprattutto nel settore alimentare, conoscere la distribuzione granulometrica permette di ottimizzare i parametri di lavorazione (temperatura, tempo, umidità) per ottenere i migliori risultati nella produzione di gel, film o addensanti. Inoltre, i granuli di amido più grandi hanno una diversa risposta alla gelatinizzazione rispetto a quelli più piccoli. La distribuzione granulometrica permette di prevedere come l'amido si comporterà durante il riscaldamento e come influirà sulle proprietà sensoriali del prodotto.

Anche l'analisi granulometrica del chitosano è cruciale, in quanto la dimensione delle particelle di chitosano influenza le sue proprietà fisiche, chimiche e funzionali. La dimensione di questo particolare polimero, infatti, influisce sulla sua solubilità. Particelle più piccole tendono a dissolversi più facilmente in soluzioni acide, mentre particelle più grandi possono richiedere tempi di

dissoluzione più lunghi e influenzare la viscosità della soluzione. Inoltre, particelle più fini possono facilitare la formazione di film uniformi e con migliori proprietà meccaniche.

L'analisi granulometrica dei biopolimeri è stata effettuata utilizzando un diffrattometro laser Mastersize2000 (Malvern, Regno Unito) per determinare il diametro medio della superficie rispetto al volume. Le prove sono state condotte mediante dispersione a secco utilizzando Scirocco 2000, ad una pressione di 1,9 bar e una velocità di alimentazione del 50%.

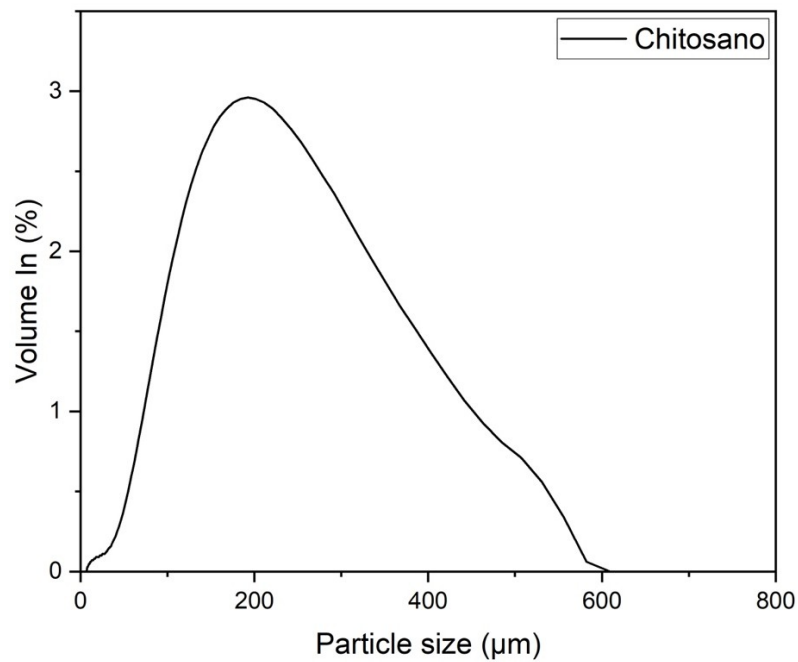
Di seguito vengono riportati i diagrammi granulometrici di entrambi i biopolimeri in esame.



*Fig.2.3: Caratterizzazione granulometrica del campione di amido*

Dal grafico si evince che la maggior parte delle particelle ha dimensioni comprese tra circa 10 e 100 µm, con un picco volumetrico che si colloca intorno ai 40-50 µm. Questo suggerisce che il campione è principalmente composto da particelle di dimensioni medie. La curva di distribuzione cumulativa indica che circa il 90% delle particelle si trova sotto la soglia dei 100 µm, mentre una piccola

percentuale presenta dimensioni superiori. L'andamento del grafico mostra una distribuzione granulometrica relativamente uniforme, caratterizzata da particelle di dimensioni omogenee, il che contribuisce a una buona uniformità del campione. Queste informazioni sono particolarmente importanti per valutare il comportamento del materiale durante i processi di lavorazione e utilizzo, poiché la dimensione delle particelle può influenzare aspetti quali la reattività chimica, la solubilità e le proprietà meccaniche.



*Fig.2.4: Caratterizzazione granulometrica del campione di chitosano*

Il chitosano presenta, come mostrato nel grafico, una distribuzione granulometrica che varia da particelle di circa 1 µm fino a circa 600 µm. La curva di distribuzione del volume percentuale

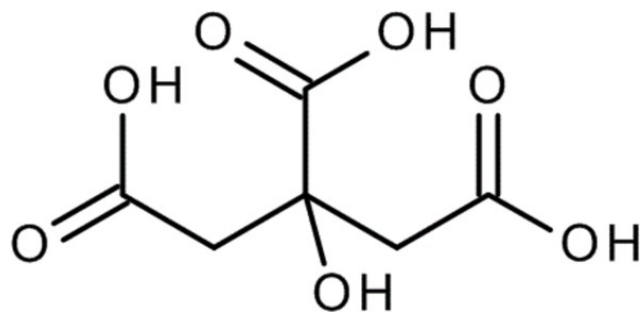
evidenzia un picco significativo attorno ai 100  $\mu\text{m}$ , suggerendo che la maggior parte delle particelle si concentra su questa dimensione.

Questi valori indicano che il campione contiene una vasta gamma di dimensioni, includendo sia particelle piccole che grandi. Tale distribuzione granulometrica non uniforme può influenzare vari aspetti delle prestazioni del chitosano, in particolare la sua capacità di formare film omogenei e trasparenti, nonché la sua reattività e le proprietà meccaniche e di barriera. Sebbene il chitosano possa risultare adatto per applicazioni che richiedono una resistenza meccanica moderata e protezione antimicrobica, potrebbe non essere ideale per contesti in cui sono richiesti elevati livelli di trasparenza o un'efficace barriera contro gas e umidità.

### **2.1.2 Il Ruolo Cruciale dei Solventi Green nella produzione di film polimerici**

Un aspetto fondamentale nella progettazione di bio-imballaggi alimentari è anche la scelta dei processi produttivi, tra cui l'utilizzo di solventi. Tradizionalmente, molti materiali per l'imballaggio richiedono l'impiego di solventi chimici durante la produzione e il trattamento, i quali possono avere un impatto ambientale significativo; inoltre tali solventi possono entrare in contatto con gli alimenti, rappresentando un potenziale rischio. Se non adeguatamente controllati, questi solventi possono migrare nel cibo, contaminandolo e compromettendone la sicurezza. L'introduzione di solventi green, ossia solventi ecocompatibili, è diventata quindi una priorità.

I solventi green si distinguono dai loro equivalenti tradizionali per la loro biodegradabilità, bassa tossicità e origine da fonti rinnovabili. Essi possono essere ricavati da risorse naturali come piante o scarti agricoli, e non rilasciano nell'ambiente sostanze nocive o persistenti. Il loro utilizzo nei processi di produzione dei bio-imballaggi consente di minimizzare l'inquinamento dell'aria e delle acque, oltre a ridurre i rischi per la salute dei lavoratori esposti e dei consumatori. L'importanza dei solventi green si estende anche alla fase finale del ciclo di vita dell'imballaggio. I residui di solventi chimici presenti negli imballaggi possono compromettere la compostabilità e la biodegradabilità del prodotto finito. Al contrario, l'uso di solventi verdi garantisce che l'intero processo, dall'estrazione delle materie prime alla degradazione finale dell'imballaggio, sia il più ecocompatibile possibile. Questo significa che un bio-imballaggio prodotto con solventi green non solo si degrada naturalmente, ma lo fa senza rilasciare sostanze chimiche dannose nel suolo o nelle acque. A questo proposito è stato utilizzato, in una delle dispersioni per la realizzazione del film polimerico, l'acido citrico (fig.2.5); quest'ultimo è un ottimo esempio di additivo green. Derivato da fonti naturali come agrumi, è biodegradabile, non tossico e sicuro per l'ambiente. Grazie alle sue proprietà acidificanti e chelanti, l'acido citrico può sostituire i solventi chimici tradizionali in alcune fasi della produzione, contribuendo a ridurre il rischio di contaminazione degli alimenti e l'impatto ambientale.



*Fig.2.5: Formula di struttura dell'acido citrico*

## 2.2 Preparazione dei film polimerici singoli

Di seguito vengono descritti i diversi passaggi necessari alla realizzazione dei film polimerici, includendo le fasi di preparazione delle dispersioni e le metodologie applicate. Preparare una dispersione polimerica richiede l'utilizzo di una serie di materiali e strumenti di laboratorio. Per garantire la precisione nella preparazione della dispersione, è stata utilizzata una *bilancia analitica* (NavigatorXL, Ohaus, Europe); tale strumento è stato necessario in quanto ha permesso di pesare con accuratezza gli ingredienti. Durante la preparazione della soluzione, sono stati utilizzati diversi *becker*, di dimensione differente, per contenere i vari componenti ed un piccolo magnete. Per riscaldare e mescolare la soluzione in modo efficace, è stata impiegata una *piastra riscaldante* (Heating Magnetic Stirrers, Velp Scientifica, Europe). La piastra riscaldante consente di mantenere una temperatura costante e controllata, che è essenziale per garantire che le sostanze si dissolvano correttamente e in modo uniforme. La temperatura può essere regolata con precisione, adattandola alle esigenze specifiche della preparazione. Quando abbinata ad un *agitatore magnetico*, la piastra riscaldante non solo riscalda la soluzione ma ne facilita anche la miscelazione uniforme. L'agitazione magnetica previene la formazione di grumi e assicura che tutti i componenti siano ben distribuiti nella soluzione.

Infine, è stato fatto uso di un termometro digitale con sonda di penetrazione (*POCKET-DIGITEMP 30.1018*) che ha permesso un monitoraggio preciso e continuo della temperatura della soluzione durante il riscaldamento. Questo tipo di termometro, dotato di una sonda che può essere immersa direttamente nella soluzione, offre letture accurate e rapide della temperatura, essenziali per garantire che il processo di dissoluzione avvenga alle condizioni ottimali.

La tabella seguente (tab. 2.6) raccoglie solo una parte dei vari test eseguiti, che però sono stati considerati per le successive analisi, assegnando a ciascuno una lettera identificativa per semplificare il riferimento ai test nei capitoli successivi.

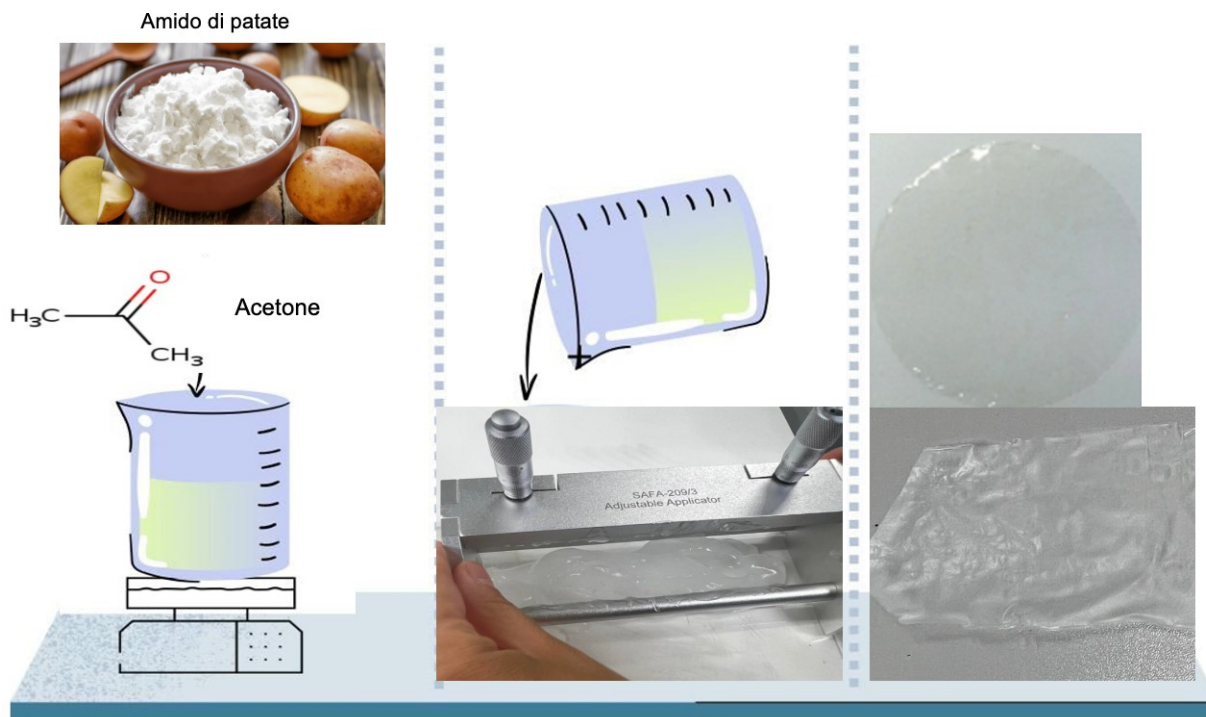
*Tab.2.6: Test sperimentali*

S-A	AMIDO	Amido + Acetone
S-W		Amido + Acqua
C-A1	CHITOSANO	Chitosano + Acido Acetico (1)
C-A2		Chitosano + Acido Acetico (2)
C-A3		Chitosano + Acido Acetico (3)
C-C		Chitosano + Acido Citrico
BI	BILAYER	(S-A)+(C-A1)

**N.B.** Il campione BI è il risultato di uno studio di ottimizzazione sperimentale, discusso in dettaglio nel sesto capitolo.

### **2.2.1 Preparazione del film a base di amido**

Sono stati necessari numerosi test per individuare la dispersione ideale a base di amido di patate. Inizialmente sono state preparate diverse dispersioni variando più volte i parametri di tempo e temperatura per identificare la combinazione ottimale necessaria al successo della dispersione. Dopo aver testato diverse tecniche di preparazione e variati più volte i parametri operativi, si è giunti alla formula desiderata. L'amido di patate è stato disciolto in una soluzione acquosa di acetone (10% v/v) ad 80°C con vigorosa agitazione (500 rpm) per 45 min per ottenere una dispersione omogenea di amido di patate (5% w/v). Come plastificante è stato aggiunto il glicerolo (3% w/v) e successivamente il becker è stato sigillato con della pellicola trasparente e chiuso con il tappo del becker stesso. La temperatura è stata costantemente monitorata mediante termometro digitale TFA Dostmann. Al termine del periodo stabilito, si è ottenuta una dispersione omogenea e gelatinizzata. La dispersione ottenuta (S-A) è stata successivamente stesa su una lastra di vetro, mediante l'uso di un coltello SAFA-209/3 tarato per uno spessore di 3 mm e lasciata asciugare sotto cappa per 24 ore, a temperatura ambiente al fine di ottenere il film a base di amido.



*Fig.2.6: Schema sintetico per la preparazione dei film di amido*

La seconda procedura (S-W) è stata eseguita per realizzare un film utilizzando esclusivamente l'acqua come unico solvente della dispersione. In tal caso l'amido di patate è stato disciolto in una soluzione acquosa ad 80°C con vigorosa agitazione (500 rpm) per 45 min per ottenere una dispersione omogenea di amido di patate (10% w/v). Le condizioni operative di tempo e temperatura ed il successivo metodo di stesura è rimasto tal quale al precedente. Di seguito viene riportata una tabella riassuntiva dei due test condotti (tab.2.7).

Tab.2.7: Preparazione delle dispersioni a base di amido di patata.

		<b>S-A</b>	<b>S-W</b>
<i>Dispersion Components</i>	Potato starch (%w/v)	5	5
	Acetone (% v/v)	10	-
	Distilled water	Completion at 100	Completion at 100
<i>Operating conditions</i>	<i>Mixing speed (rpm)</i>	500	500
	<i>Temperature (°C)</i>	80	80
	<i>Mixing time (min)</i>	45	45

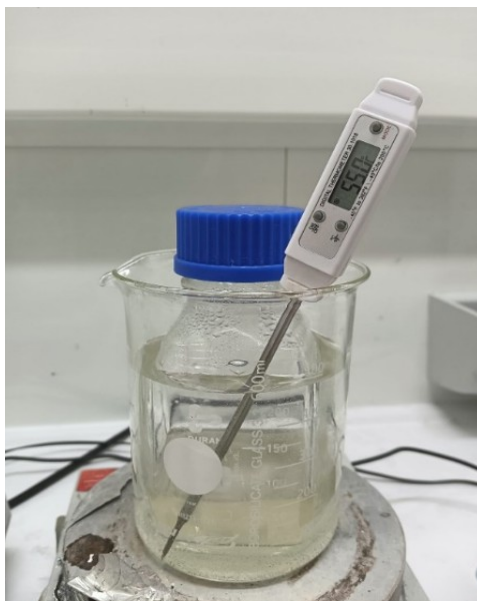
### 2.2.2 Preparazione del film a base di chitosano

Anche in questo caso sono stati necessari numerosi test per individuare la soluzione ideale. Questi esperimenti hanno permesso di ottimizzare le condizioni di preparazione e di determinare le proporzioni e le procedure ottimali, assicurando così la qualità e l'efficacia della soluzione finale. In particolare è stato identificato inizialmente un primo test (C-A1); in un secondo momento sono stati identificati due ulteriori test (C-A2 e C-A3). In particolare:

**C-A1:** Il chitosano è stato sciolto in una soluzione acquosa di acido acetico (1% v/v) a 20 °C con agitazione continua (250 rpm) per 15 ore per ottenere una soluzione omogenea di chitosano (1% w/v). Come plastificante è stato aggiunto glicerolo (0,6% w/v) alla soluzione e agitato a 50 °C per 1,5 ore (200 rpm). Infine, è stato utilizzato un omogeneizzatore ad alta velocità per omogeneizzare la miscela a 600 rpm per 25 minuti fino a quando non è stata uniformemente dispersa. Quindi, è stata messa sotto vuoto per 60 minuti ed è stato utilizzato il metodo per casting. Successivamente la dispersione ottenuta è stata trasferita in piastre Petri ed il solvente acquoso è stato lasciato evaporare per 48 ore a temperatura ambiente.

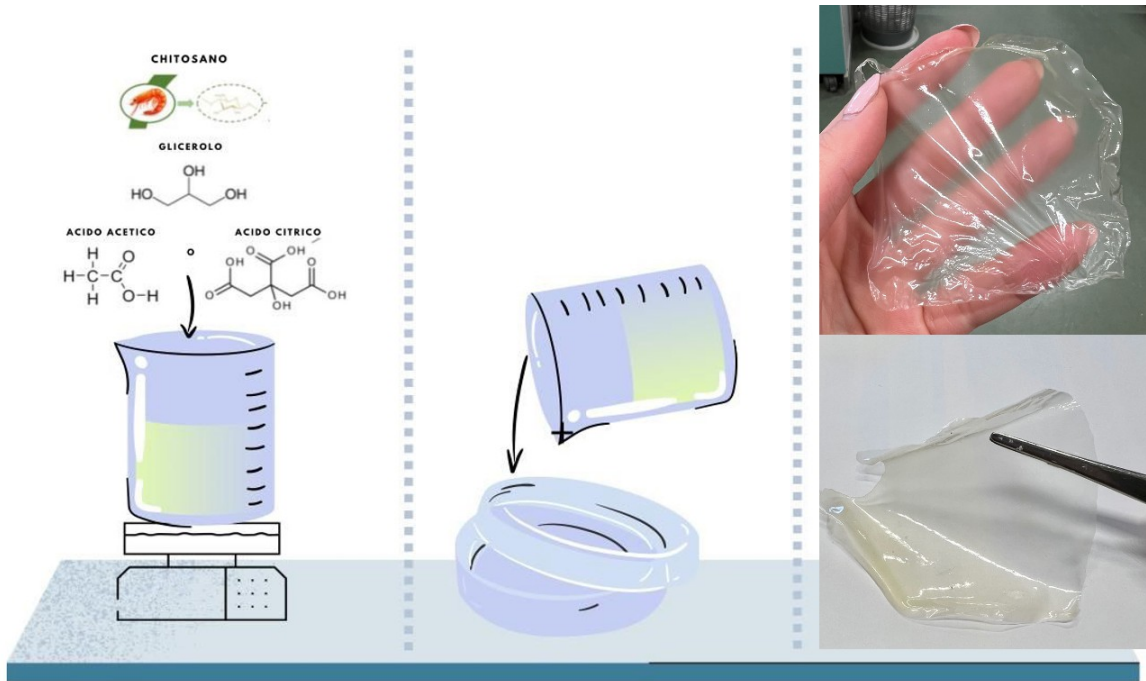
**C-A2:** Questa dispersione è composta dal 2 % w/v di chitosano, in una soluzione acquosa acida con l'1% v/v di acido acetico puro ed infine 1% v/v di glicerolo per una soluzione totale di 100 ml. La dissoluzione del chitosano è stata condotta per 2 ore a temperatura tra i 50-60°C, con una velocità di agitazione di 200 rpm.

**C-A3:** Alle stesse condizioni operative del campione C-A2, è stato condotto il test C-A3, modificando le quantità di componenti utilizzati, dimezzando la quantità di biopolimero e raddoppiando quella di acido acetico. Il tempo di attesa, per entrambi i test, è di 150 minuti fino a quando il chitosano è completamente disciolto. Passato il tempo è stato aggiunto il glicerolo e lasciato in agitazione all'incirca per 30 minuti.



Il chitosano, biopolimero naturale, tende a dissolversi difficilmente in acqua. Tuttavia, in una soluzione leggermente acida, come quella contenente acido acetico, la sua solubilità aumenta. La temperatura gioca un ruolo cruciale: temperature superiori all'intervallo scelto ( $>60^{\circ}\text{C}$ ) potrebbero accelerare ulteriormente la dissoluzione, ma comportano il rischio di danneggiare il chitosano, alterandone le proprietà chimiche e funzionali. Al contrario, temperature troppo basse ( $<20^{\circ}\text{C}$ ) rallenterebbero il processo di dissoluzione, impedendo una solubilizzazione completa. Pertanto, si è scelto un compromesso termico che fornisce il calore necessario per facilitare la dissoluzione senza compromettere la qualità del chitosano. La velocità di agitazione della soluzione è altrettanto importante. Un'agitazione adeguata aiuta a distribuire uniformemente le particelle di chitosano e a prevenire la formazione di grumi. È stata adottata una velocità di agitazione moderata, circa 200 rpm, che è sufficiente per mantenere il chitosano in movimento e favorirne la dissoluzione, senza generare turbolenze o schiume eccessive. Velocità di agitazione troppo elevate potrebbero introdurre aria nella soluzione, compromettendo la sua consistenza e stabilità. Con queste condizioni ottimali di temperatura e agitazione, si minimizza il rischio di formazione di grumi e bolle d'aria, migliorando la stabilità e la viscosità della soluzione finale. Queste scelte garantiscono una dissoluzione efficace del chitosano, mantenendo al contempo la qualità e la stabilità del prodotto.

Successivamente, le tre dispersioni sono state versate in piastre di Petri (D x H 100 mm x 20 mm) e lasciate asciugare sotto cappa per 24 ore, a temperatura ambiente, al fine di ottenere i film di chitosano.



*Fig.2.7: Schema sintetico per la preparazione dei film di chitosano*

In un secondo momento, C-A3 è stato ripetuto, sostituendo l'acido acetico con acido citrico (C-C), mantenendo tutte le altre condizioni invariate. Le condizioni dei 4 test svolti sono riportate nella tabella 2.8.

Tab.2.8: Condizioni di preparazione delle dispersioni a base di chitosano

		C-A1	C-A2	C-A3	C-C
Dispersion components	Chitosan (% w/v)	1	2	1	1
	Acetic acid (% v/v)	1	1	2	-
	Citric acid (% v/v)	-	-	-	2
	Distilled water (% v/v)	97	96	96	96
	Glycerol (%v/v)	1	1	1	1
Operating conditions	Mixing speed (rpm)	200	200	200	200
	Temperature (°C)	20 50	55	55	55
	Mixing time (h)	15 + 1,5	3	3	3

Tra i solventi/additivi sostenibili, l'acido citrico si è dimostrato una scelta promettente per la lavorazione dei biopolimeri. La solubilizzazione del chitosano in acido citrico consente di ottenere soluzioni omogenee, semplificando la preparazione di film e rivestimenti. Anche in questo caso, la soluzione è stata versata in una piastra di Petri (D x H 100 mm x 20 mm) e lasciata asciugare sotto cappa per 24 ore, a temperatura ambiente, al fine di ottenere il film di chitosano ed acido citrico.

### 2.3 Preparazione del bilayer

Il procedimento per la realizzazione del bilayer amido-chitosano consiste nell'applicazione di un secondo strato (layer) di chitosano su un film di amido già formato. Questo tipo di struttura è comunemente utilizzato in diverse applicazioni, come ad esempio membrane per applicazioni biomedicali o, come in tal caso, come rivestimento protettivo in ambito alimentare. Tale realizzazione è possibile grazie alle proprietà complementari di questi due materiali biocompatibili.

A seguito della formazione del film di amido (S-A), lasciato riposare in condizioni controllate, il cui tempo di essiccazione può variare da alcune ore ad un giorno, a seconda dello spessore del film e delle condizioni ambientali, si è passati all'applicazione del layer di chitosano sul film. Dunque, una volta che il film di amido è completamente asciutto, si procede applicando uno strato sottile di dispersione a base di chitosano (C-A1) sulla sua superficie. Questo è stato fatto mediante casting, versando una quantità precisa di soluzione di chitosano sul film di amido e distribuendola uniformemente con uno strumento piatto. Dopo l'applicazione del chitosano, il bilayer viene lasciato asciugare in condizioni controllate, a temperatura ambiente (25-30°C), fino a quando l'acqua ed il solvente presente nella dispersione di chitosano non evapora completamente. Il tempo di essiccazione dipende dallo spessore del layer di chitosano, ma in genere può durare da alcune ore ad un giorno. Durante il processo di essiccazione, il chitosano forma un film continuo e aderisce al film di amido sottostante, creando così una struttura bilayer stabile, come confermerà successivamente l'analisi tramite SEM. Una volta essiccato completamente, il bilayer amido-chitosano è stato rimosso delicatamente dalla superficie utilizzata per la sua formazione (se necessario) e conservato in condizioni di bassa umidità, per evitare che il film assorba umidità e comprometta le sue proprietà meccaniche.

## Considerazioni:

- *Adesione tra gli strati:* La buona adesione tra lo strato di amido ed il chitosano è garantita dalle proprietà chimiche complementari dei due materiali. L'amido, essendo idrofilo, e il chitosano, dotato di gruppi amminici, formano interazioni forti grazie alla loro affinità per l'acqua e all'interazione elettrostatica.
- *Proprietà finali del bilayer:* Il bilayer risultante combina le proprietà dell'amido, come la buona capacità filmogena e la biodegradabilità, con quelle del chitosano, tra cui l'attività antimicrobica e la resistenza meccanica. Questo rende il bilayer particolarmente utile in applicazioni che richiedono materiali ecocompatibili e funzionali.

Questo processo è ampiamente utilizzato nella produzione di materiali biocompositi, che trovano impiego nel packaging alimentare, nella produzione di pellicole commestibili, nella farmaceutica e in altre applicazioni industriali che richiedono materiali biodegradabili e sicuri per l'ambiente.

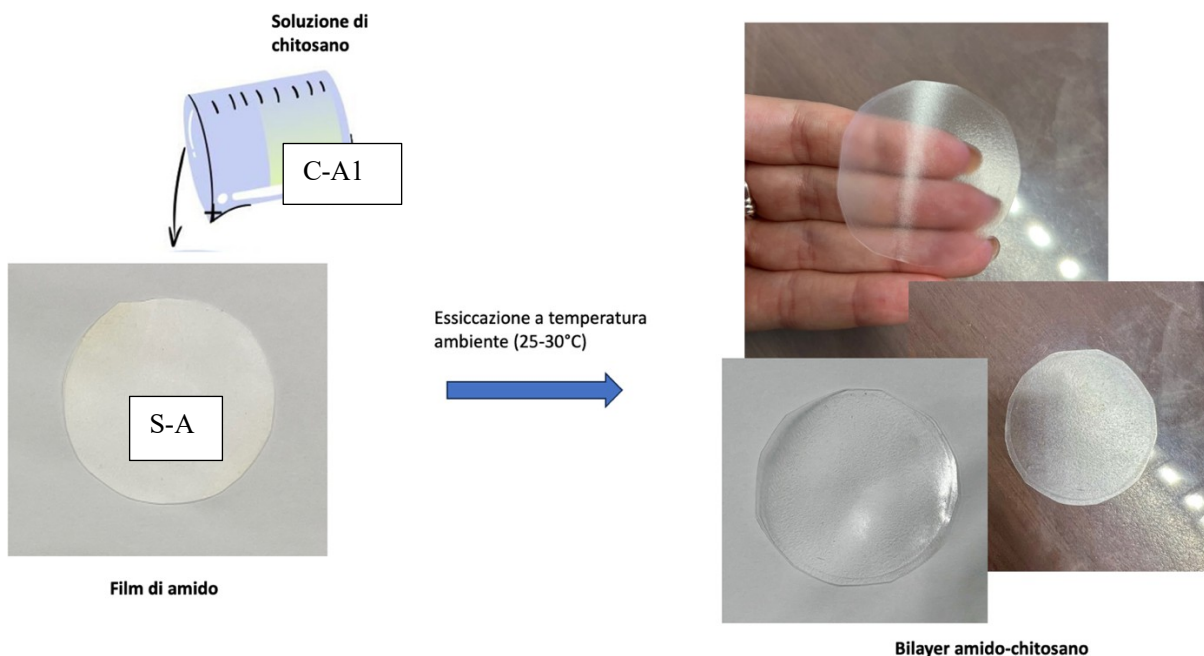


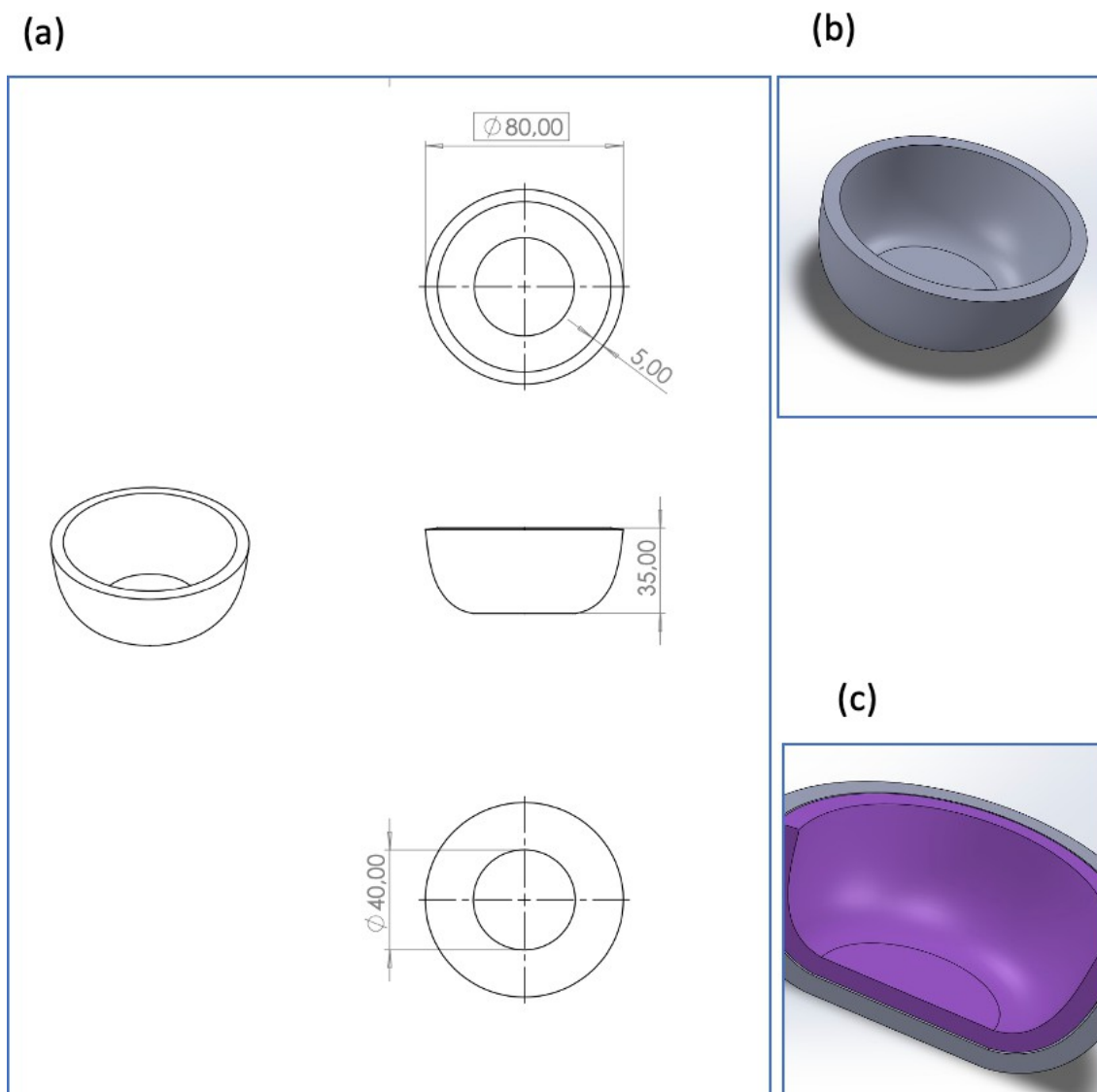
Fig.2.8: Schema sintetico per la preparazione del bilayer

## **2.4 Prototipo di imballaggio: esempio di design per muffin**

La stampa 3D ha avuto origine tra la fine degli anni '80 e l'inizio degli anni '90, ma ha recentemente conosciuto una rinascita grazie a progressi nella potenza di calcolo, alla scadenza dei brevetti e alla riduzione dei costi tecnologici. Questa tecnologia si suddivide in tre principali categorie, ognuna con metodi unici per creare oggetti solidi a partire da dati digitali.

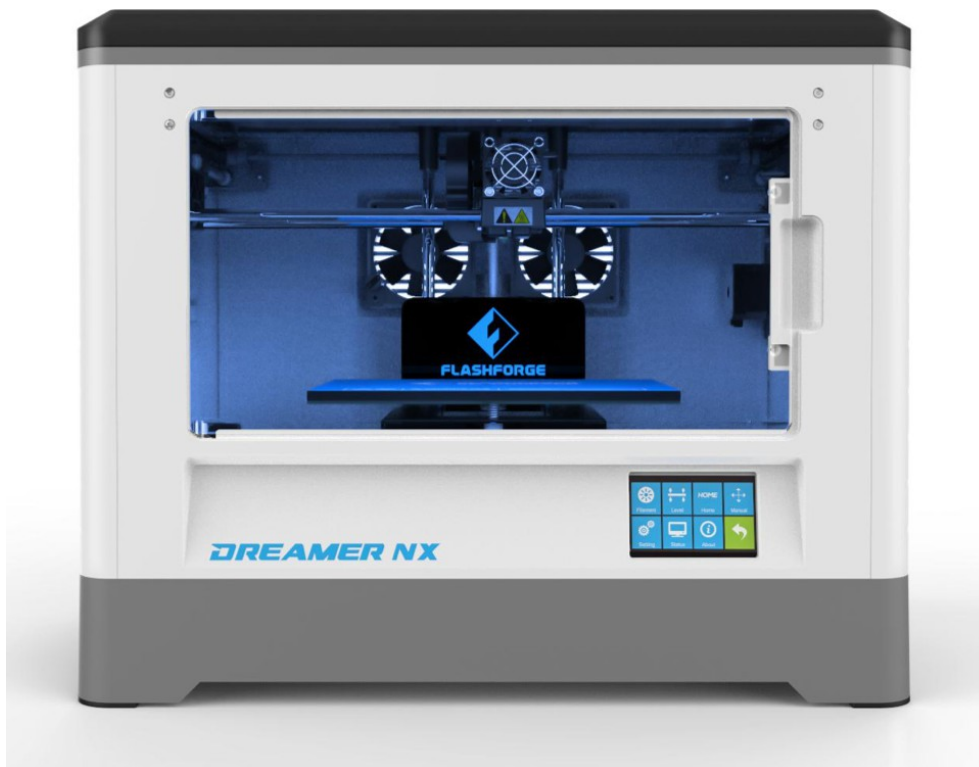
La prima forma, la stereolitografia (SLA), è stata sviluppata da Charles Hull nei primi anni '80. Questa tecnica utilizza un fotopolimero liquido che si polimerizza grazie a un laser, costruendo parti solide strato per strato. Hull ha successivamente fondato la società 3D Systems e creato il formato di file STL, fondamentale per la realizzazione fisica dei modelli digitali. Alla fine degli anni '80, S. Scott Crump ha sviluppato la modellazione a deposizione fusa (FDM), fondando la società Stratasys. In questo metodo, il materiale di stampa viene estruso attraverso un ugello riscaldato su una piattaforma di costruzione. Infine, la sinterizzazione laser selettiva (SLS) è stata ideata dal dott. Carl Deckard e dal dott. Joseph Beaman all'Università del Texas ad Austin nel 1987. SLS utilizza un laser per fondere o sinterizzare la polvere di plastica strato per strato. Dopo la realizzazione di uno strato, un rullo applica un nuovo strato di polvere, e il laser procede con la sinterizzazione del successivo. La polvere funge da supporto per le caratteristiche sporgenti e, una volta completata la costruzione, viene sollevata per rimuovere la polvere in eccesso, che può essere riutilizzata per future produzioni. [202]

Per realizzare un prototipo efficace del bilayer, è stato deciso di progettare un modellino proprio tramite una stampante 3D. Questo approccio consente di creare una base solida e dettagliata, che servirà a dare forma al bilayer in modo preciso e funzionale. Il disegno del modellino è stato sviluppato utilizzando il software SolidWorks (Dassault Systemes SolidWorks Corp., Waltham MA), noto per le sue capacità di progettazione e modellazione tridimensionale.



*Fig.2.9: Modellino creato tramite il software SolidWorks.*

Il modello, una volta disegnato, è stato stampato in 3D, tramite la stampante “Dreamer NX Flashforge Single Extruder” (fig.2.10). Esso è servito come base fondamentale per dare forma al bilayer, prendendo ispirazione dalla classica forma dello stampo per muffin che si trova in commercio. Questo approccio ha permesso di ottenere un design che non solo rispecchia l'estetica tradizionale, ma offre anche una perfetta adattabilità alle caratteristiche del bilayer, garantendo così funzionalità e protezione all'alimento contenuto in esso.

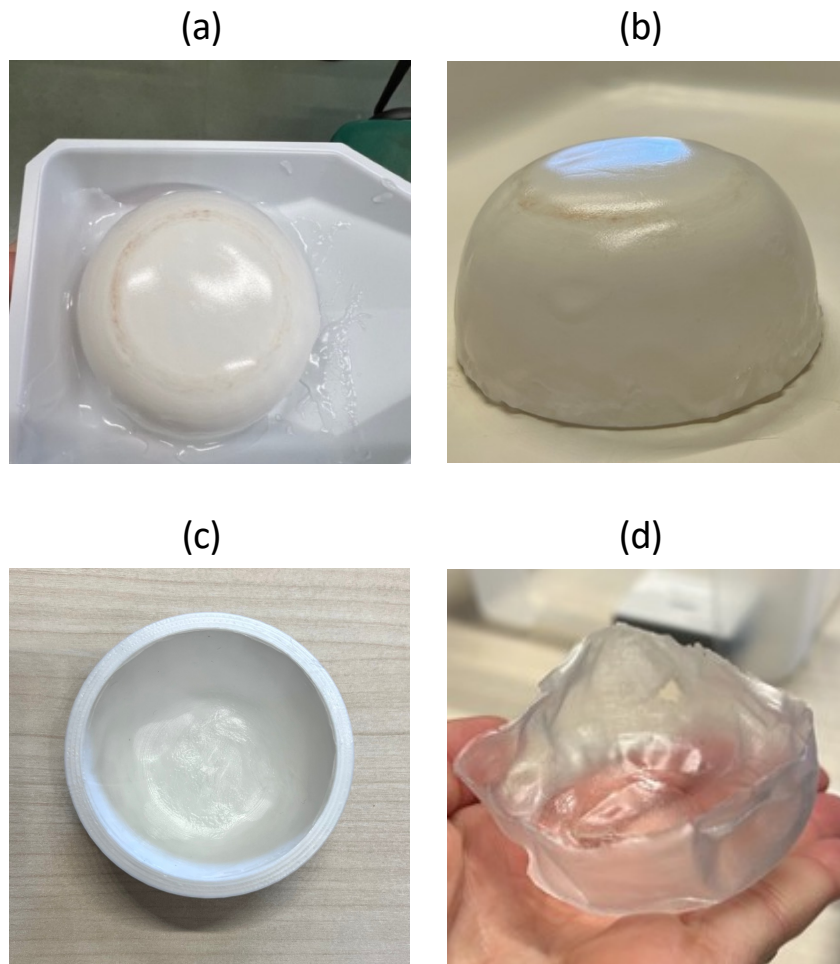


*Fig.2.10: Stampante 3D, Dreamer NX Flashforge Single Extruder [203]*

La stampa 3D è un processo che trasforma modelli tridimensionali in oggetti fisici tangibili. Questo metodo, noto anche come produzione additiva, consiste nell'aggiungere strati di materiale uno sopra l'altro fino a completare l'oggetto. Il metodo più comune di stampa 3D è la fabbricazione di filamenti fusi (FFF), utilizzato anche dalla Dreamer NX. Questo processo prevede il riscaldamento di un filamento di plastica, che viene quindi estruso su una superficie di stampa. Una volta estruso, il materiale si solidifica rapidamente al raffreddarsi, consentendo la costruzione dell'oggetto attraverso l'accumulo di più livelli di filamento.

Una volta stampato, il modello è stato utilizzato come base per dare forma al bilayer. È stata quindi colata la dispersione a base di amido sul modellino (S-A), lasciando asciugare fino alla completa evaporazione del solvente. Successivamente, si è proceduto con la colatura della dispersione a base

di chitosano (C-A1), seguendo la "ricetta" per la formazione del bilayer già descritta in precedenza. Così, il bilayer, modellato secondo la forma di uno stampo per muffin (fig.2.11), è stato pronto per essere analizzato.



*Fig.2.11: Bilayer, modellato secondo la forma di uno stampo per muffin*

## CAPITOLO 3

# Caratterizzazione delle dispersioni polimeriche

### Introduzione

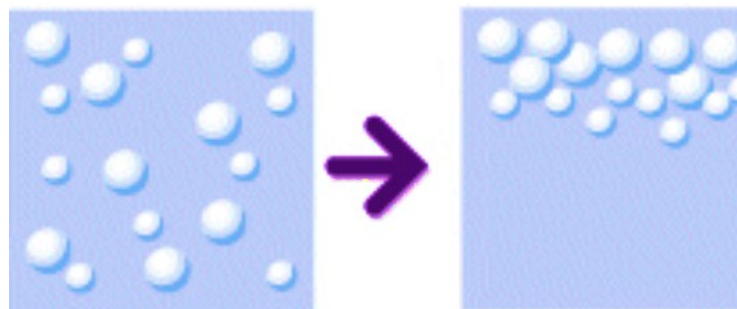
In questo capitolo verranno presentati i metodi di caratterizzazione effettuati sulle dispersioni polimeriche preparate, con particolare attenzione alla loro stabilità e alle proprietà reologiche. Saranno descritti i metodi utilizzati per analizzare le dispersioni, valutando le varie forme di instabilità come sedimentazione, flocculazione e coalescenza. Le tecniche applicate, tra cui l'uso del Turbiscan, consentiranno di ottenere una visione dettagliata delle dinamiche di stabilità e delle interazioni tra le particelle polimeriche all'interno delle dispersioni. Successivamente, il capitolo si focalizzerà su un'analisi approfondita dal punto di vista reologico.

### **3.1 Analisi della stabilità mediante il Turbiscan**

L'analisi di stabilità nelle dispersioni polimeriche serve a valutare quanto una dispersione polimerica rimane stabile nel tempo, ossia quanto le particelle polimeriche rimangono uniformemente distribuite nel mezzo senza aggregarsi, sedimentare o separarsi. La stabilità è una proprietà critica nelle dispersioni polimeriche perché influenza le prestazioni del materiale nei processi industriali e nel prodotto finale. Conoscere la stabilità di una dispersione aiuta a ottimizzare la sua formulazione, migliorando l'efficienza dei processi industriali come la realizzazione di imballaggi alimentari. Un sistema stabile garantisce una distribuzione uniforme delle particelle polimeriche, migliorando le proprietà funzionali del prodotto finale. Una dispersione stabile ha anche una maggiore durata di conservazione (shelf life) e mantiene costanti le sue proprietà fisiche e chimiche, evitando problemi come la formazione di grumi o cambiamenti di viscosità. Al contrario, in una dispersione polimerica instabile, le particelle tendono a separarsi dal mezzo, provocando fenomeni come la sedimentazione (le particelle più pesanti si depositano sul fondo) o la flocculazione (aggregazione di particelle). L'analisi di stabilità permette di identificare se e quando questi fenomeni possono verificarsi.

La stabilità delle dispersioni utilizzate è stata valutata attraverso il Turbiscan™ LAB, fornito dalla società “Formulaction”. Il Turbiscan è uno strumento avanzato per l'analisi della stabilità delle dispersioni che consente di rilevare e monitorare i diversi tipi di instabilità in modo non invasivo e in tempo reale. A differenza delle tecniche tradizionali, il Turbiscan può identificare fenomeni di instabilità come sedimentazione, flocculazione, crematura e coalescenza senza la necessità di diluire il campione o interrompere il processo di dispersione.

In particolare la **crematura** è un fenomeno comune di instabilità per emulsioni o sospensioni, quando la fase dispersa ha una densità inferiore alla fase continua. Può essere accoppiata con una coalescenza o una flocculazione e alla fine porterà a una separazione di fase (fig.3.1). Questo fenomeno influenzerà la frazione di volume delle particelle nel campione. Questa frazione di volume  $\Phi$  aumenterà nella parte superiore della cella e diminuirà nella parte inferiore.



*Fig.3.1: Fenomeno della crematura: le particelle o goccioline tendono a salire verso la superficie della dispersione.*

Questo fenomeno è facilmente rilevabile con il Turbiscan® poiché si può osservare che il flusso di retrodiffusione diminuisce nella parte inferiore del campione a causa di una diminuzione della concentrazione delle particelle in questa parte (strato chiarificato) e aumenta nella parte superiore del campione a causa di un aumento della concentrazione della fase dispersa (strato cremoso), come mostrato nella figura sottostante (fig.3.2).

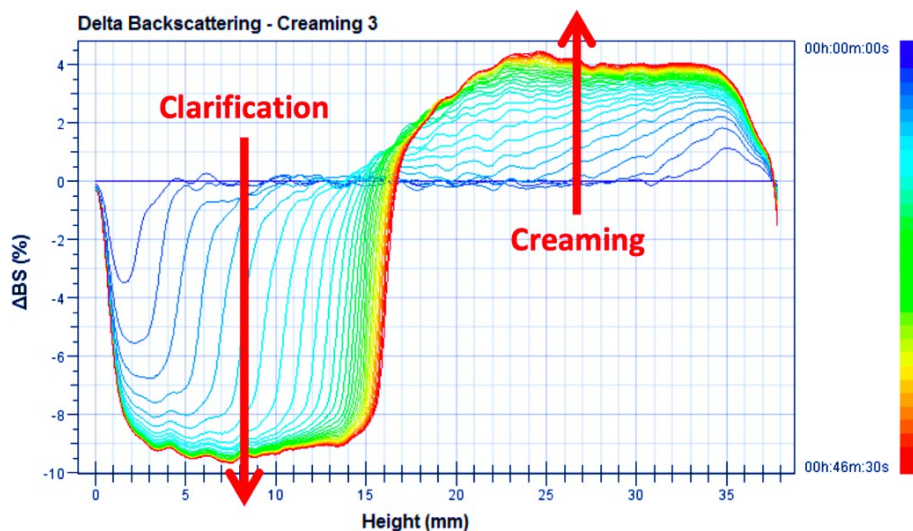


Fig.3.2: fenomeno della crematura visto attraverso il Turbiscan

La **sedimentazione** è un fenomeno simile al precedente, che si verifica quando la densità della fase dispersa è maggiore della densità della fase continua. Questo fenomeno influirà sulla frazione di volume delle particelle nel campione. Questa frazione di volume  $\Phi$  diminuirà nella parte superiore della cella e aumenterà nella parte inferiore (fig.3.3).

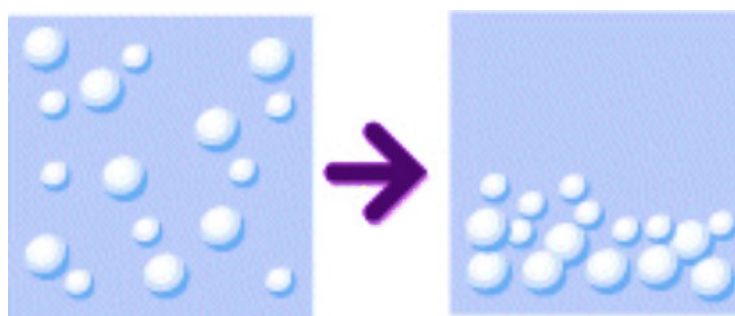


Fig.3.3: Fenomeno della sedimentazione: le particelle polimeriche più pesanti tendono a depositarsi sul fondo della dispersione a causa della gravità.

Questa volta è possibile vedere che la retrodiffusione aumenta nella parte inferiore del campione a causa di un aumento della concentrazione nella fase dispersa (sedimento) e diminuisce nella parte superiore del campione a causa di una diminuzione della concentrazione (strato chiarificato), come mostrato nella figura che segue (fig.3.4).

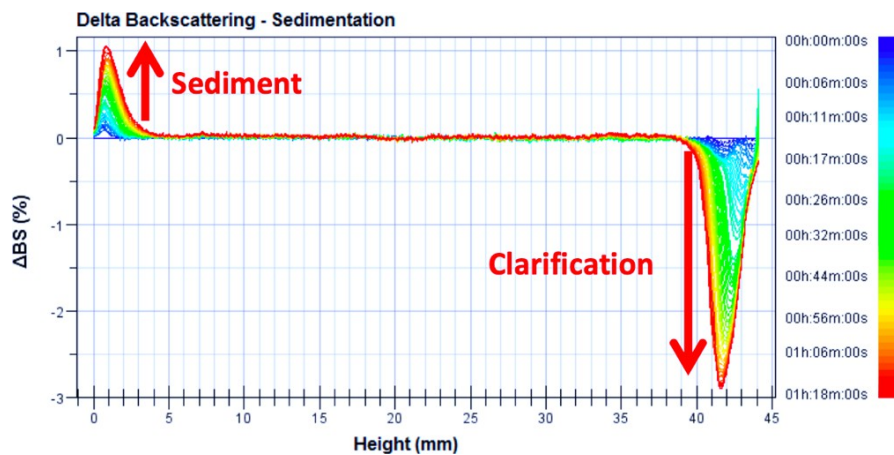
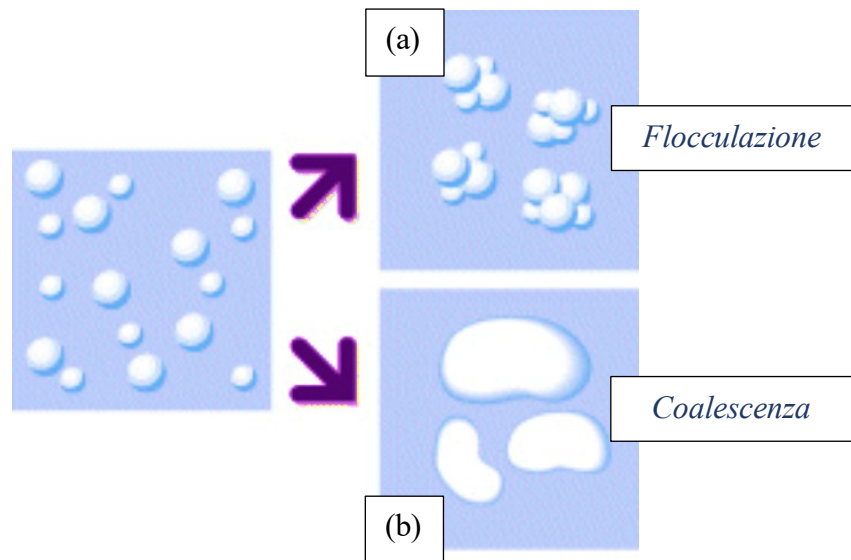


Fig.3.4: Fenomeno della sedimentazione visto attraverso il Turbiscan

I fenomeni di **coalescenza** e **flocculazione** sono molto diversi dal punto di vista fisico-chimico, ma entrambi comportano un aumento delle dimensioni delle particelle (fig.3.5). Pertanto, si comportano allo stesso modo per quanto riguarda il Turbiscan®.



*Fig.3.5: Nella flocculazione (a) le particelle si aggregano formando flocculi o cluster, che possono portare alla separazione delle fasi; nella coalescenza (b) le goccioline di polimero possono fondersi insieme, portando a una separazione delle fasi.*

Entrambi i fenomeni possono essere differenziati nel modo in cui la coalescenza è irreversibile e porta alla fusione delle interfacce, quindi alla creazione di una singola goccia. La flocculazione, d'altra parte, è solo un'aggregazione delle particelle. Può essere anche irreversibile e in questo caso è chiamata coagulazione. In alcuni casi la flocculazione può portare alla coalescenza. L'operatore vedrà che la retrodiffusione si evolve su tutta l'altezza del campione a causa dell'aumento globale delle dimensioni delle particelle, come mostrato nella figura sottostante (fig.3.6).

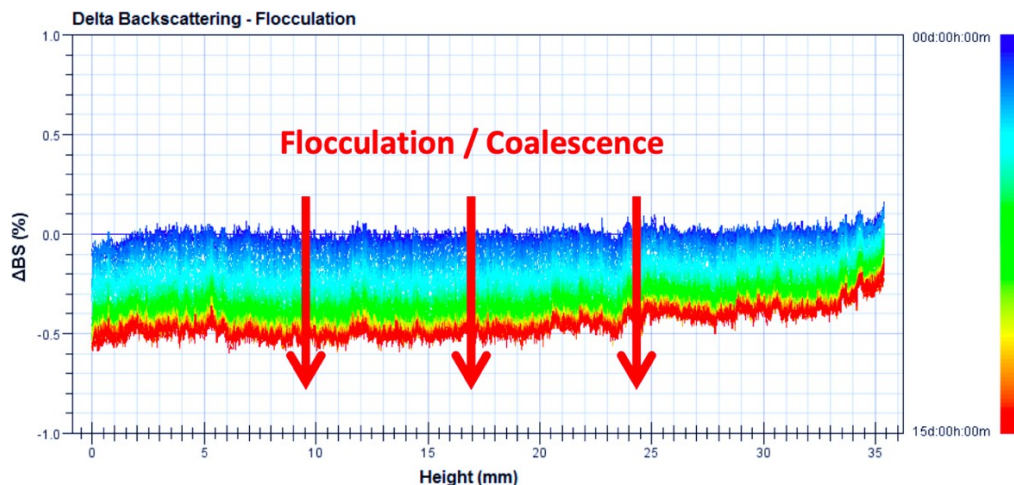


Fig.3.6: Fenomeni della flocculazione e della coalescenza visti attraverso il Turbiscan

Infine, è possibile, anzi, è altamente probabile che i campioni non subiscano solo un solo fenomeno di instabilità, ma diversi contemporaneamente. Il Turbiscan® consente una visualizzazione macroscopica della stabilità delle dispersioni concentrate, rendendo possibile discriminare varie destabilizzazioni (fig.3.7).

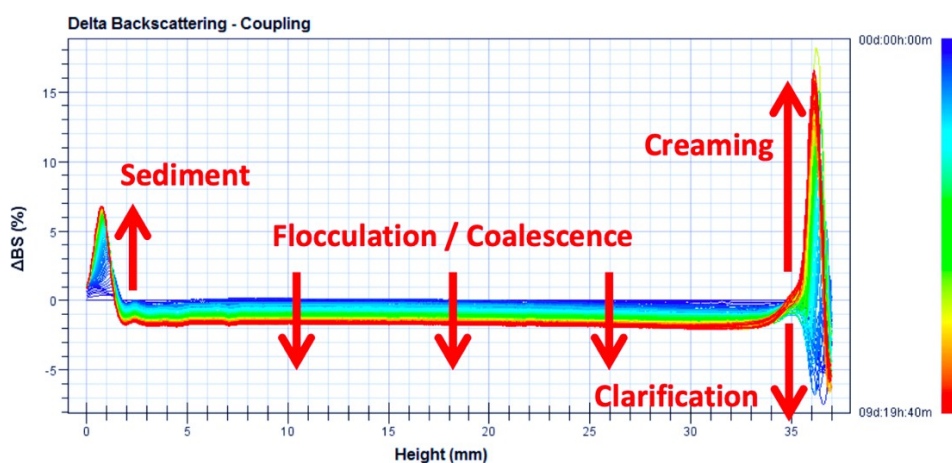


Fig.3.7: Diversi fenomeni di instabilità, visti contemporaneamente al Turbiscan

In questo caso è possibile osservare sul grafico simultaneamente che il livello di retrodiffusione diminuisce sulla lunghezza totale del campione a causa di un aumento della dimensione delle particelle, caratteristica di una coalescenza o di una flocculazione. Inoltre, c'è un aumento del segnale di retrodiffusione sul fondo della cella e un aumento nella parte superiore, entrambi fenomeni caratteristici di una sedimentazione (è possibile osservare la chiarificazione che è associata a questa sedimentazione sulla parte superiore), ed una crematura.

Le analisi svolte sui campioni sono state effettuate a 50°C e monitorate per 20 ore per un totale di 50 scansioni.

### 3.2 Analisi reologica delle dispersioni polimeriche: Principio di funzionamento del Reometro

La complessità dei biofilm conferisce loro proprietà e strutture uniche, ma pone anche sfide per lo studio delle loro proprietà meccaniche e viscoelastiche. La reologia è la scienza che studia le proprietà di flusso e di deformazione della materia. Il flusso è lo scorrimento di un materiale in cui gli elementi adiacenti che lo costituiscono si muovono in maniera relativa gli uni agli altri. Se questi elementi si muovono uno dietro l'altro o uno sull'altro, si parla, invece, di flusso di taglio (shear flow), come raffigurato nello schema sottostante (fig.3.8).

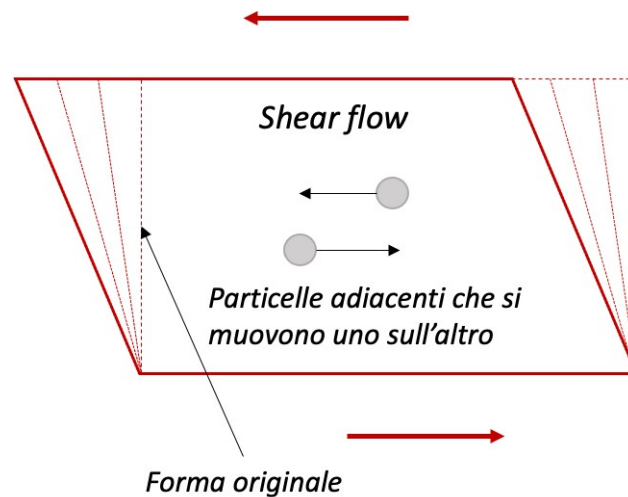


Fig.3.8: Flusso di taglio

In generale, per quanto riguarda i polimeri puri o additivati, la reologia risulta essere complessa; le proprietà reologiche si discostano notevolmente dal comportamento ideale e dipendono da numerose variabili, come lo shear rate, il peso molecolare, la struttura della catena macromolecolare, il tipo e la concentrazione degli additivi, la temperatura, la pressione e il tempo. Un reometro è lo strumento che misura le proprietà viscoelastiche dei materiali e la viscosità. La reologia, difatti, è la scienza che studia il flusso di materiali sottoposti a un campo di sollecitazione e deformazione. La maggior parte

dei modelli di reometro appartiene a tre categorie specifiche: rotazionale, capillare o estensionale. Il più comunemente usato di questi è il reometro rotazionale, che è anche chiamato reometro a sforzo o a deformazione controllata. Quando il materiale è sottoposto a questa sollecitazione, la sua struttura interna reagisce, opponendosi al flusso o alla deformazione imposta. Il reometro, quindi, misura questa risposta sotto forma di stress (tensione) o strain (deformazione), a seconda di quale sia il parametro controllato. Analizzando la loro risposta allo stress, è possibile classificare i fluidi in due grandi categorie: Newtoniani e non-Newtoniani. Consideriamo un elemento di fluido di forma ABCD, situato tra due piatti paralleli di superficie S, distanziati di h. Il piatto inferiore è fisso, mentre una forza costante F agisce in direzione x, spostando il piatto superiore.

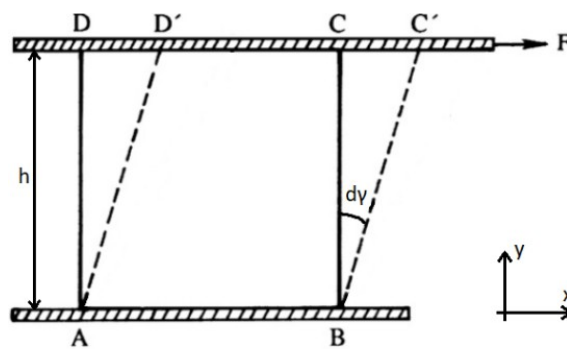


Fig.3.9 [188]

La superficie in movimento deforma continuamente il fluido dalla sua posizione di equilibrio, applicando uno shear stress (sforzo di taglio).

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (3.1)$$

Sia  $d\gamma$  l'angolo infinitesimo creatosi a seguito della deformazione: chiamiamo shear rate (gradiente di scorrimento)  $\dot{\gamma} = d\gamma/dt$ .

Piani paralleli di fluido scorrono con velocità tra loro differenti  $v_x$ . Si ha in questo caso che

$$\sigma \propto \dot{\gamma} = \frac{\partial v_x}{\partial y} \quad (3.2)$$

## Fluidi Newtoniani

Un fluido newtoniano è un fluido che presenta una relazione lineare tra lo shear stress (sforzo di taglio) e lo shear rate (velocità di deformazione). Questa relazione è espressa dall'equazione:

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (3.3)$$

Dove il coefficiente di proporzionalità  $\eta$ , noto come viscosità dinamica, è misurato in Pa·s (anche se è ancora comune utilizzare l'unità del sistema CGS, il poise (in onore di J.R. Poiseuille)) e rimane costante a temperatura e pressione fisse, a seconda delle proprietà microscopiche del fluido. Di conseguenza, la curva che rappresenta lo shear stress in funzione dello shear rate è una retta di pendenza costante  $\eta$ , che passa per l'origine.

## Caratteristiche dei fluidi Newtoniani

**Viscosità Costante:** nei fluidi newtoniani, la viscosità  $\eta$  rimane costante anche quando il fluido è sottoposto a diversi livelli di shear rate. Ciò significa che il comportamento del fluido è prevedibile e può essere facilmente modellato.

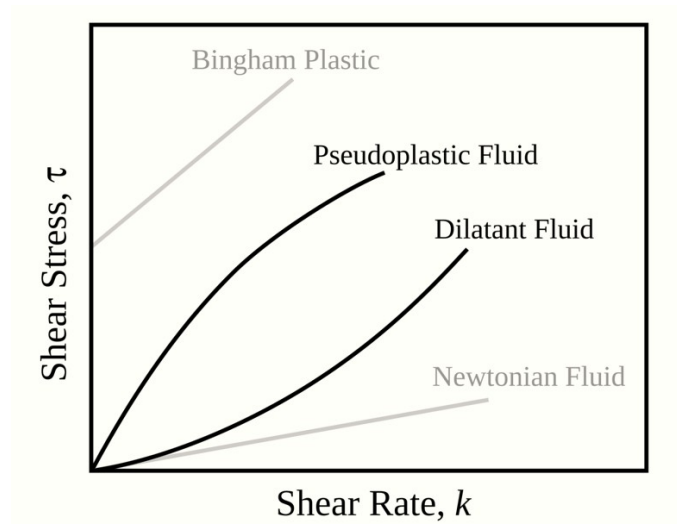
**Esempi Comuni:** tra i fluidi che seguono questo comportamento ci sono l'acqua, l'aria e molti oli. Questi fluidi tendono a fluire in modo uniforme e a mantenere una risposta costante a variazioni di stress.

**Applicazioni:** la comprensione del comportamento newtoniano è cruciale in molte industrie, tra cui i settori chimico, farmaceutico e alimentare, dove è fondamentale progettare processi di miscelazione, pompaggio e trasporto di fluidi.

## Fluidi non-newtoniani

Un fluido non newtoniano è un tipo di fluido la cui viscosità varia in base alla velocità di deformazione, a differenza dei fluidi newtoniani, che mantengono una viscosità costante. Questo comportamento rende i fluidi non newtoniani più complessi e variabili. Molte soluzioni polimeriche, per esempio, sono fluidi non-newtoniani. Tali fluidi vengono suddivisi in tre classi in base al loro comportamento sotto sforzo. Tuttavia, è importante notare che questa classificazione non è sempre semplice, poiché i fluidi reali spesso presentano una combinazione di queste proprietà.

- *Fluidi viscoelastici*: si comportano in modo intermedio tra un solido elastico e un fluido puramente viscoso.
- *Fluidi dipendenti dal tempo*: le loro proprietà viscosive dipendono anche dalla durata dell'intervallo di tempo durante il quale sono stati soggetti allo sforzo.
- *Fluidi indipendenti dal tempo*: tali fluidi presentano uno shear rate che è funzione esclusivamente dello shear stress in quel punto:  $\dot{\gamma} = f(\sigma)$ . Possiamo ulteriormente suddividere i fluidi in tre categorie: shear thinning (pseudoplastici), shear thickening (dilatanti) e fluidi viscoplastici. Questi ultimi possono presentare o meno un comportamento shear thinning; nel caso in cui non lo mostrino, sono classificati come fluidi di Bingham.



*Fig.3.10: Comportamento dei diversi fluidi newtoniani e non newtoniani, lo shear stress in funzione dello shear rate*

Considerando che la conoscenza del comportamento reologico delle dispersioni filmogene è indispensabile per la progettazione e l'ottimizzazione del più idoneo sistema di imballaggio, le stesse verranno analizzate in dettaglio. Le analisi, in questo studio, sono state svolte con il reometro “Thermo Scientific HAAKE MARS” (fig.3.11).

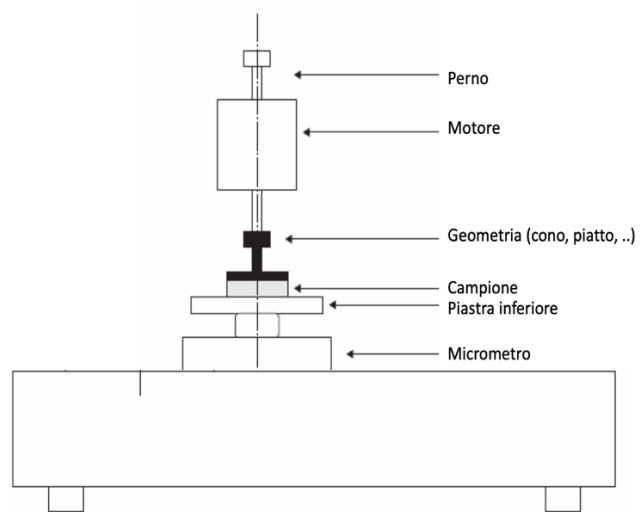
In particolare: Tutte le prove sono state eseguite utilizzando un reometro a stress controllato HAAKE MARS III (Thermo Scientific, Germania), equipaggiato con una geometria a piatti paralleli ( $\Phi = 50$  mm, gap = 1,2 mm). Il campione è stato termostato tramite un sistema Peltier, che agisce sotto la piastra inferiore. Secondo la letteratura, le misurazioni della viscosità effettuate con geometria a piatti paralleli risultano indipendenti dal gap.

Durante gli esperimenti SSRTRT (Steady State Rate To Rate), la viscosità transitoria del campione è stata misurata a una velocità di taglio costante di  $0,1 \text{ s}^{-1}$ , un valore abbastanza basso da evitare di perturbare eccessivamente il campione. Dopo aver aperto il reometro, si è utilizzato aria compressa e un criostato per mantenere la temperatura stabile, procedendo successivamente con il montaggio dei piatti. È stato scelto un sistema piatto-piatto (Parallel Plate) con due piatti paralleli, uno rotante e

l'altro fisso, utilizzando un piatto da 50 mm, poiché la soluzione ha una consistenza piuttosto liquida prima di gelatinizzarsi, ossia al momento del caricamento a 25°C.

La temperatura iniziale è stata impostata a 25°C, con un incremento graduale fino a 90°C. La velocità di deformazione è stata mantenuta bassa, pari a  $0,1 \text{ s}^{-1}$ , per evitare di alterare troppo il campione. Il gap, ovvero la distanza tra i due piatti, è stato impostato inizialmente a 1,2 mm, con una possibilità di variazione fino a 2 mm. Dopo aver regolato il gap, il reometro è stato riportato a 25°C e si è proceduto con la calibrazione dello zero, passaggio fondamentale per garantire misurazioni precise.

Una volta completata la calibrazione dello zero, il campione è stato caricato e il piatto superiore è sceso fino alla posizione di trimming, corrispondente al valore del gap più 0,20 mm. Successivamente, è stata effettuata la pulizia del piatto e avviata la misurazione. Per evitare l'evaporazione dal bordo superiore del campione e mantenere costante la sua concentrazione, è stato utilizzato olio di silicone con una viscosità simile a quella della soluzione.



*Fig.3.11: Reometro rotazionale*

## CAPITOLO 4

# Caratterizzazione dei film polimerici per imballaggi alimentari

### Introduzione

La caratterizzazione dei film polimerici utilizzati per imballaggi alimentari è un aspetto fondamentale per garantire che i prodotti alimentari mantengano la loro qualità e sicurezza. Tali film svolgono ruoli cruciali nella protezione degli alimenti ed è dunque importante che soddisfino requisiti specifici. In primo luogo, un buon film per imballaggio deve avere un'ottima barriera all'umidità. Questo è essenziale per prolungare la shelf life degli alimenti, evitando che l'umidità entri o che l'ossigeno comprometta la freschezza del prodotto. La resistenza meccanica è altrettanto importante, il film deve essere abbastanza rigido da resistere a sollecitazioni durante il confezionamento e il trasporto, senza rompersi o danneggiarsi. Un altro aspetto da considerare è l'estetica, ad esempio la trasparenza e l'aspetto dell'imballaggio possono influenzare le decisioni d'acquisto. Infine, ma non meno importante, il film deve essere compatibile con il contenuto; non deve trasferire sostanze nocive o alterare il sapore degli alimenti. La caratterizzazione di questi film implica l'uso di diverse tecniche analitiche, come la spettroscopia e test di permeabilità. Questi strumenti aiutano a valutare le proprietà fisiche e chimiche dei materiali e a ottimizzarli per le specifiche esigenze del settore alimentare. Solo attraverso un'accurata analisi e ottimizzazione è difatti possibile garantire che gli alimenti arrivino al consumatore freschi e sicuri.

## 4.1 Spessore dei film polimerici

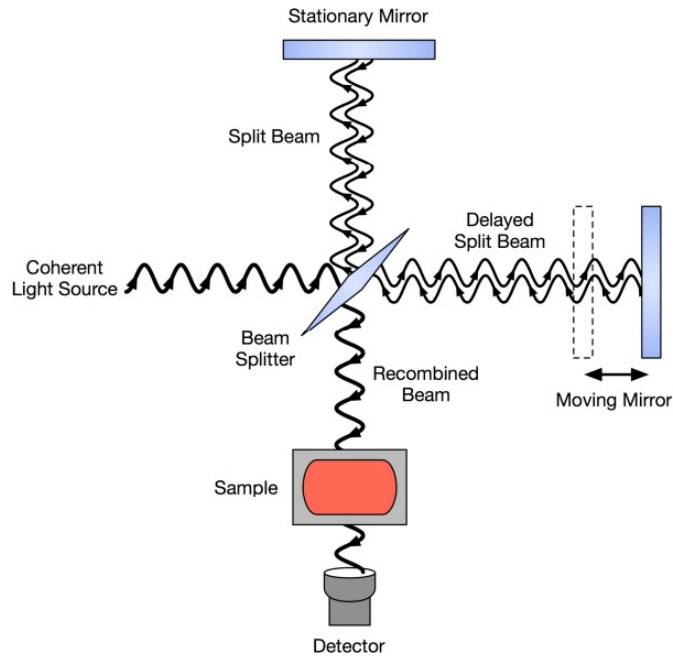
Quando si parla di imballaggi alimentari, uno degli aspetti spesso trascurati è lo spessore dei film polimerici. Anche se può sembrare un dettaglio secondario e di poca importanza, lo spessore gioca un ruolo cruciale nel garantire che gli alimenti mantengano la loro freschezza e sicurezza. In primo luogo, un film più spesso offre una migliore barriera contro l'umidità e l'ossigeno; questo fattore è molto importante per alimenti sensibili, come merendine e snack croccanti, che possono rovinarsi se esposti all'aria, compromettendo la loro qualità. Un altro aspetto da considerare è la resistenza meccanica. I film più spessi tendono ad essere più robusti, riducendo il rischio di strappi o rotture durante il confezionamento ed il trasporto. Un buon spessore aiuta a garantire che il contenuto arrivi intatto al consumatore. Inoltre, lo spessore influisce anche sull'aspetto estetico del packaging. Film troppo sottili possono sembrare fragili e poco resistenti, di scarsa qualità, mentre quelli più spessi trasmettono una sensazione di fiducia al cliente. Questo può influenzare le decisioni d'acquisto dei consumatori, che tendono a preferire imballaggi che sembrano più robusti e ben realizzati. Nonostante questo, è bene però trovare un equilibrio: film troppo spessi possono essere costosi e avere un impatto ambientale maggiore, il che è un tema sempre più rilevante oggi e a cui aziende e consumatori danno sempre maggiore importanza. Le aziende devono considerare i costi e la sostenibilità, cercando soluzioni che offrano prestazioni elevate senza compromettere l'ambiente. Fortunatamente, le innovazioni tecnologiche stanno aprendo la strada a film polimerici con spessori variabili che mantengono tutte le caratteristiche desiderate. In conclusione, lo spessore dei film polimerici è un elemento chiave nella progettazione di imballaggi alimentari. Una valutazione attenta di questo aspetto non solo contribuisce a garantire la freschezza e la sicurezza degli alimenti, ma può anche influenzare l'esperienza del consumatore e la sostenibilità del prodotto.

## 4.2 Spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FTIR)

La spettroscopia infrarossa (IR) consiste nella misurazione dell'assorbimento di diverse frequenze di radiazioni infrarosse da parte di solidi, liquidi e gas esposti ad un raggio infrarosso [189]. La spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FTIR) ha attraversato un'evoluzione straordinaria, trasformandosi da strumento tradizionale di analisi strutturale a una potente risorsa analitica con applicazioni in numerosi campi scientifici. Tale tecnica, infatti, si è rivelata fondamentale in ambiti inaspettati e innovativi. Un primo settore in cui la FTIR ha trovato applicazione significativa è la conservazione dell'arte. Questa tecnica consente l'identificazione di pigmenti e materiali nelle opere storiche, fornendo informazioni cruciali sui processi di restauro e conservazione. Attraverso l'analisi dei componenti chimici, i restauratori possono prendere decisioni più informate e mirate, contribuendo così alla preservazione del patrimonio culturale. Nel campo delle scienze della vita, la spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FTIR) si sta affermando come uno strumento diagnostico di fondamentale importanza. La sua capacità di analizzare campioni biologici, come tessuti e fluidi corporei, consente l'identificazione di biomarcatori specifici, cruciali per diagnosi precoci e per il monitoraggio delle malattie. Questa funzionalità rappresenta un significativo avanzamento nella medicina personalizzata e nella salute pubblica, offrendo nuove opportunità per interventi tempestivi e trattamenti su misura per i pazienti. Non solo, la spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FTIR) è emersa, col tempo, come uno strumento cruciale anche nel campo dell'imballaggio alimentare, grazie alla sua capacità di analizzare materiali e monitorare la qualità degli alimenti in modo non distruttivo e altamente preciso. A questo proposito, uno degli aspetti più rilevanti è la sua applicazione nel controllo della qualità dei materiali di imballaggio. La FT-IR permette di identificare la composizione chimica delle plastiche e dei rivestimenti utilizzati, assicurando che rispettino gli standard di sicurezza alimentare [190]. Questo è fondamentale per garantire che non ci siano contaminazioni e che le proprietà barriera degli imballaggi siano mantenute nel tempo, contribuendo così alla freschezza e alla sicurezza degli alimenti. Tale concetto è di vitale

importanza in un contesto in cui i consumatori sono sempre più attenti alla salute e alla sicurezza dei prodotti alimentari che arrivano sulla tavola. Un altro aspetto significativo è l'uso della FT-IR nella valutazione della qualità degli alimenti stessi. Attraverso l'analisi di campioni, è possibile identificare alterazioni chimiche che possono indicare deterioramento o contaminazione. Questa capacità di monitoraggio rapido e preciso può aiutare nella gestione delle scadenze e nella riduzione degli sprechi alimentari, consentendo ai produttori di ottimizzare i propri processi di imballaggio e di distribuzione [191].

A questo proposito sono stati eseguiti diversi studi su alcuni alimenti. Il latte e i latticini, per esempio, sono elementi fondamentali dell'alimentazione umana, particolarmente importanti per donne in gravidanza, giovani e anziani. Con l'aumento dell'interconnessione globale della filiera alimentare, cresce l'attenzione sulla sicurezza e qualità degli alimenti, con un occhio di riguardo per i prodotti lattiero-caseari. Questo ha portato all'implementazione di requisiti di tracciabilità per proteggere i consumatori da sostanze nocive, come metalli pesanti e residui chimici. La spettroscopia infrarossa (IR) è una tecnica che utilizza la luce infrarossa per analizzare molecole tramite assorbimento di radiazioni. Le sue diverse gamme, come il vicino infrarosso (NIR) e il medio infrarosso (MIR), forniscono informazioni significative sui gruppi funzionali delle molecole. La spettroscopia FTIR, in particolare, si è dimostrata efficace nell'analisi qualitativa e quantitativa dei prodotti alimentari, compresi i latticini, grazie alla sua capacità di identificare adulterazioni e contaminanti [192]. In sintesi, la FT-IR è un esempio illuminante di come una tecnologia consolidata possa adattarsi e affrontare le sfide contemporanee. La sua versatilità offre opportunità uniche per scoprire nuove applicazioni e contribuire al progresso della scienza e della società. Essa non solo garantisce la sicurezza e la qualità degli alimenti, ma promuove anche l'innovazione nei materiali di imballaggio, rendendo questo strumento essenziale per il futuro dell'industria alimentare.



*Fig.4.1: Interferometro, strumento utilizzato per eseguire la spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FT-IR)*

La spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FT-IR) utilizza un interferometro per eseguire la scansione di tutte le frequenze della radiazione IR emessa dalla sorgente. Questo processo avviene grazie a uno specchio mobile che, spostandosi, crea una differenza di cammino ottico, generando interferenze costruttive o distruttive con il raggio riflesso da uno specchio fisso. Ne deriva un interferogramma, che rappresenta l'intensità in funzione del tempo. Applicando la trasformata di Fourier a questo interferogramma, si ottiene lo spettro infrarosso, che mostra l'intensità nel dominio della frequenza. Tra i principali vantaggi della FT-IR, spicca l'elevata disponibilità di energia, che consente un miglior rapporto segnale/rumore rispetto alla spettroscopia infrarossa tradizionale. Inoltre, i tempi di analisi risultano notevolmente ridotti [193].

Le analisi, in questo studio di ricerca, sono state condotte con il “Thermo Scientific Smart iTX Accessory for the Nicolet iS10 FTIR Spectrometers”, come rappresentato nella figura sottostante (fig.4.2).



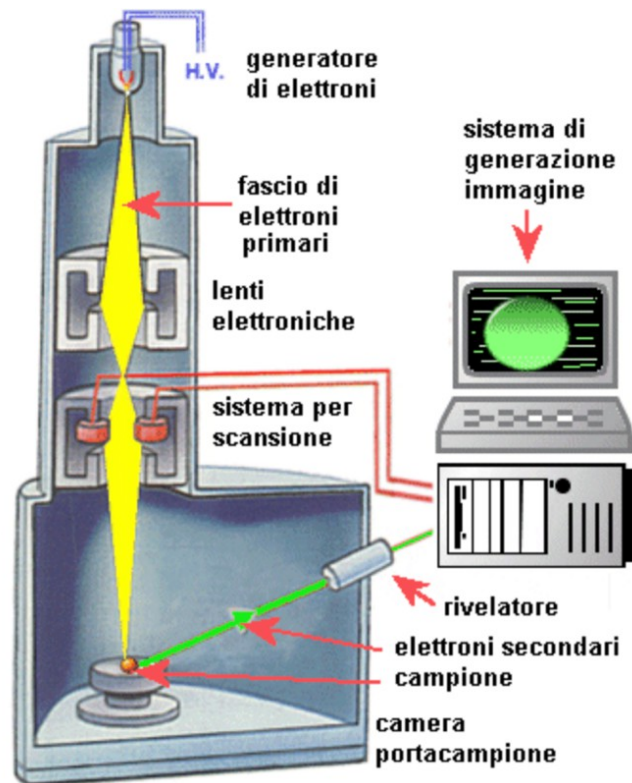
*Fig. 4.2: Thermo Scientific Nicolet iS10 Spettrometro FT-IR con accessorio Smart iTX.*

L'accessorio Smart iTX, con il suo cristallo di diamante monolitico e l'ottica completamente riflettente, fornisce spettri di alta qualità nell'intera gamma spettrale degli spettrometri FT-IR Thermo Scientific in un dispositivo robusto e facile da usare.

### 4.3 Spettroscopia elettronica a scansione (SEM)

La spettroscopia elettronica a scansione (SEM) è una tecnica analitica fondamentale che consente di ottenere immagini ad alta risoluzione della superficie di campioni. Utilizzando un fascio di elettroni focalizzati, il SEM genera immagini dettagliate grazie all'interazione degli elettroni con la materia. Questa metodica è molto utile in diversi settori, compreso quello degli imballaggi alimentari. Nell'ambito degli imballaggi alimentari, infatti, il SEM gioca un ruolo cruciale nell'analisi delle proprietà fisiche e chimiche dei materiali. Consente di studiare la morfologia delle superfici dei materiali utilizzati per il confezionamento, identificando eventuali imperfezioni o contaminazioni. Queste informazioni sono vitali per garantire che gli imballaggi siano efficaci nel proteggere il contenuto da fattori esterni come umidità, ossigeno e contaminanti.

Inoltre, il SEM può essere utilizzato per analizzare le interazioni tra gli imballaggi e gli alimenti. Comprendere come le sostanze presenti nel cibo possano migrare verso l'imballaggio (e viceversa) è fondamentale per garantire la sicurezza alimentare e la conservazione della qualità dei prodotti. Attraverso l'analisi di superfici e giunzioni, è possibile migliorare le formulazioni dei materiali e sviluppare soluzioni più efficienti e sicure.

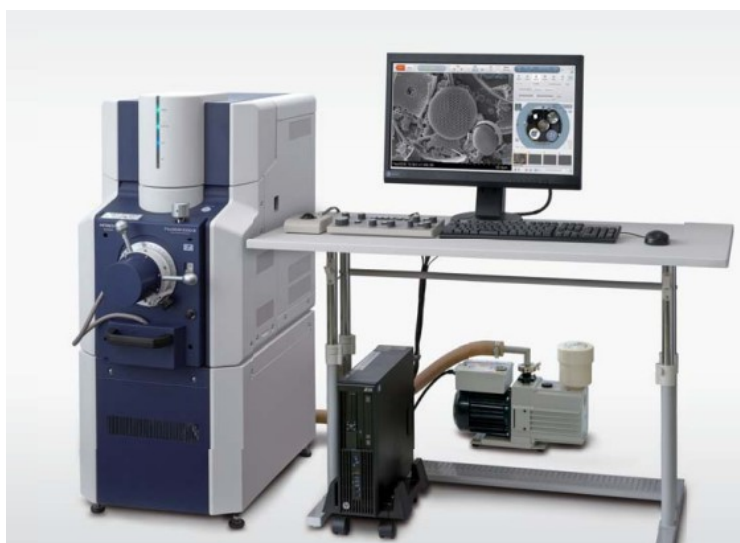


*Fig.4.3: Schema di funzionamento di un microscopio elettronico a scansione*

Il SEM è composto da due sezioni: la colonna e la camera dei campioni. La colonna, che misura circa 1 metro, forma la parte superiore dello strumento ed è qui che avviene la generazione e la focalizzazione del fascio elettronico. Gli elettroni, se non controllati, tenderebbero a disperdersi, ma vengono accelerati lungo l'asse della colonna e concentrati su una piccola area del campione. Grazie a specifici campi magnetici, il fascio può essere diretto su qualsiasi punto della superficie del campione, permettendo di eseguire la scansione di una determinata area seguendo un percorso a linee parallele ed equidistanti. L'ingrandimento finale dell'immagine, con un limite massimo di 5 nm, è determinato dal rapporto tra le dimensioni dello schermo su cui si visualizza l'immagine e le dimensioni reali dell'area del campione scansionata dal fascio. Un'area di scansione più piccola porta a un ingrandimento maggiore. Inoltre, una scansione più lenta, quando il fascio trascorre più tempo su ogni punto della superficie, produce un'immagine più nitida del campione in esame [194].

Questa tecnica presenta alcune piccole limitazioni. I campioni da analizzare devono essere solidi e adatti per entrare nella camera del microscopio. Le dimensioni massime orizzontali sono generalmente di circa 10 cm, mentre quelle verticali sono solitamente più limitate, raramente superando i 40 mm. Per la maggior parte degli strumenti, i campioni devono essere stabili a pressioni del vuoto comprese tra  $10^{-5}$  e  $10^{-6}$  torr. Non sono idonei per l'analisi nei SEM convenzionali campioni che possono degassare a basse pressioni, come rocce sature di idrocarburi, campioni "umidi" come carbone, materiali organici, argille rigonfianti e campioni che potrebbero esplodere a bassa pressione. Tuttavia, esistono SEM "a basso vuoto" e "ambientali" che possono analizzare con successo molti di questi materiali specializzati. La spettroscopia elettronica a scansione è, dunque, uno strumento prezioso. In particolare viene utilizzato come già accennato prima per l'industria degli imballaggi alimentari, contribuendo a garantire che i materiali utilizzati offrano la protezione necessaria e rispettino gli standard di sicurezza richiesti. Grazie alle informazioni dettagliate fornite dal SEM, è possibile migliorare continuamente le tecnologie di imballaggio e, di conseguenza, la qualità degli alimenti confezionati.

Le analisi dei film in esame sono state condotte con il “microscopio elettronico a scansione FlexSEM 1000 II”, rappresentato in figura 4.4.



*Fig.4.4: Il microscopio elettronico a scansione FlexSEM 1000 II.*

#### 4.4 Analisi termogravimetrica (TGA)

L'analisi termogravimetrica (TGA) è una tecnica fondamentale utilizzata per studiare le proprietà termiche dei materiali, ed è particolarmente utile nel settore degli imballaggi alimentari. Questa metodica consente di monitorare le variazioni di peso di un campione in funzione della temperatura o del tempo, fornendo informazioni preziose sulla stabilità termica, la composizione e il comportamento del materiale sotto condizioni di riscaldamento. Nella TGA, un campione di materiale viene riscaldato in un ambiente controllato, generalmente sotto azoto o aria, e il suo peso viene misurato continuamente. Le variazioni di peso possono essere correlate a diversi fenomeni, come la perdita di umidità, la decomposizione termica, la combustione e la volatilizzazione di componenti volatili. I dati ottenuti vengono rappresentati in un grafico di peso (o perdita di peso) contro la temperatura, che mostra diversi eventi termici che avvengono nel materiale. L'importanza della TGA per gli imballaggi alimentari è evidente sotto diversi aspetti. Innanzitutto, la stabilità termica è cruciale poiché gli imballaggi devono mantenere la loro integrità a temperature variabili durante la produzione e conservazione. La TGA, infatti, permette di valutare la stabilità termica dei materiali, mostrando a quali temperature si verificano degradazione o perdita di massa, garantendo così che l'imballaggio non comprometta la qualità del prodotto. In secondo luogo, l'analisi termogravimetrica aiuta a identificare la composizione dei materiali di imballaggio che possono includere vari polimeri e additivi. Analizzando i profili di perdita di peso, è possibile distinguere le diverse frazioni di materiale e determinare la presenza di additivi come stabilizzanti e plastificanti che influenzano le proprietà meccaniche e termiche del materiale. Infine, con l'aumento della consapevolezza ambientale, la TGA è utile nella valutazione della biodegradabilità dei materiali. Determinando la percentuale di massa che si degrada a specifiche temperature, è possibile scegliere materiali più sostenibili per l'imballaggio alimentare. In conclusione, l'analisi termogravimetrica fornisce un'ampia gamma di informazioni utili per la progettazione e la valutazione di imballaggi alimentari. Essa non solo garantisce che i materiali scelti preservino la qualità degli alimenti, ma offre anche spunti su

come migliorare la sostenibilità e la sicurezza degli imballaggi. Lo strumento in questione è composto dai seguenti componenti:

- Un'unità di rilevamento (detector) che include una fornace, un supporto per il campione e per il riferimento, e un sensore per gestire il riscaldamento e il raffreddamento del campione nella fornace, registrando al contempo la temperatura e le variazioni di una o più proprietà fisiche;
- un'unità per il controllo della temperatura all'interno della fornace;
- un'unità per la registrazione e l'elaborazione dei dati provenienti dal sensore. Il controllo della temperatura, la registrazione dei dati e la loro analisi vengono gestiti tramite un computer.

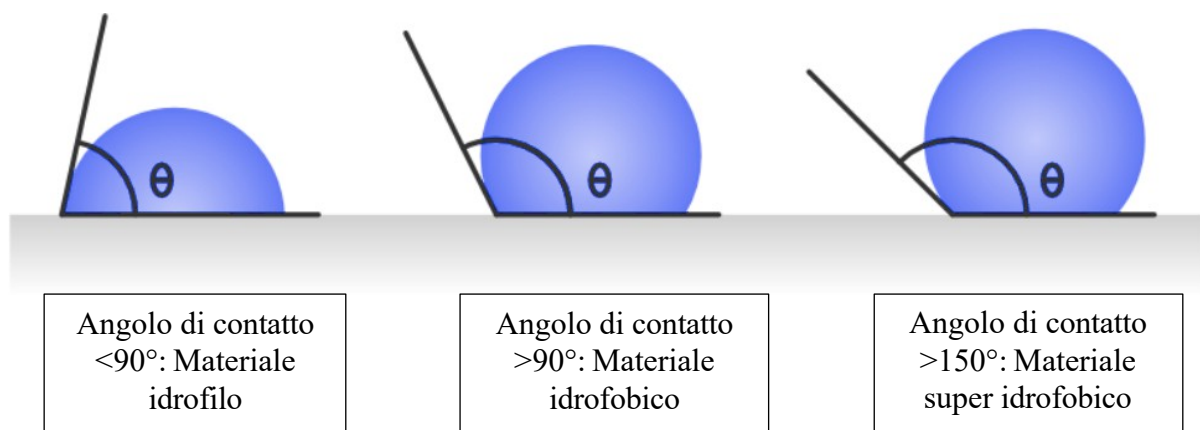
La stabilità termica dei campioni in esame, nel presente studio, è stata valutata mediante analisi termogravimetrica (TGA) utilizzando Netzsch STA 409 (figura 4.5). La prova è stata condotta in condizioni di aria statica, velocità di riscaldamento di  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  da  $25^{\circ}\text{C}$  fino a  $740^{\circ}\text{C}$ .



*Fig.4.5: Apparato sperimentale per analisi termogravimetrica Netzsch STA 409*

#### 4.5 Misura dell'angolo di contatto dell'acqua (WCA)

L'angolo di contatto è un parametro fondamentale per valutare le proprietà di bagnabilità e adesione dei materiali, inclusi i film utilizzati negli imballaggi alimentari. Questa misura fornisce informazioni sulla capacità di un liquido di bagnare la superficie del materiale e, quindi, sulla sua interazione con i contenuti alimentari e con altri materiali di imballaggio. Un angolo di contatto basso ( $<90^\circ$ ) indica una buona bagnabilità, il che significa che il liquido si diffonde bene sulla superficie del film. Un angolo di contatto alto ( $>90^\circ$ ) indica che la superficie del film è idrofobica, adatta a trattenere eventuali oli e grassi presenti negli alimenti imballati (fig.4.6). La misura dell'angolo di contatto può essere effettuata utilizzando diverse tecniche. La più utilizzata è il metodo della goccia sessile. Si deposita una goccia di liquido (solitamente acqua) sulla superficie del film e si misura l'angolo formato tra la tangente alla goccia e la superficie del materiale. Questo metodo è semplice e diretto, fornendo risultati immediati.



*Fig.4.6: Diversi angoli di contatto di materiali con differente natura*

La definizione precisa dell'angolo di contatto si basa sulla cosiddetta "relazione di Young"; essa corrisponde al bilancio delle forze orizzontali agenti su una goccia di volume trascurabile deposta su una superficie ideale:

$$\gamma_{AS} = \gamma_{LS} + \gamma_{AL} \cos \theta = 0 \quad (4.1)$$

Con  $\gamma_{AS}$ : tensione interfacciale solido-aria,  $\gamma_{LS}$  tensione interfacciale solido-liquido, infine  $\gamma_{AL}$  rappresenta la tensione superficiale aria-liquido.

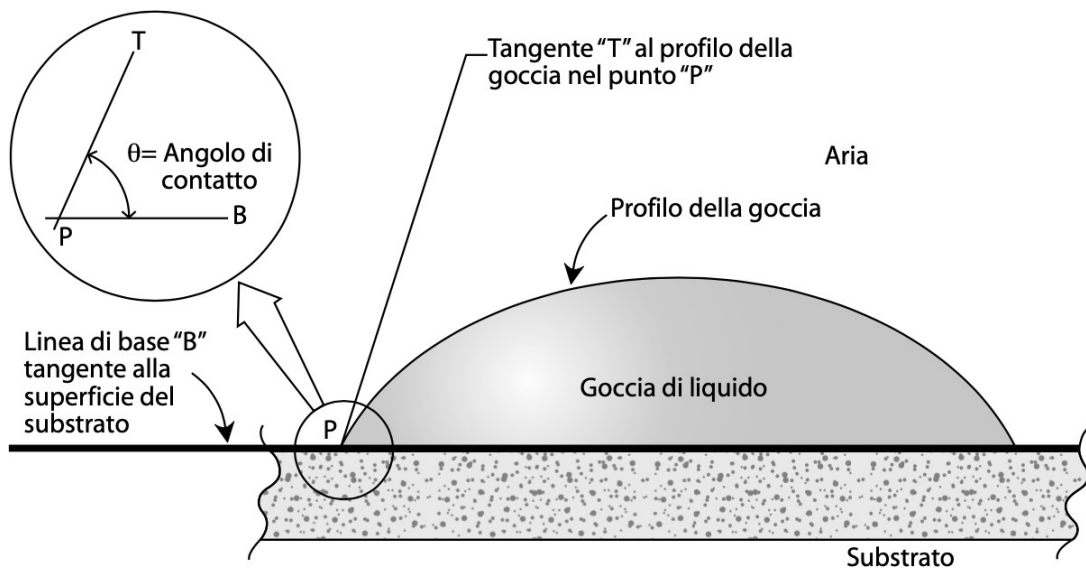


Fig.4.7. L'angolo di contatto di un liquido su una superficie solida

Dunque, quando una goccia di liquido è posta su una superficie solida il suo perimetro si allarga o si contrae, fino a quando l'angolo  $\theta$  assume il valore fornito dall'equazione:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{AS} - \gamma_{LS}}{\gamma_{AL}} \quad (4.2)$$

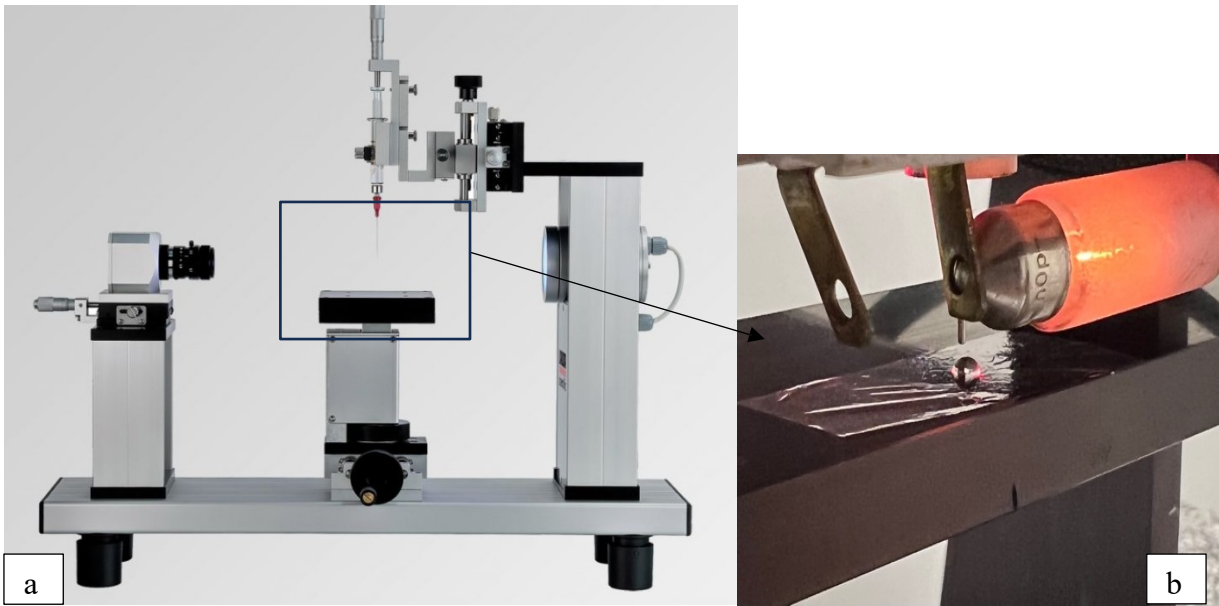
L'angolo di contatto definito dall'equazione di Young è l'angolo di equilibrio termodinamico; esso è talvolta chiamato angolo di contatto di Young o angolo di contatto statico ( $\theta_Y$ ). In questa situazione, il liquido si dispone in una goccia simmetrica sulla superficie del solido, mantenendo un angolo di contatto costante in ogni punto di intersezione tra le tre fasi.

Sono diversi i fattori che possono influenzare l'angolo di contatto nei film per imballaggio alimentari:

- **Composizione del Materiale:** la natura chimica del film, inclusi i polimeri e gli additivi utilizzati, gioca un ruolo chiave nella bagnabilità. Materiali come polietilene e polipropilene tendono a mostrare angoli di contatto più elevati, mentre materiali modificati possono migliorare la bagnabilità.
- **Trattamenti Superficiali:** alcuni trattamenti, come l'ozonizzazione, possono alterare le proprietà superficiali del film, riducendo l'angolo di contatto.
- **Condizioni Ambientali:** umidità e temperatura influenzano la bagnabilità. Un aumento dell'umidità può ridurre l'angolo di contatto, mentre temperature elevate possono comportare una variazione nelle proprietà fisiche del film.

Dunque, in conclusione, la misura dell'angolo di contatto nei film di imballaggio alimentare è un aspetto cruciale per garantire la qualità e la sicurezza dei prodotti. Comprendere e ottimizzare questo parametro permette di migliorare le prestazioni degli imballaggi, garantendo una protezione adeguata degli alimenti e prolungando la loro shelf life.

Le misure dell'angolo di contatto sono state eseguite con un tensiometro a goccia pendente “FTA 200, First Ten Angstrom, Portsmouth, VA, USA” (fig. 4.8), che contiene un sistema ottico per catturare il profilo chiaro della gocciolina su un substrato solido, e un computer con un programma per analizzare l'angolo.



*Fig.4.8: FTA 200, First Ten Angstrom, Portsmouth, VA, USA (a); particolare dello strumento a destra (b)*

## 4.6 Analisi delle Proprietà Barriera

Le proprietà barriera dei materiali di imballaggio sono fondamentali per garantire la qualità, la sicurezza e la durata dei prodotti alimentari. Queste proprietà si riferiscono alla capacità del materiale di impedire il passaggio di gas, umidità, luce e contaminanti esterni, contribuendo così a preservare le caratteristiche organolettiche e nutritive degli alimenti imballati. La barriera ai gas, per esempio, quali ossigeno ed anidride carbonica, è particolarmente cruciale poiché tali gas possono causare ossidazione, portando a deterioramento e rancidità. Un imballaggio con alta barriera ai gas riduce questo rischio e prolunga la shelf life dei prodotti. La barriera all'umidità è altrettanto importante poiché l'umidità può influenzare negativamente la texture e la freschezza degli alimenti secchi. Un buon imballaggio deve, quindi, impedire l'ingresso di umidità e la perdita di acqua, mantenendo l'equilibrio ideale di umidità all'interno della confezione. Anche la barriera alla luce è cruciale: essa protegge i prodotti sensibili, come succhi ed oli, dal deterioramento causato dalla luce, in particolare quella ultravioletta. Infine, le proprietà barriera agli odori e ai contaminanti impediscono l'assorbimento di odori esterni e la contaminazione da agenti microbiologici, garantendo così la qualità sensoriale e la sicurezza del prodotto.

Le proprietà barriera, dunque, sono cruciali per prevenire la contaminazione microbica e la proliferazione di patogeni, riducendo il rischio di intossicazioni alimentari e garantendo che i prodotti arrivino al consumatore in condizioni sicure. Un buon imballaggio, infatti, può estendere significativamente la vita utile degli alimenti. Non solo, le proprietà barriera aiutano a preservare sapore, aroma, colore e consistenza degli alimenti in un contesto in cui i consumatori sono sempre più attenti alla qualità. Con l'aumento della consapevolezza ambientale, l'industria degli imballaggi sta cercando di sviluppare materiali sostenibili che offrano buone proprietà barriera senza compromettere l'ambiente. L'innovazione in questo settore è quindi fondamentale per rispondere alle esigenze del mercato e garantire un futuro più sostenibile per l'industria alimentare.

#### 4.6.1 (Im)permeabilità alla CO<sub>2</sub>

L'impermeabilità all'anidride carbonica (CO<sub>2</sub>) è una caratteristica estremamente importante per gli imballaggi alimentari, poiché influisce direttamente sulla qualità e sulla freschezza dei prodotti imballati. Questa proprietà barriera gioca un ruolo fondamentale in diversi aspetti del confezionamento e della conservazione degli alimenti. Anzitutto, la capacità di un imballaggio di impedire il passaggio di CO<sub>2</sub> è essenziale per i prodotti freschi e confezionati, come frutta, verdura e carne. Durante la respirazione degli alimenti, infatti, viene prodotta CO<sub>2</sub>, e un'impermeabilità adeguata consente di mantenere un ambiente controllato, riducendo la perdita di freschezza e prolungando la shelf life. La presenza eccessiva di CO<sub>2</sub>, inoltre, può portare a deterioramento e alterazione delle qualità organolettiche, quindi è fondamentale che l'imballaggio regoli i livelli di tale gas.

Controllando i livelli di CO<sub>2</sub>, dunque, si rallenta la crescita di microrganismi aerobici e si migliora la stabilità microbiologica dei prodotti. Ciò è particolarmente importante per gli alimenti deperibili, dove una contaminazione microbica può avere gravi conseguenze per la salute. L'impermeabilità all'anidride carbonica negli imballaggi alimentari è fondamentale per garantire freschezza, qualità, sicurezza e sostenibilità dei prodotti, rendendo questa caratteristica essenziale nella progettazione di materiali per il packaging.

Per questo lavoro di ricerca, l'analisi di permeabilità al gas, è stata condotta presso l'istituto per la tecnologia delle membrane (ITM) del CNR (fig.4.9).



*Fig.4.9:Setup sperimentale per l'analisi di permeabilità ai gas*

La permeabilità ai gas di un materiale di confezionamento di un dato spessore è espressa di solito come il volume di gas che attraversa un'unità di superficie in 24 h sotto una differenza di pressione parziale unitaria:  $\text{cm}^3 \text{ m}^{-2} 24\text{h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ .

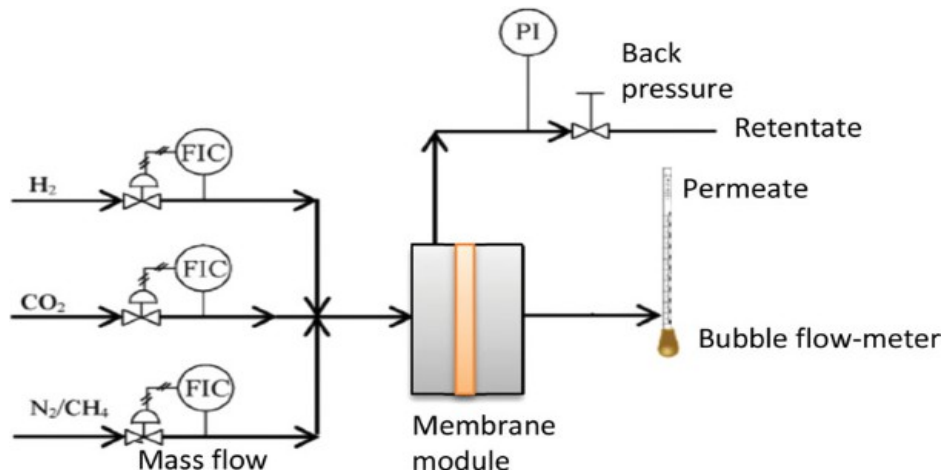


Fig.4.10: Schema del setup sperimentale per i test di permeazione di un singolo gas [195]

Sono stati eseguiti test di permeazione a gas singolo (aria e CO<sub>2</sub>) sui campioni in esame, usando una cella in acciaio inossidabile AISI 316L (diametro interno 4,0 cm). Il singolo gas è stato fornito tramite regolatori di flusso di massa (Brooks Instruments, Hatfield, USA), controllati da software (Lira, Kiev, Ucraina). La pressione transmembrana tra i lati di alimentazione e permeato è stata variata nell'intervallo 100–1200 kPa tramite un regolatore di contropressione, posizionato sul lato del ritentato. La pressione del permeato è stata mantenuta costante a 100 kPa.

La permeabilità del film ottenuto del singolo gas è stata calcolata a 25°C come pendenza delle regressioni lineari dei dati sperimentali relativi al flusso permeante del singolo gas rispetto alla pressione transmembrana, utilizzando l'equazione:

$$J_i = \Pi_i \Delta p \quad (4.3)$$

dove 'i' rappresenta il singolo gas,  $J_i$  rappresenta il flusso permeante del singolo gas 'i',  $\Pi_i$  è la permeabilità del singolo gas 'i' e  $\Delta p$  la pressione transmembrana. La selettività del gas ideale è stata calcolata come rapporto tra la permeanza del gas 'i' e quella del gas 'j' come espresso dall'equazione:

$$\alpha_{i\text{-gas}/j\text{-gas}} = \Pi_i/\Pi_j \quad (4.4)$$

La permeabilità del gas del singolo gas 'i' ( $P_i$ ) è stata calcolata con l'equazione:

$$P_i = \Pi_i \delta \quad (4.5)$$

dove  $\delta$  rappresenta lo spessore del campione in esame.

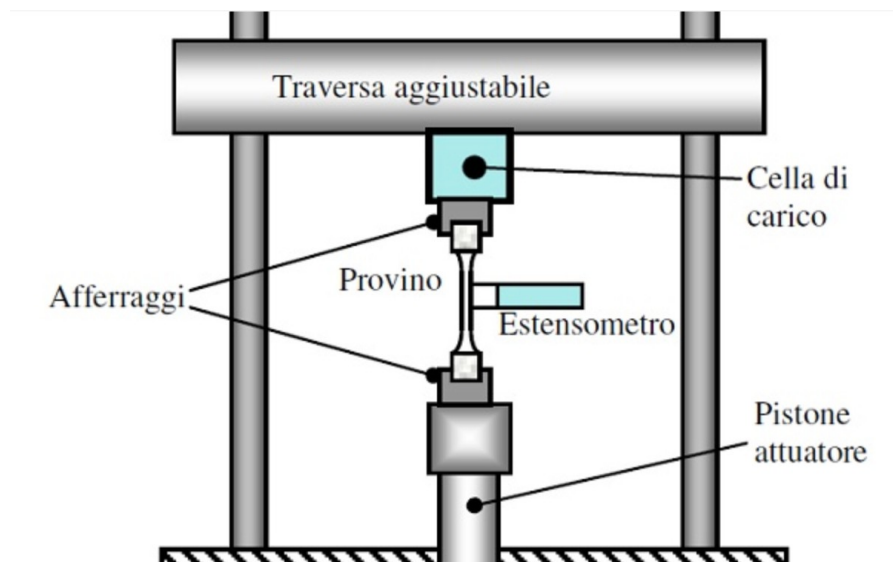
#### **4.7 Valutazione della Durabilità e della Resistenza**

La resistenza riguarda la capacità dell'imballaggio di sopportare stress meccanici durante il trasporto e la manipolazione. Questo implica test di resistenza a urti, compressione e perforazione. E' infatti fondamentale garantire che i prodotti arrivino intatti al consumatore finale. Questo aspetto comprende la capacità dell'imballaggio di resistere a vari tipi di stress meccanici, ad esempio gli imballaggi devono sopportare urti e vibrazioni, specialmente se il prodotto viene spedito su lunghe distanze o in condizioni di movimentazione brusca. Gli urti possono derivare da impatti accidentali o da altre merci che possono colpire l'imballaggio durante il trasporto. Un altro fattore critico è la compressione. Gli imballaggi devono essere in grado di resistere a forze di schiacciamento, sia quando sono sovrapposti ad altri imballaggi durante il trasporto, sia quando sono stoccati in magazzino. La compressione può causare deformazioni o rotture, compromettendo l'integrità del contenuto imballato. Per questo motivo, si effettuano test di compressione che simuleranno le condizioni reali a cui gli imballaggi saranno sottoposti. Tuttavia, è importante considerare anche il design dell'imballaggio. La forma e la struttura possono influenzare notevolmente la resistenza globale; ad esempio, angoli rinforzati e chiusure sicure possono migliorare la protezione contro urti e forature. Infine, e non per importanza, la scelta dei materiali gioca un ruolo essenziale. Alcuni materiali possono essere più resilienti di altri, offrendo una maggiore protezione senza aumentare significativamente il peso.

#### 4.7.1 Test di Resistenza alla Trazione

Il test di resistenza alla trazione per film ad uso alimentare è una procedura fondamentale per valutare la robustezza e l'affidabilità dei materiali utilizzati negli imballaggi alimentari. Questo tipo di test misura la capacità del film di resistere a forze di trazione senza rompersi, fornendo informazioni cruciali sulle sue proprietà meccaniche.

La prova viene solitamente realizzata con uno strumento chiamato dinamometro. Il dinamometro tira, con un movimento lento e costante, un provino del materiale vincolato alle estremità ad una coppia di pinze, fissate rispettivamente alla base dello strumento e su una traversa mobile (fig.4.11).



*Fig.4.11: Schema del setup sperimentale per l'analisi di resistenza alla trazione mediante dinamometro.*

[196]

Durante il test di trazione, mentre si applica una forza crescente al campione di materiale fino alla rottura, e si ottiene un profilo dettagliato che può essere rappresentato da una curva. Questa curva (fig.4.12) illustra come il materiale ha reagito alle forze applicate. Il punto di rottura, chiamato anche "resistenza ultima", è un elemento di grande rilevanza nella valutazione delle proprietà meccaniche

di qualsiasi materiale. Questo dato è fondamentale per analizzare le possibili applicazioni, assicurando la massima sicurezza e affidabilità delle strutture e dei prodotti realizzati.

Al momento dell'analisi si preferisce misurare la sollecitazione esercitata sul provino (chiamata anche sforzo o stress) e la deformazione (o *strain*). Lo sforzo ( $\sigma$ ) è il rapporto tra la forza esercitata e la superficie di applicazione, corrispondente alla sezione trasversale del provino.

$$\text{Stress}(\sigma) = \frac{F}{A} \quad (4.6)$$

Il grafico sottostante mostra un comportamento tipico di un test di resistenza alla trazione.

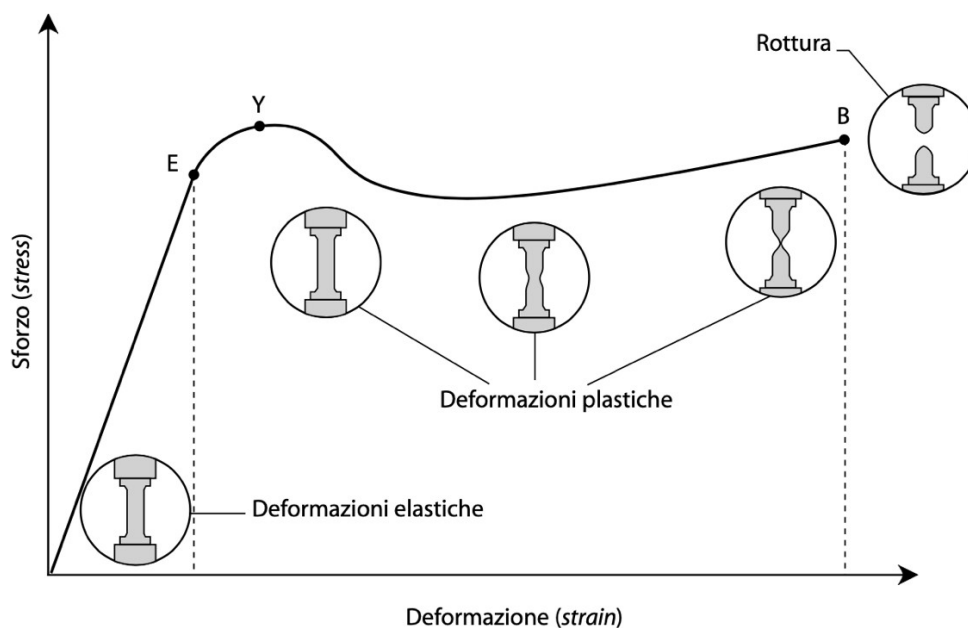


Fig.4.12: Comportamento tipico di un test di resistenza alla trazione

Come si può osservare dal grafico vi sono diversi comportamenti. Un primo tratto rettilineo evidenzia il comportamento elastico del provino, dove, in caso di interruzione della prova e rimozione del carico, il provino ritorna esattamente nella posizione iniziale, mantenendo forma e dimensioni originali. Seguendo, troviamo un tratto curvo in cui il comportamento rimane elastico, ma si parla di

elasticità non lineare, che precede la fase di snervamento. Durante la fase di snervamento, si verifica una rapida riduzione del carico, mentre la deformazione continua a crescere in modo significativo, mantenendo per un certo tratto un comportamento stazionario. Infine, l'ultima fase è rappresentata dalla "Resistenza ultima", ovvero il punto di rottura; in questa fase, il carico raggiunge un picco e poi decresce fino alla rottura finale. A seconda del tipo di materiale, possono manifestarsi comportamenti diversi. Le analisi, per questo studio di ricerca, sono state effettuate tramite lo strumento ZWICK GMBH & CO. KG, Germania.

## 4.8 Shelf Life degli Alimenti

La shelf life degli alimenti confezionati è un tema complesso per il quale c'è una significativa carenza di informazioni e conoscenze, anche tra i professionisti più specializzati. Tuttavia, questa questione è cruciale da lungo tempo: la gestione della produzione, dei trasporti e della distribuzione, la scelta delle caratteristiche dell'imballaggio e la definizione della "data di scadenza" possono essere affrontate in modo adeguato solo comprendendo a fondo la shelf life del prodotto. Ma cosa si intende per shelf life? La traduzione letterale di "shelf life", ovvero "vita di scaffale", chiarisce il significato commerciale e pratico di questo concetto, legato al punto di vendita. La definizione di shelf life di un prodotto può essere così descritto:

*“Periodo di tempo che corrisponde – in definite circostanze (packaging, trasporto, condizioni di conservazione, clima) – a una tollerabile diminuzione della qualità di un prodotto confezionato.”*

[197], [198]

Ma quali sono i fattori che influenzano la shelf life degli alimenti? La complessità e la variabilità del problema della shelf life derivano da due principali fattori: la diversità delle situazioni in cui un prodotto può trovarsi e l'influenza di molteplici variabili sul suo periodo di conservazione. In primo luogo, lo stesso prodotto alimentare può essere confezionato e conservato in modi diversi, ognuno dei quali può influire significativamente sulla sua durabilità. Questa variabilità nelle modalità di confezionamento e conservazione introduce una serie di scenari possibili che complicano ulteriormente la gestione della shelf life. Inoltre, la durata di un alimento confezionato è influenzata da una molteplicità di variabili, che possono essere suddivise in tre categorie principali: la composizione dell'alimento (F), le caratteristiche dell'imballaggio (P) e l'ambiente di conservazione (E).

1. **Composizione dell'alimento (F):** gli ingredienti e le caratteristiche chimiche e fisiche del prodotto stesso giocano un ruolo cruciale nella sua shelf life. Questo include la presenza di

conservanti, il livello di umidità, il pH e la presenza di ingredienti sensibili all'ossidazione o alla degradazione microbiologica.

2. **Imballaggio (P)**: il tipo di confezionamento e le sue proprietà, come il materiale utilizzato, la tenuta dell'imballaggio, e la presenza di atmosfere modificate o protettive, influiscono direttamente sulla protezione del prodotto dagli agenti esterni e sull'integrità del contenuto.
3. **Ambiente di conservazione (E)**: le condizioni ambientali in cui il prodotto viene conservato, come temperatura, umidità e esposizione alla luce, hanno un impatto significativo sulla sua durata. Ad esempio, temperature elevate possono accelerare i processi di deterioramento, mentre un'umidità eccessiva può favorire la crescita di microrganismi.

La combinazione e l'interazione di questi fattori rendono la gestione della shelf life un compito complesso e sfaccettato, richiedendo una comprensione approfondita e una gestione attenta di ciascuna di queste variabili per garantire la qualità e la sicurezza del prodotto fino al termine del suo ciclo di vita previsto. E' possibile, dunque, rappresentare il problema della shelf life con un'equazione:

$$SL = f(F_i, P_i, E_i) \quad (4.7)$$

dove:

$SL$  = shelf life

$F_i$  = variabili dell'alimento;  $P_i$  = variabili del packaging;  $E_i$  = variabili ambientali.

Le *variabili legate alla composizione dell'alimento* ( $F_i$ ), come la carica microbica, i valori di pH e la presenza di inibitori e conservanti, giocano un ruolo cruciale nel determinare la durabilità e la conservabilità del prodotto. La carica microbica, che rappresenta la quantità di microrganismi presenti, ha un impatto diretto sulla velocità con cui l'alimento può deteriorarsi. Un'elevata carica microbica può accelerare i processi di decomposizione e compromettere la sicurezza del prodotto. Allo stesso modo, il valore di pH dell'alimento influisce sulla sua stabilità; alimenti con valori di pH

molto acidi o molto alcalini sono generalmente meno suscettibili alla crescita di microrganismi, mentre quelli con un pH neutro possono essere più vulnerabili al deterioramento. Inoltre, la presenza di inibitori e conservanti, come sali, acidi e altre sostanze chimiche, contribuisce a estendere la shelf life del prodotto, mantenendo la sua qualità per periodi più lunghi. Questi fattori sono utilizzati anche per classificare gli alimenti in categorie di deperibilità, che spaziano da poco deperibili a mediamente deperibili e molto deperibili (tab.4.1).

Tab.4.1: Classificazione di alcuni prodotti a seconda della conservabilità

<i>Alimenti</i>	<i>Modalità di deterioramento</i>	<i>Shelf life (giorni)</i>
<u><i>Molto deperibili</i></u>		
<i>Latte e latticini</i>	<i>Acidificazione, irrancidimento, proliferazione microbica</i>	<i>7-30 a 0-7°C</i>
<i>Prodotti da forno freschi</i>	<i>Ammuffimento, essiccamento, irrancidimento</i>	<i>2-7 a T ambiente</i>
<i>Carni rosse</i>	<i>Variazione di colore, irrancidimento, proliferazione microbica</i>	<i>3-4 a 0-7°C</i>
<i>Carni bianche</i>	<i>Variazione di colore, irrancidimento, proliferazione microbica</i>	<i>2-7 a 0-7°C</i>
<i>Prodotti ittici marini</i>	<i>Variazione di colore, irrancidimento, proliferazione microbica</i>	<i>3-14 a 0-2°C</i>
<i>Ortofrutta</i>	<i>Irrancidimento, proliferazione microbica</i>	<i>Variabile a T ambiente</i>



Le *variabili ambientali* ( $E_i$ ), come la temperatura, l'umidità e la concentrazione di gas nell'ambiente, possono avere un impatto significativo sui tempi di shelf life degli alimenti, alterando la loro durabilità anche in maniera sostanziale. Tuttavia, questi cambiamenti ambientali non sono sufficienti a trasformare un alimento altamente stabile in uno molto deperibile. Piuttosto, essi possono influenzare e amplificare l'importanza di variabili intrinseche dell'alimento. Ad esempio, temperature più basse possono rallentare la crescita microbica, rendendo la carica microbica meno influente nella determinazione della shelf life rispetto ad altre variabili. In tali condizioni, altri fattori intrinseci, come la presenza di ossidanti o la degradazione dei nutrienti, possono diventare più rilevanti. Allo stesso modo, cambiamenti nell'umidità o nella concentrazione di gas ambientale possono esaltare l'effetto di variabili specifiche dell'alimento che altrimenti potrebbero essere considerate secondarie. In sintesi, sebbene le condizioni ambientali non possano trasformare radicalmente la natura di un alimento in termini di stabilità, esse possono comunque alterare il peso relativo delle variabili intrinseche e modificare la criticità di alcuni fattori rispetto ad altri. Quindi, un cambiamento nelle condizioni ambientali può far emergere l'importanza di aspetti dell'alimento che erano meno significativi in altre circostanze, influenzando così la durata effettiva della shelf life. Un ambiente particolarmente rilevante e specifico è quello all'interno della confezione, che può variare notevolmente a causa delle proprietà particolari del packaging. Questo microambiente è unico e si modifica in base ai materiali e alle tecnologie utilizzate per il confezionamento. Ad esempio, le confezioni possono includere atmosfere modificate, dove i gas all'interno sono regolati per ottimizzare la conservazione del prodotto, o barriere speciali che controllano l'umidità e l'ossigeno. Alcuni imballaggi possono anche avere rivestimenti o film che influenzano la permeabilità e proteggono il contenuto da fattori esterni come luce e aria, che potrebbero altrimenti accelerare il deterioramento. Inoltre, il packaging può influenzare la temperatura interna e mantenere condizioni stabili che sono diverse da quelle dell'ambiente esterno. Questo può aiutare a preservare la freschezza e prolungare la shelf life del prodotto. Pertanto, il microambiente creato all'interno della confezione

è determinante nella conservazione dell'alimento e può avere un impatto significativo sulla durata e sulla qualità del prodotto.

Infine, le *variabili specifiche del packaging* (Pi) giocano un ruolo cruciale nella determinazione della shelf life del prodotto. Tra queste variabili rientrano la capacità dell'imballaggio di fungere da barriera contro gas e vapori, la sua trasparenza alla luce, la resistenza a sollecitazioni meccaniche e termiche, e l'inerzia chimica quando viene a contatto con l'alimento. Questi aspetti del packaging influenzano e modulano le condizioni ambientali già citate, creando un "microambiente" interno che differisce da quello esterno, ovvero il macroambiente. Inoltre, il packaging interagisce direttamente con il prodotto, alterandone la suscettibilità al deterioramento. Per esempio, un imballaggio con una barriera efficace contro l'ossigeno e l'umidità può rallentare il processo di ossidazione e umidificazione, prolungando la freschezza dell'alimento. Allo stesso modo, un materiale resistente a sollecitazioni meccaniche può proteggere il prodotto durante il trasporto e la manipolazione, riducendo il rischio di danni fisici che potrebbero accelerare il deterioramento.



*Fig.4.13: Fasi di deterioramento di una mela nel tempo*

In conclusione, le prestazioni dell'imballaggio influenzano significativamente la shelf life degli alimenti, sia in termini quantitativi (quanto a lungo il prodotto rimane conservato) sia in termini

qualitativi (quali meccanismi di degradazione predominano). Per alcuni alimenti, come i prodotti secchi ricchi di grassi, la capacità di barriera del materiale di imballaggio può cambiare notevolmente l'attributo di qualità critico. Ad esempio, un imballaggio con alta permeabilità al vapore ma bassa permeabilità all'ossigeno può influenzare negativamente la shelf life di un prodotto secco e grasso principalmente a causa della trasmissione dell'umidità. In tal caso, l'umidità che entra può causare il rammollimento del prodotto, riducendo la sua qualità. Al contrario, un imballaggio che è impermeabile al vapore ma permeabile all'ossigeno potrebbe esporre il prodotto a un rischio maggiore di irrancidimento, con la shelf life che risulta essere limitata dalla permeabilità all'ossigeno e dalla trasparenza alla luce. Per i prodotti vegetali ad alta respirazione, la situazione è diversa. Un imballaggio troppo permeabile ai gas può accelerare la respirazione aerobica, portando a un decadimento più rapido del prodotto a causa della senescenza aerobica naturale. Al contrario, un imballaggio eccessivamente poco permeabile ai gas può causare un metabolismo anaerobico, con conseguente accumulo di sostanze che alterano pesantemente le caratteristiche sensoriali del prodotto e influenzano i tempi e le modalità di deterioramento. In sintesi, le caratteristiche del packaging determinano non solo la durata di conservazione del prodotto ma anche i principali meccanismi attraverso cui il prodotto stesso può degradarsi [199].

## CAPITOLO 5

# Risultati e discussione

### **Introduzione**

In questo capitolo verranno presentati i risultati ottenuti dalle analisi condotte, basati sugli strumenti e le metodiche descritti nel capitolo precedente. Attraverso un'accurata osservazione e misurazione, i dati raccolti forniranno una panoramica dettagliata sull'efficacia degli imballaggi sostenibili e sul loro impatto sulla conservazione del prodotto.

### **5.1 Caratterizzazione delle dispersioni polimeriche a base di amido**

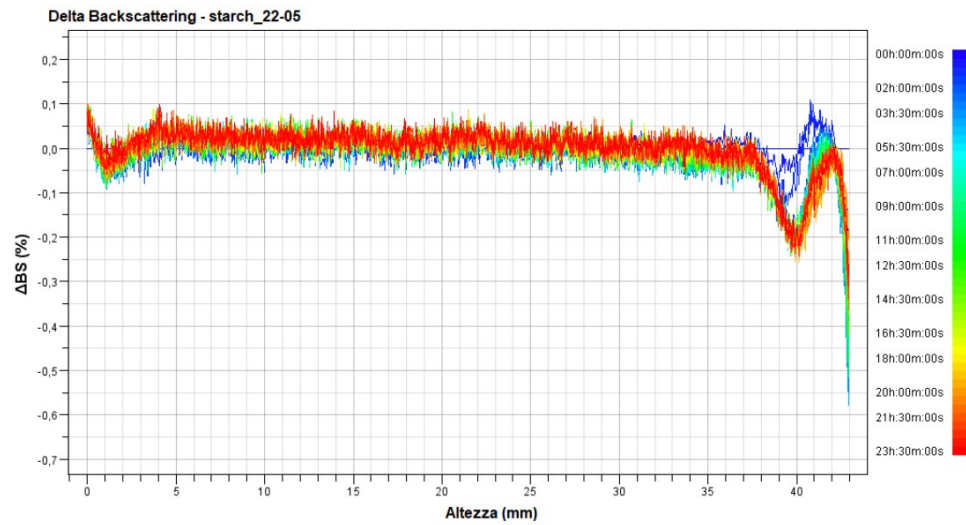
Questa parte di capitolo sulla discussione dei risultati, si concentra sulla caratterizzazione delle dispersioni polimeriche a base di amido, un materiale, come abbiamo visto, di crescente interesse nell'ambito della sostenibilità e dell'imballaggio alimentare. Per sfruttarne a pieno le potenzialità, è fondamentale comprendere le sue proprietà fisiche e chimiche, nonché le interazioni con altri componenti durante la formulazione delle dispersioni. Saranno quindi presentati i risultati dell'analisi di stabilità e delle analisi reologiche condotte sia per la dispersione amido/acetone, sia per la dispersione amido/acqua.

### **5.1.1 Analisi della stabilità attraverso il Turbiscan**

#### **Campione S-A**

Nella figura sottostante (figura 5.1) sono mostrati i risultati dell'analisi di stabilità per quanto riguarda la dispersione di amido e acetone. È importante sottolineare che, trattandosi di una dispersione opaca e considerando che il valore di T (trasmittanza) è inferiore allo 0,2%, è preferibile lavorare in back scattering.

## Delta BS



## Delta T

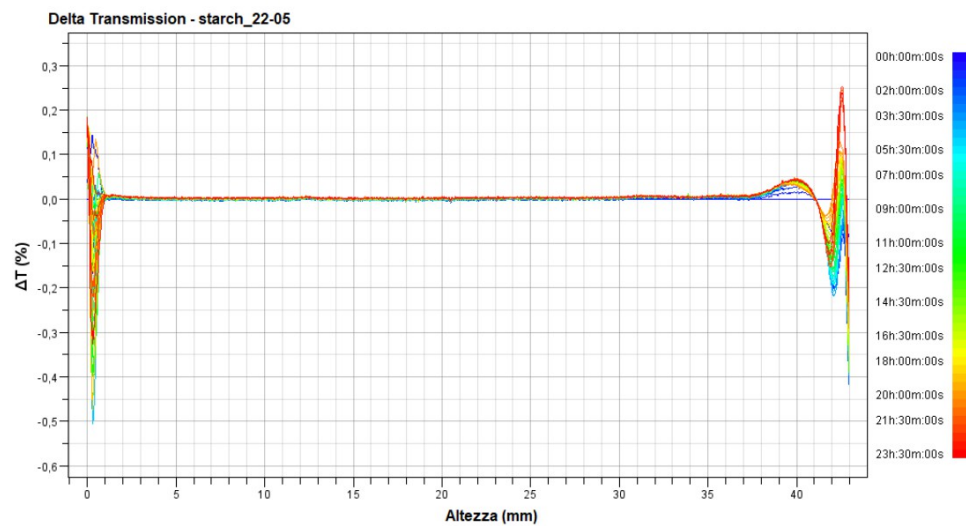
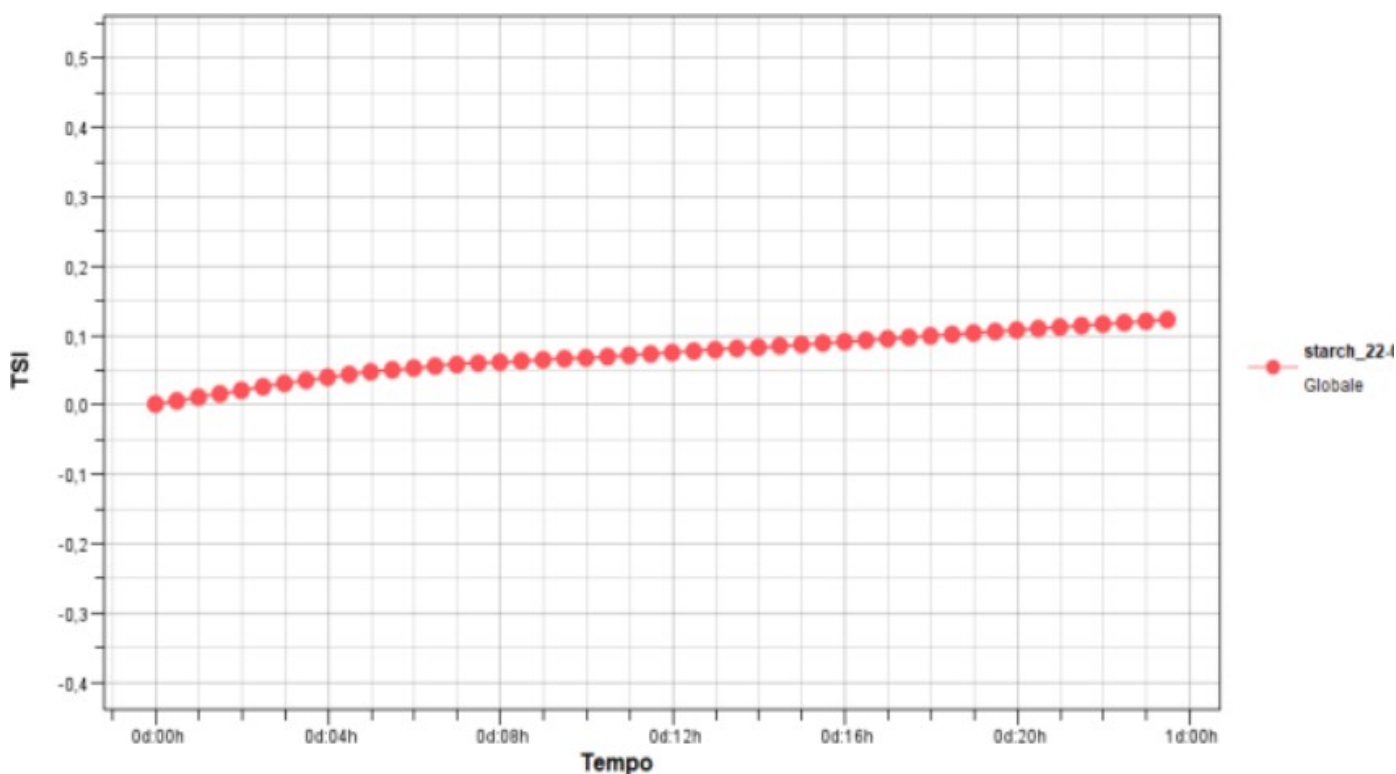


Fig.5.1: Delta Backscattering ( $\Delta BS$ ) e Delta Transmission ( $\Delta T$ )

Il grafico del Delta Backscattering ( $\Delta BS$ ) mostra, sull'asse orizzontale, l'altezza del campione espressa in millimetri, mentre sull'asse verticale rappresenta la variazione della retro-diffusione ( $\% \Delta BS$ ). I diversi colori presenti nel grafico corrispondono alle misurazioni effettuate in vari momenti, come indicato dalla scala temporale a destra.

Per quanto concerne la stabilità del campione, l'analisi della retro-diffusione ( $\% \Delta BS$ ) rivela un comportamento relativamente costante nella maggior parte dell'altezza, tra circa 5 mm e 35 mm. Tale risultato indica che, in questa fascia, non si riscontrano variazioni significative nelle dimensioni delle particelle né nella loro aggregazione, suggerendo un buon grado di omogeneità del campione. Tuttavia, avvicinandosi al fondo del campione, tra 0 e 5 mm, si osservano variazioni iniziali della retro-diffusione. Questo fenomeno potrebbe indicare la presenza di particelle più dense che tendono a sedimentarsi, evidenziando un potenziale problema di stabilità nella formulazione, che potrebbe compromettere l'uniformità del prodotto nel lungo termine. Nella parte superiore del campione, oltre i 35 mm, si registra un aumento marcato della retro-diffusione, il che solleva preoccupazioni circa fenomeni di aggregazione o cambiamenti nelle dimensioni delle particelle. Questo comportamento potrebbe suggerire un fenomeno di creaming, in cui le particelle più leggere tendono a salire verso la superficie, compromettendo ulteriormente la stabilità complessiva del sistema. Tali osservazioni mettono in evidenza l'importanza di monitorare attentamente la stabilità delle dispersioni, poiché anche piccole variazioni nella struttura interna possono portare a significativi cambiamenti nelle proprietà reologiche e funzionali del materiale. Un approccio critico a queste dinamiche è fondamentale per ottimizzare le formulazioni e garantire la loro efficacia e sicurezza nell'applicazione.



*Fig. 5.2: Cinetica di destabilizzazione globale*

Il grafico sopra (fig.5.2) illustra la cinetica di destabilizzazione globale di una dispersione di amido nel tempo, rappresentata dal Turbiscan Stability Index (TSI). Questo indice quantifica la stabilità di una dispersione, con valori più elevati che indicano un aumento dell'instabilità. Sull'asse delle ascisse è riportato il tempo in ore (da 0 a 24), durante il quale è stata monitorata la dispersione, mentre l'asse delle ordinate rappresenta il TSI, che misura il grado di stabilità.

Valori positivi del TSI indicano una crescente instabilità, mentre eventuali valori negativi potrebbero derivare da errori di misura o da dinamiche di stabilizzazione temporanee. All'inizio del monitoraggio, il TSI si avvicina allo zero, suggerendo una stabilità iniziale della dispersione. Tuttavia, con il passare del tempo, il TSI aumenta lentamente e in modo costante, segnalando una graduale

destabilizzazione della dispersione di amido. Dopo circa 24 ore, il TSI raggiunge un valore intorno a 0,3, indicando cambiamenti nella dispersione, sebbene non siano significativi.

La dispersione di amido evidenzia segni di lieve destabilizzazione nel corso delle 24 ore, come mostrato dall'aumento graduale del TSI. Questo comportamento suggerisce un processo lento, come sedimentazione o flocculazione. La progressione regolare dell'aumento del TSI indica che non si sono verificati eventi di destabilizzazione rapida o separazioni di fase significative durante il monitoraggio. Sebbene la dispersione manifesti segni di destabilizzazione, il processo avviene a un ritmo piuttosto lento.

Per una valutazione più completa della stabilità a lungo termine del campione, sarebbe utile estendere il periodo di monitoraggio oltre le 24 ore, al fine di osservare ulteriori evoluzioni nel comportamento della dispersione. In sintesi, la dispersione di amido analizzata con il Turbiscan mostra una buona stabilità nel breve termine, con una leggera tendenza alla destabilizzazione che potrebbe diventare significativa solo nel lungo periodo.

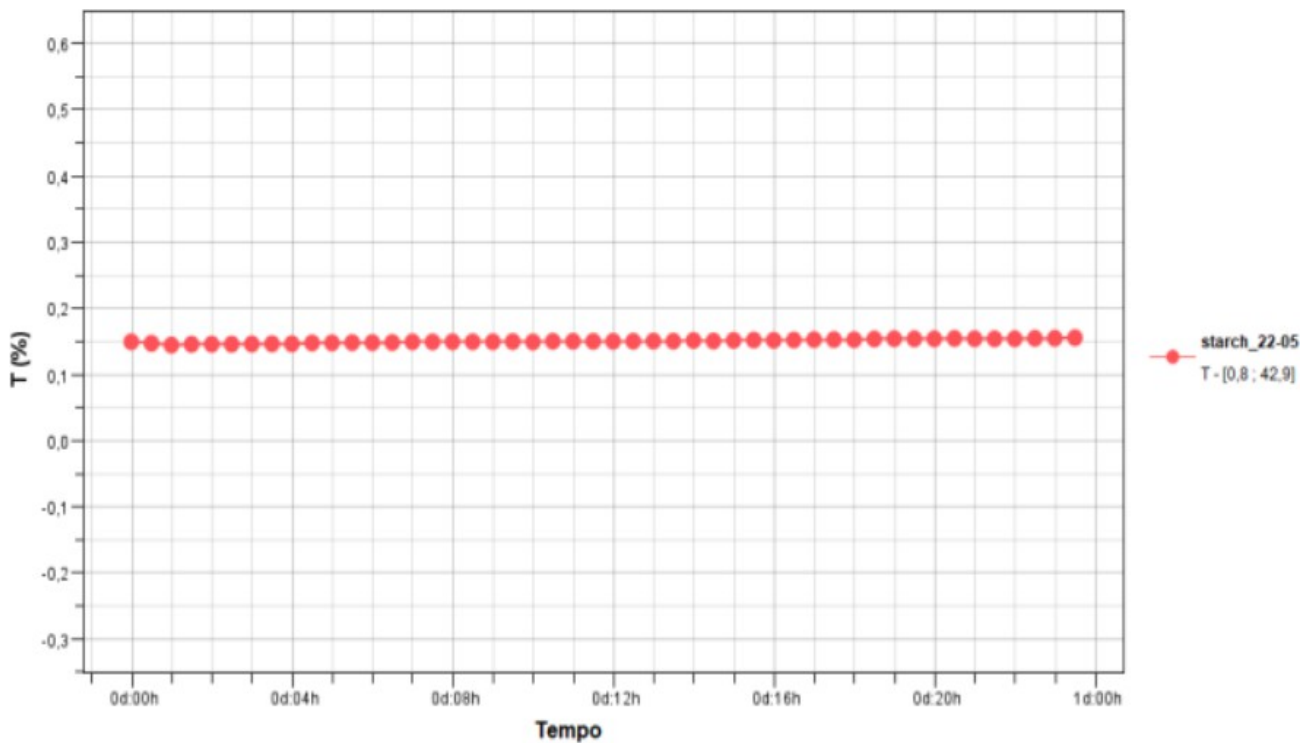


Fig.5.3: Valore medio della trasmissione

Il grafico (fig.5.3) illustra l'andamento della trasmissione luminosa attraverso una dispersione di amido monitorata per 24 ore con il Turbiscan. Sull'asse delle ascisse (x) è riportato il tempo, espresso in ore, mentre sull'asse delle ordinate (y) è rappresentata la percentuale di trasmissione della luce (%T) attraverso il campione.

Dall'analisi emerge che la trasmissione media della luce rimane costante attorno allo 0,1% durante tutto il periodo di monitoraggio, senza variazioni significative. Questo dato indica che la trasparenza del campione non subisce cambiamenti nel tempo, evidenziando una stabilità della dispersione in termini di trasmissione luminosa. La stabilità della trasmissione osservata suggerisce che non ci siano stati cambiamenti significativi nella struttura o nella concentrazione delle particelle presenti nella dispersione di amido. Se fossero avvenuti processi rilevanti di aggregazione, flocculazione o sedimentazione, ci si sarebbe aspettati variazioni nel comportamento della trasmissione della luce.

Tuttavia, l'assenza di tali variazioni sottolinea la buona stabilità ottica del campione. Questo risultato è coerente con quanto già osservato nel grafico della "Cinetica di Destabilizzazione Globale", che mostrava solo una leggera destabilizzazione. La costanza del valore medio di trasmissione rinforza l'idea che il campione di amido sia stabile nel breve termine e non presenti segni evidenti di degrado strutturale o separazione delle particelle. In sintesi, il grafico del "Valore Medio (Trasmissione)" supporta l'interpretazione che la dispersione di amido monitorata sia stabile nel periodo di 24 ore, senza segni significativi di aggregazione o sedimentazione che possano influenzare la trasmissione luminosa attraverso il campione.

### **Campione S-W**

Come nel campione precedente, le figure seguenti (fig. 5.4 e 5.5) presentano i risultati dell'analisi di stabilità, focalizzandosi sul Delta Backscattering ( $\Delta BS$ ) e sul Delta Transmission ( $\Delta T$ ) per la dispersione di amido e acqua. Dal grafico emerge che il  $\Delta T$  è pari o inferiore allo 0,2%, indicando una notevole opacità della dispersione. Pertanto, le osservazioni e le considerazioni che seguono si baseranno principalmente sul Delta Backscattering, poiché questa misura risulta più indicativa delle proprietà del campione in queste condizioni.

## Delta BS

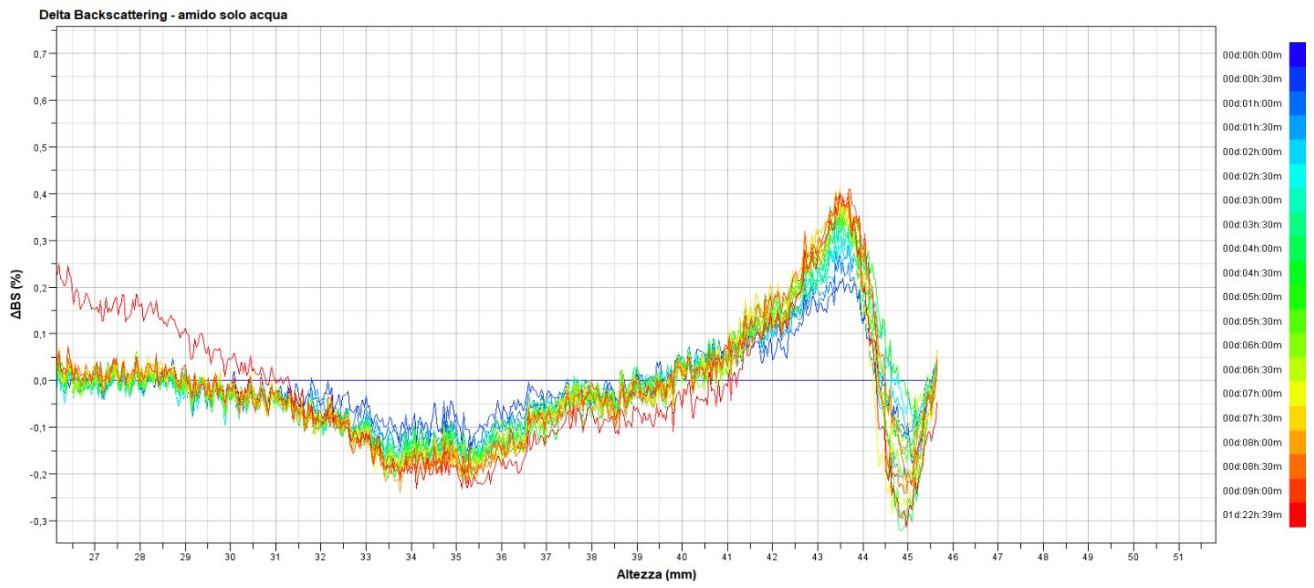


Fig.5.4: Delta Backscattering ( $\Delta BS$ )

## Delta T

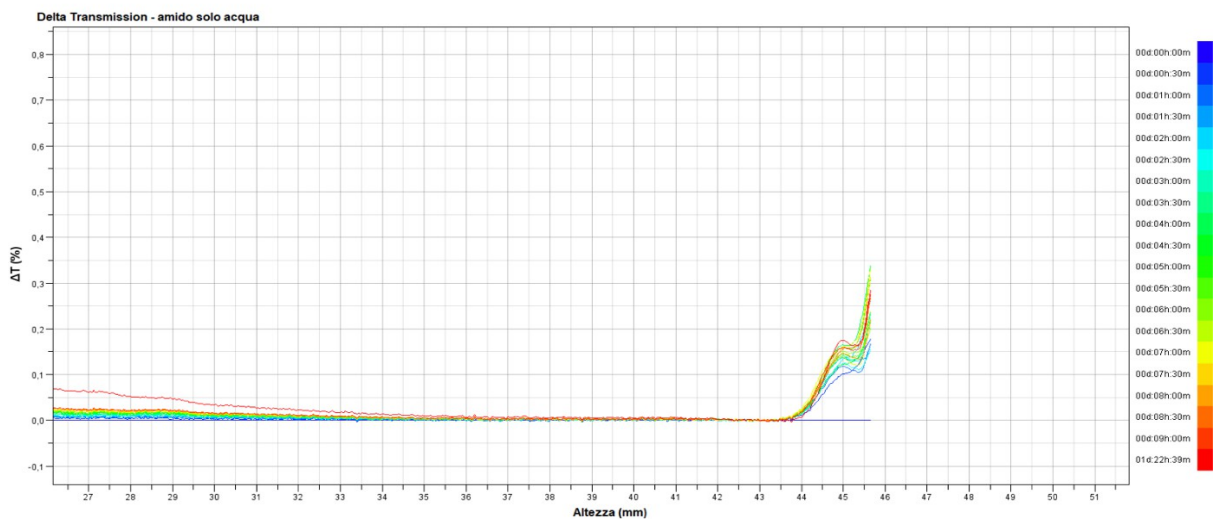


Fig.5.5: Delta Transmission ( $\Delta T$ )

Il grafico del Delta Backscattering ( $\Delta$ BS), come nel caso precedente, illustra la variazione percentuale della retrodiffusione rispetto al tempo iniziale, con l'altezza del campione in millimetri sull'asse X e i valori di  $\Delta$ BS sull'asse Y. Le diverse linee colorate rappresentano misurazioni effettuate a intervalli regolari, ad esempio ogni 30 minuti per un totale di 12 ore e 30 minuti. La retrodiffusione indica la quantità di luce diffusa dalle particelle nel campione, e variazioni in questo parametro possono riflettere cambiamenti nella dimensione, concentrazione e distribuzione delle particelle. Dal grafico emerge una diminuzione della retrodiffusione nella maggior parte del campione. Questo suggerisce una diminuzione della concentrazione di particelle nella zona centrale, probabilmente a causa della sedimentazione. Nelle aree superiori e inferiori, le variazioni sono più marcate, evidenziando un accumulo di particelle al fondo e, probabilmente, anche verso la superficie (creaming).

In conclusione, i dati confermano la presenza di sedimentazione. Le particelle più dense tendono a depositarsi, evidenziando una distribuzione non completamente omogenea nel campione. Questo suggerisce che, sebbene la dispersione sia relativamente stabile, le tendenze di sedimentazione potrebbero compromettere la sua uniformità nel tempo, ponendo interrogativi sulla sua applicabilità a lungo termine.

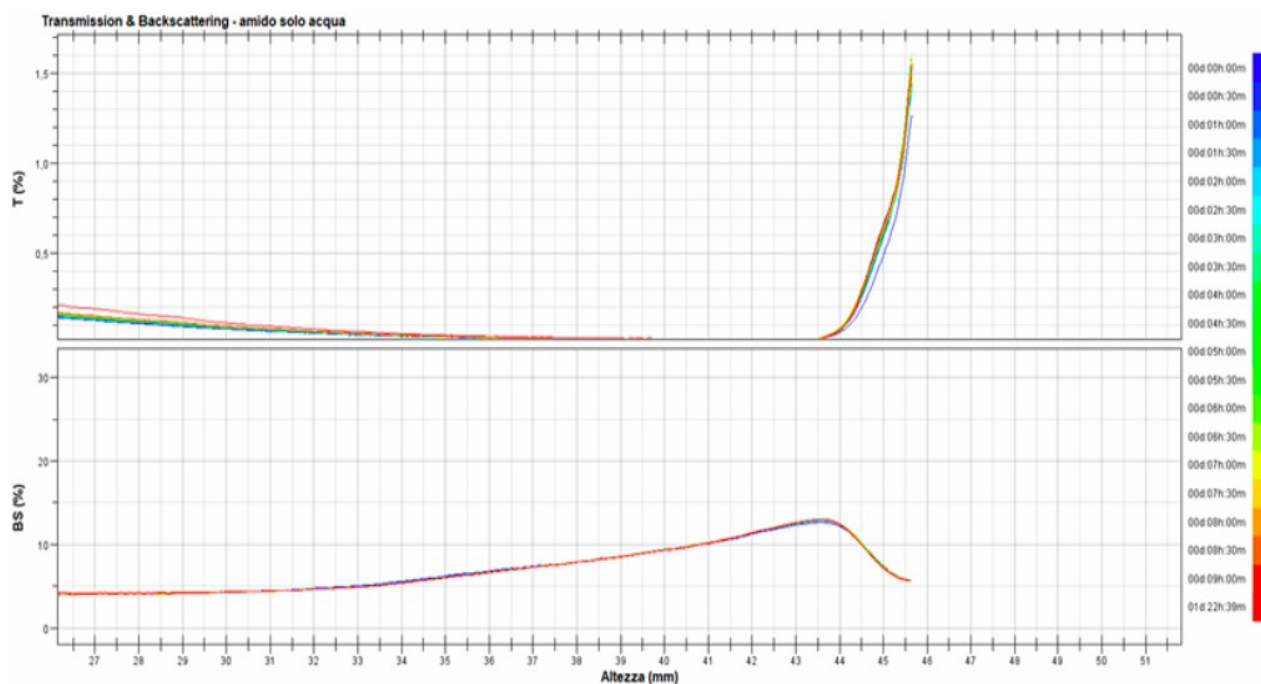


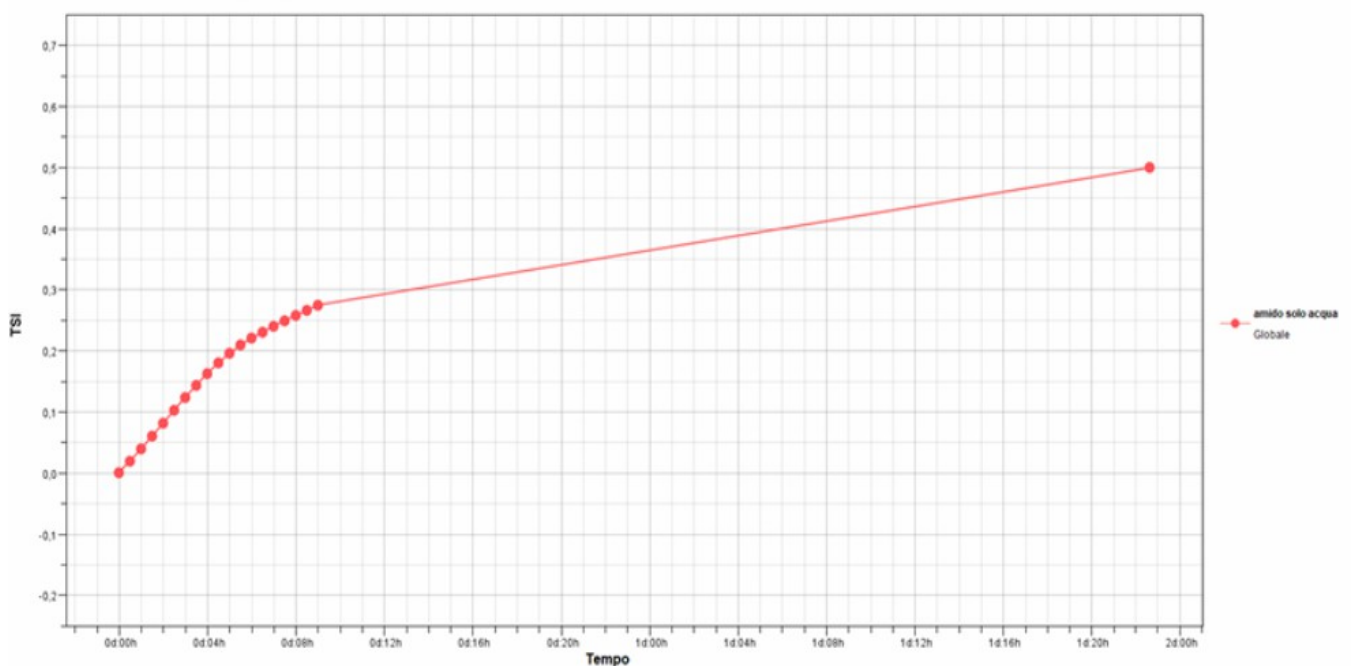
Fig.5.6: *Trasmissione (T) e retro-diffusione (BS)*

Nel grafico sopra riportato (fig.5.6), la trasmissione della luce è rappresentata nella parte superiore, evidenziando come la luce interagisce con la soluzione. I valori di trasmissione risultano molto bassi, inferiori all'1,5%, indicando che la soluzione è altamente torbida; ciò implica che la luce viene principalmente dispersa o assorbita piuttosto che trasmessa. Nella parte inferiore del grafico è mostrata la retro-diffusione, che rappresenta la percentuale di luce che viene retro-diffusa dalla soluzione. Si osserva un aumento graduale della retro-diffusione con l'altezza del campione, fino a un significativo picco intorno ai 46 mm. Questo picco suggerisce una notevole sedimentazione o flocculazione delle particelle di amido in quella zona.

I cambiamenti nel tempo, indicati nella leggenda a destra e misurati da 0h:00m a 0h:21m:30m, rivelano che, all'inizio (rappresentato dai colori blu), la retro-diffusione è relativamente bassa e costante. Tuttavia, con il passare del tempo (i colori si spostano verso il rosso), la retro-diffusione aumenta, soprattutto nella parte superiore del campione, intorno ai 46 mm. Questo suggerisce che le

particelle di amido tendono ad aggregarsi e sedimentare nel tempo, portando a un incremento della retro-diffusione e a una riduzione della trasmissione luminosa.

L'analisi condotta indica che la soluzione di amido in acqua presenta instabilità, con le particelle che tendono a sedimentare nel tempo.



All'inizio dell'osservazione, da 0h:00m a circa 0h:50m, il TSI aumenta rapidamente da 0 a 0,3, indicando una destabilizzazione significativa. Successivamente, il TSI continua a salire, ma a un ritmo più lento, suggerendo una progressiva stabilizzazione.

In sintesi, il grafico evidenzia una destabilizzazione iniziale marcata, seguita da un aumento costante del TSI nel tempo, con un rallentamento della velocità di destabilizzazione dopo la prima ora. Ciò indica che le particelle di amido si aggregano e sedimentano, confermando i risultati osservati in precedenti analisi di trasmissione e retro-diffusione.

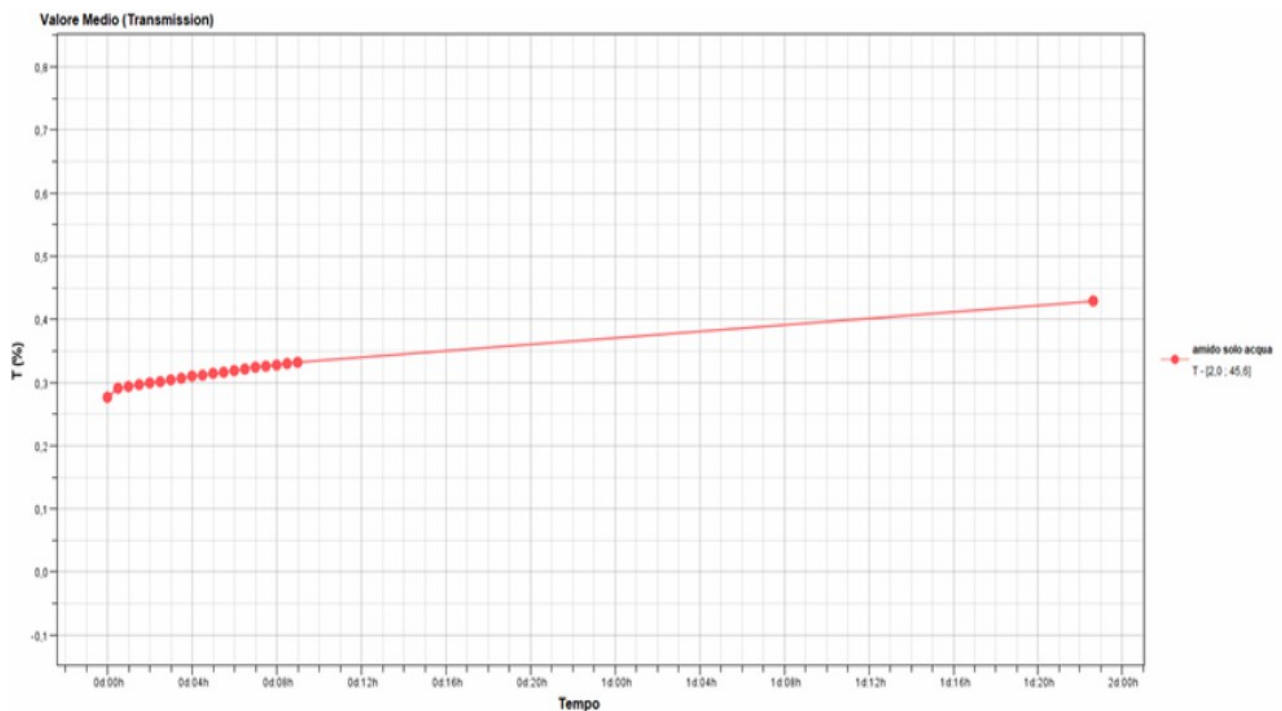


Fig.5.8: Valore medio della trasmissione.

Infine, quest'ultimo grafico riportato sopra (fig.5.8), mostra l'andamento della trasmissione del campione nel tempo, evidenziando un lieve aumento della trasparenza. Inizialmente, la trasmittanza è bassa, intorno allo 0,3%, indicando torbidità dovuta a particelle in sospensione. Con il passare delle ore, questo valore sale lentamente fino a raggiungere lo 0,38% dopo circa 24 ore, suggerendo un

fenomeno di sedimentazione che facilita il passaggio della luce. Nonostante l'incremento, la variazione è graduale, indicando una relativa stabilità del campione, che rimane torbido nella maggior parte del tempo. La leggera tendenza alla separazione delle particelle verso il basso si manifesta in un incremento lento della trasparenza, senza segni significativi di instabilità.

### **Analisi critica delle differenze di stabilità tra le dispersioni di amido in acetone e in acqua**

L'acetone esercita un effetto stabilizzante sulla dispersione di amido, in particolare nella zona centrale del campione. Tuttavia, tende a favorire fenomeni di separazione di fase alle estremità, causando sedimentazione al fondo e formazione di creaming sulla superficie. Ciò suggerisce che, mentre l'acetone contribuisce a mantenere una buona stabilità al centro, può comportare una certa destabilizzazione nelle aree periferiche.

Al contrario, l'uso dell'acqua evidenzia una destabilizzazione più pronunciata della dispersione, con una sedimentazione accelerata ed una stabilità inferiore. In termini di cinetica di aggregazione, l'acetone sembra rallentare il processo di destabilizzazione, permettendo una sedimentazione più graduale, mentre l'acqua accelera questo processo, indicando una minore stabilità della dispersione.

In sintesi, l'acetone svolge un ruolo fondamentale nel mantenimento della stabilità della dispersione di amido, riducendo la velocità di sedimentazione e favorendo una distribuzione più uniforme delle particelle. La sostituzione con acqua compromette questa stabilità, portando a una destabilizzazione più rapida e a una sedimentazione più evidente.

## 5.1.2 Analisi reologica

### Campione S-A

Il reometro è stato impiegato per valutare in modo approfondito le proprietà reologiche dei campioni analizzati, con l'obiettivo di comprendere il comportamento viscoelastico dei materiali in condizioni di flusso controllato. Questa analisi è cruciale, poiché le proprietà reologiche influenzano direttamente le prestazioni dei materiali in applicazioni pratiche, come nel caso degli imballaggi alimentari o di altre formulazioni polimeriche.

In questo capitolo, verranno presentati e discussi i principali risultati emersi dalle analisi reologiche. Un'attenzione particolare sarà dedicata alla comparazione tra i due solventi utilizzati, esplorando come ciascuno di essi influisca su viscosità ed elasticità dei campioni. Questo confronto non solo permetterà di evidenziare le differenze nelle prestazioni dei materiali, ma contribuirà anche a identificare le soluzioni ottimali per applicazioni specifiche, ottimizzando così le proprietà desiderate nei prodotti finali. Attraverso questa analisi, si mira a fornire una visione più chiara delle interazioni tra i componenti delle dispersioni e di come queste interazioni possano essere sfruttate per migliorare la qualità e l'efficacia dei materiali utilizzati.

La figura sottostante (fig.5.9) mostra l'andamento della viscosità in funzione della temperatura con rampa di riscaldamento nel caso della dispersione a base di amido ed acetone attraverso misure di SSRTRT (**step shear rate temperature ramp test**).

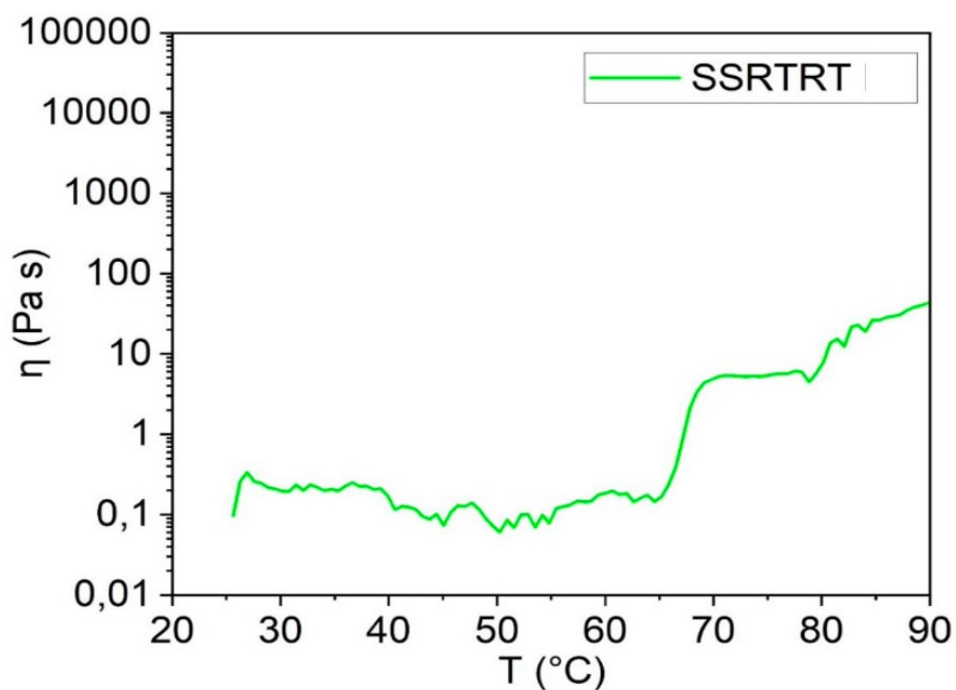
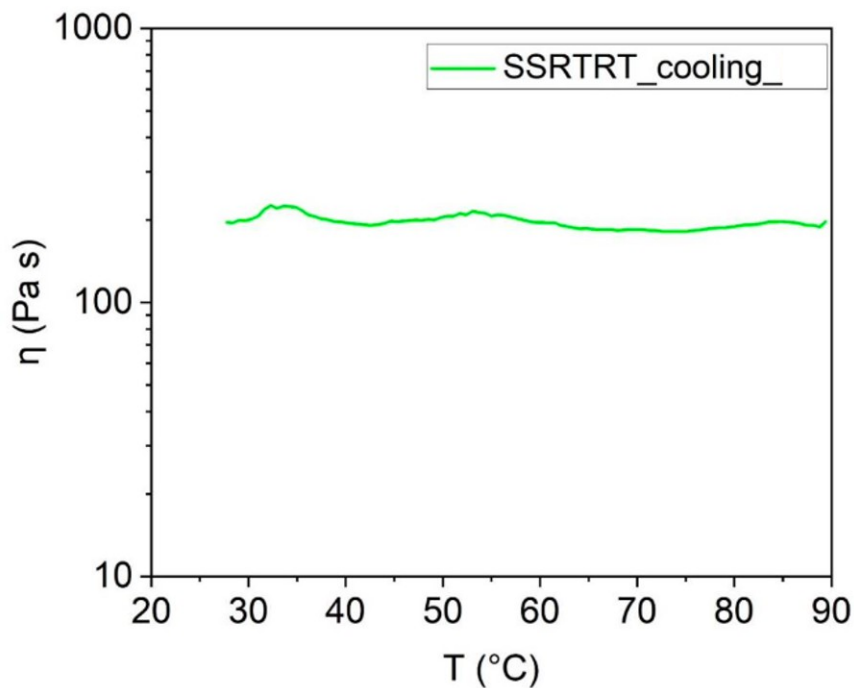


Fig.5.9: Andamento della viscosità in funzione della temperatura con rampa di riscaldamento.

All'inizio del grafico, a temperature più basse, la viscosità si mantiene relativamente stabile e contenuta, variando tra 0,07 e 0,5 Pa·s nei valori compresi tra 20°C e 60°C. Questo comportamento indica che il fluido presenta una viscosità costante e ridotta in questo intervallo di temperatura. Intorno ai 60°C, si inizia a notare un aumento della viscosità; essa raggiunge livelli decisamente più elevati con l'innalzamento della temperatura. A circa 90°C, la viscosità supera i 100 Pa·s, mostrando un incremento significativo rispetto ai valori iniziali.

Questo andamento suggerisce che il campione mantiene una viscosità bassa e relativamente costante a temperature inferiori, ma diventa molto più denso a temperature elevate. Tale comportamento indica una transizione di stato da liquido a gel, in cui le molecole si dispongono in una struttura reticolare tridimensionale che intrappola il solvente, formando una rete che aumenta la viscosità del materiale.

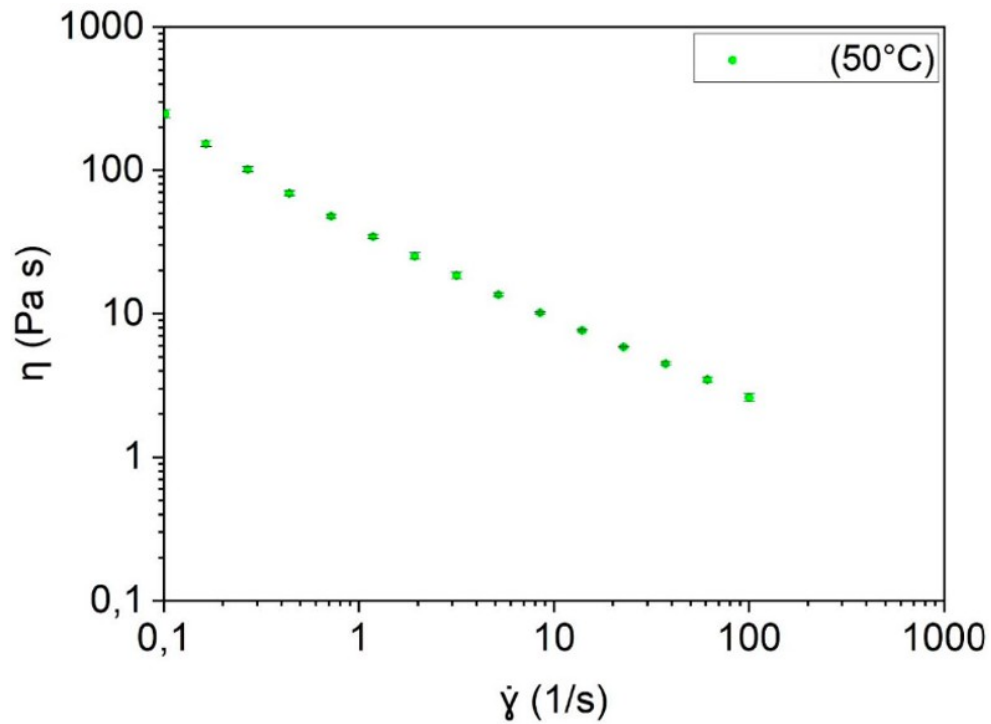
Successivamente, il campione è stato sottoposto a misure di SSRTRT ma, questa volta, con rampa di raffreddamento, come mostrato nel grafico sottostante (Fig. 5.10).



*Fig.5.10: Andamento della viscosità in funzione della temperatura con rampa di raffreddamento.*

Dal grafico si può dedurre che il materiale raffreddato, in presenza di acetone, non presenta variazioni significative di viscosità. Non emergono, infatti, picchi rilevanti che indichino un cambiamento sostanziale nella struttura del materiale.

Infine, sempre sullo stesso campione, è stata effettuata un'analisi sulle curve di flusso (fig.5.11), il cui andamento è riportato nell'immagine che segue, dove è fissata una temperatura della velocità di deformazione di 50°C.



*Fig.5.11: Curva di flusso sul campione amido/acetone*

La curva di flusso rappresenta graficamente il comportamento reologico di un materiale in relazione alla deformazione. Essa fornisce informazioni cruciali sulle proprietà viscoelastiche del materiale, mostrando come la viscosità vari al variare della velocità di deformazione. E' possibile osservare che la viscosità diminuisce con l'aumentare della velocità di deformazione. Il comportamento è tipico di un fluido non Newtoniano, in particolare di un fluido pseudoplastico o shear-thinning. Ciò significa che il fluido diventa più scorrevole (meno viscoso) man mano che si applica una maggiore velocità di deformazione.

## Campione S-W

Sono state effettuate le stesse analisi, nelle medesime condizioni, anche per la dispersione amido/acqua.

Sono state, quindi, condotte le analisi per le misure di SSRTRT. L'andamento della viscosità in funzione della temperatura con rampa di riscaldamento è schematizzata nella figura sottostante (fig.5.12).

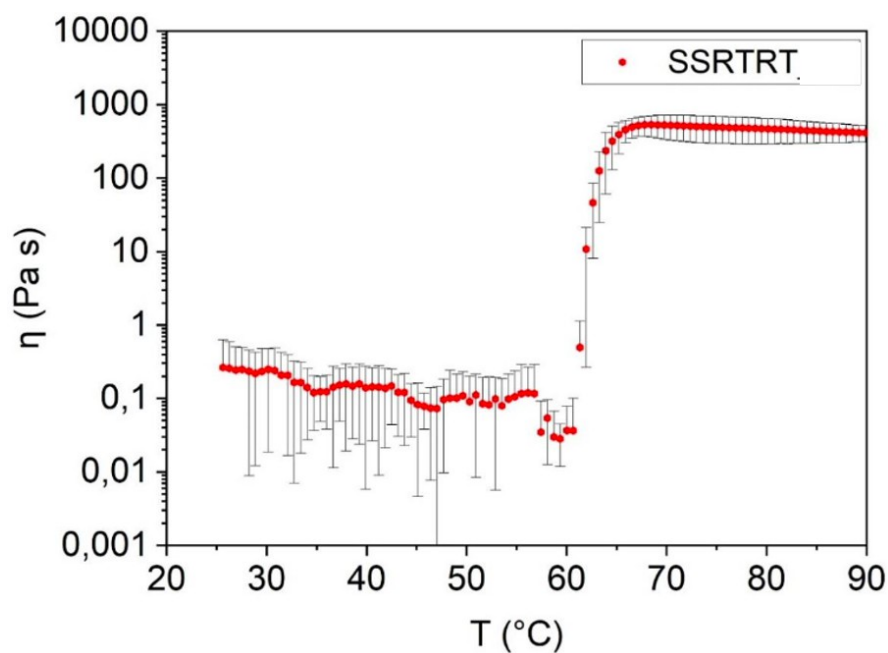


Fig.5.12: Andamento della viscosità in funzione della temperatura con rampa di riscaldamento

In questo caso è possibile notare che, fino a 55 °C, la viscosità rimane bassa e costante. A partire da 65 °C, si verifica un rapido aumento, raggiungendo circa 1000 Pa·s in un intervallo di 5 gradi,

segnalando una transizione da liquido a gel. Superati i 70 °C, la viscosità si stabilizza su valori elevati, suggerendo che il campione ha completato la sua trasformazione strutturale.

Successivamente, lo stesso campione è stato poi sottoposto a misure di SSRTRT, questa volta con rampa di raffreddamento, come mostrato nel grafico sottostante (fig.5.13).

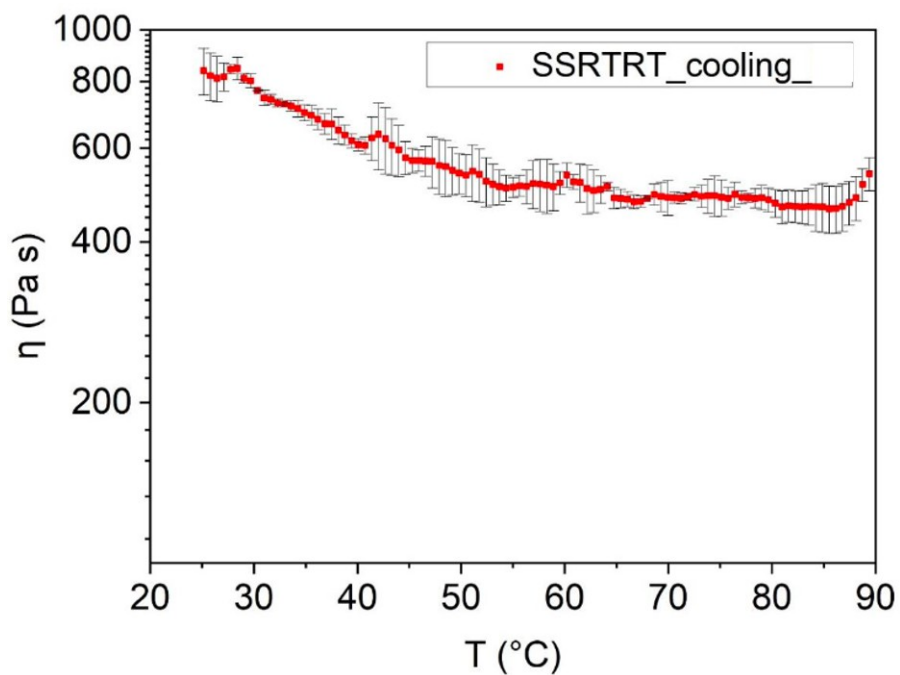


Fig.5.13: Andamento della viscosità in funzione della temperatura con rampa di raffreddamento

Il grafico rappresenta l'andamento della viscosità di un materiale durante il raffreddamento, da 90 °C a 20 °C. Inizialmente, a 90 °C, la viscosità è relativamente bassa, circa 500 Pa·s, e rimane stabile fino a  $\cong$  70 °C, indicando che il raffreddamento iniziale non influisce significativamente sulla fluidità. Tuttavia, dopo i 70 °C, la viscosità inizia a salire gradualmente, con il materiale che diventa sempre

più denso e meno fluido fino a circa 50 °C, dove si osserva un ulteriore incremento. Al di sotto di 50 °C, l'aumento della viscosità diventa più pronunciato, probabilmente a causa di un cambiamento strutturale. Infine, sotto i 30 °C, la viscosità si stabilizza su valori elevati, attorno agli 800 Pa·s, indicando un materiale altamente viscoso o rigido a basse temperature.

Infine, come nel caso precedente, è stata effettuata un'analisi sulle curve di flusso, il cui andamento è riportato nell'immagine che segue (fig.5.14).

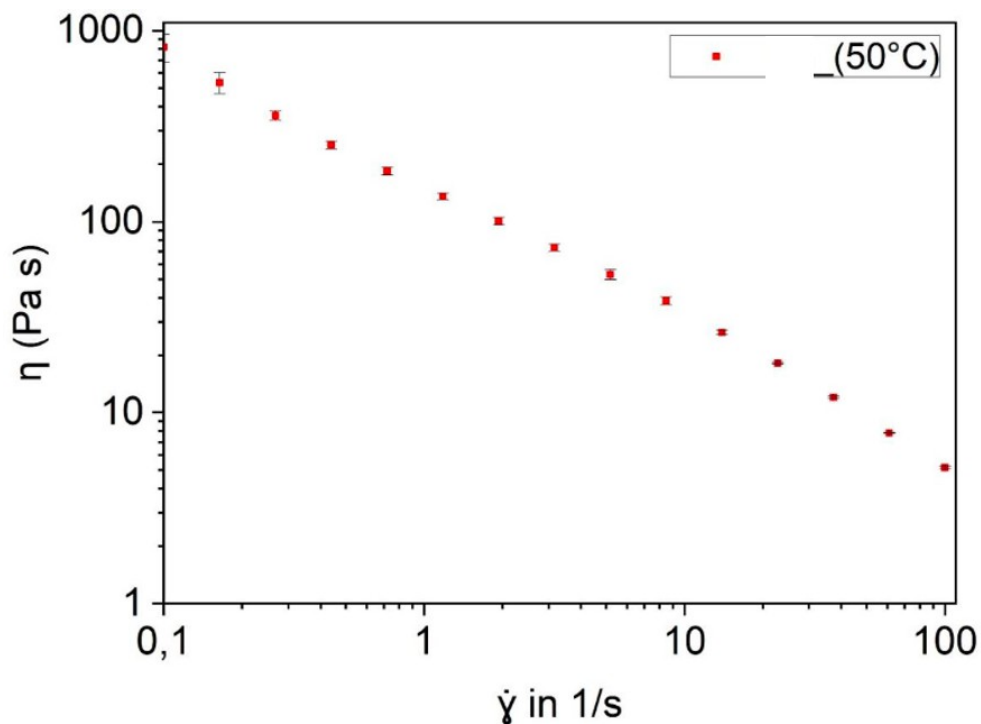
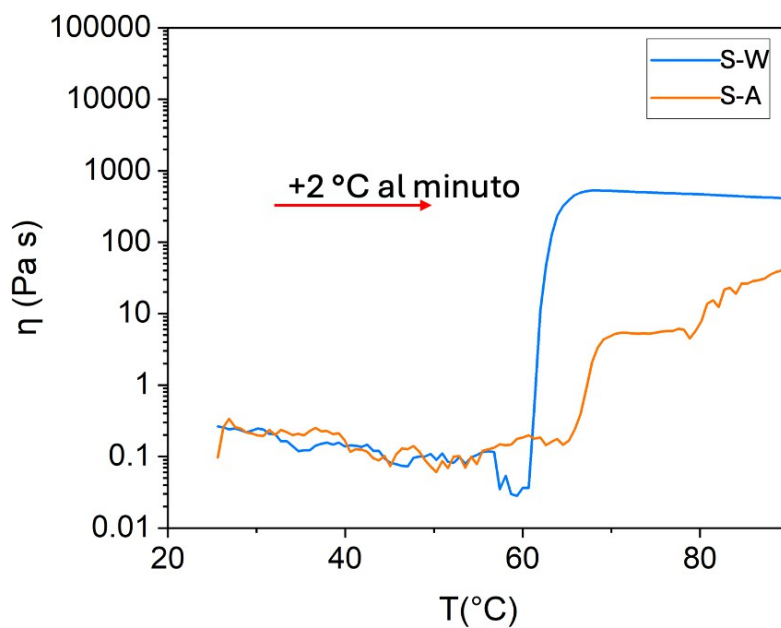


Fig.5.14: Curva di flusso sul campione amido/acqua

Il materiale mostra un comportamento di "shear thinning", con viscosità che diminuisce all'aumentare della velocità di deformazione. A basse forze, agisce come un fluido denso e resistente, tipico di gel e polimeri. A 50 °C, il materiale si comporta come un fluido non Newtoniano, con interazioni molecolari che si rompono o riorganizzano sotto deformazione, facilitando il flusso.

Alla luce dei risultati ottenuti, emergono differenze significative tra le analisi reologiche effettuate sulle due dispersioni, che evidenziano l'importanza delle interazioni molecolari nelle proprietà reologiche dei materiali. L'acetone, come solvente organico, favorisce un comportamento più fluido e stabile, mentre l'acqua, in quanto solvente ecologico, genera una viscosità maggiore e una dipendenza più marcata dal tasso di deformazione. Questo riflette la sua natura altamente polarizzata e le interazioni intermolecolari più forti.

Per un confronto più dettagliato viene riportato il grafico (fig.5.15) che illustra il confronto tra i due campioni, evidenziando la formazione del gel in momenti distinti. Questo permette di osservare le differenze nel processo di gelificazione e di valutare l'evoluzione della struttura nel tempo.



*Fig. 5.15: Confronto dei campioni S-A e S-W sull'andamento della viscosità in funzione della temperatura con rampa di riscaldamento.*

Dal grafico si evince che, mentre il campione con solo acqua come solvente si gelifica nettamente a circa 60°C, l'altro campione mostra un rallentamento nella formazione del gel. Questo

comportamento suggerisce che la presenza di acetone stia influenzando negativamente il processo di gelificazione, rendendolo più difficoltoso.

## **5.2 Caratterizzazione delle dispersioni polimeriche a base di chitosano**

Questa parte di capitolo si focalizzerà sulla caratterizzazione delle dispersioni polimeriche a base di chitosano. In particolare, verrà approfondita l'analisi di stabilità, esaminando sia le dispersioni di chitosano in combinazione con acido acetico sia quelle con acido citrico (additivo green). Inoltre, saranno presentate le analisi reologiche, che forniranno ulteriori dettagli sulle proprietà e sul comportamento dei materiali in questione.

Le analisi sulle dispersioni sono state eseguite sui campioni C-A2, C-A3 e C-C.

### **5.2.1 Analisi della stabilità attraverso il Turbiscan**

#### **Campione C-A2**

L'analisi, come per i casi precedenti, è stata condotta a 50°C e monitorata per 20 ore, con un totale di 50 scansioni. I risultati sono esposti nella figura sottostante (fig.5.16). Questi dati evidenziano non solo la stabilità del sistema, ma anche potenziali problematiche che potrebbero emergere nel lungo termine.

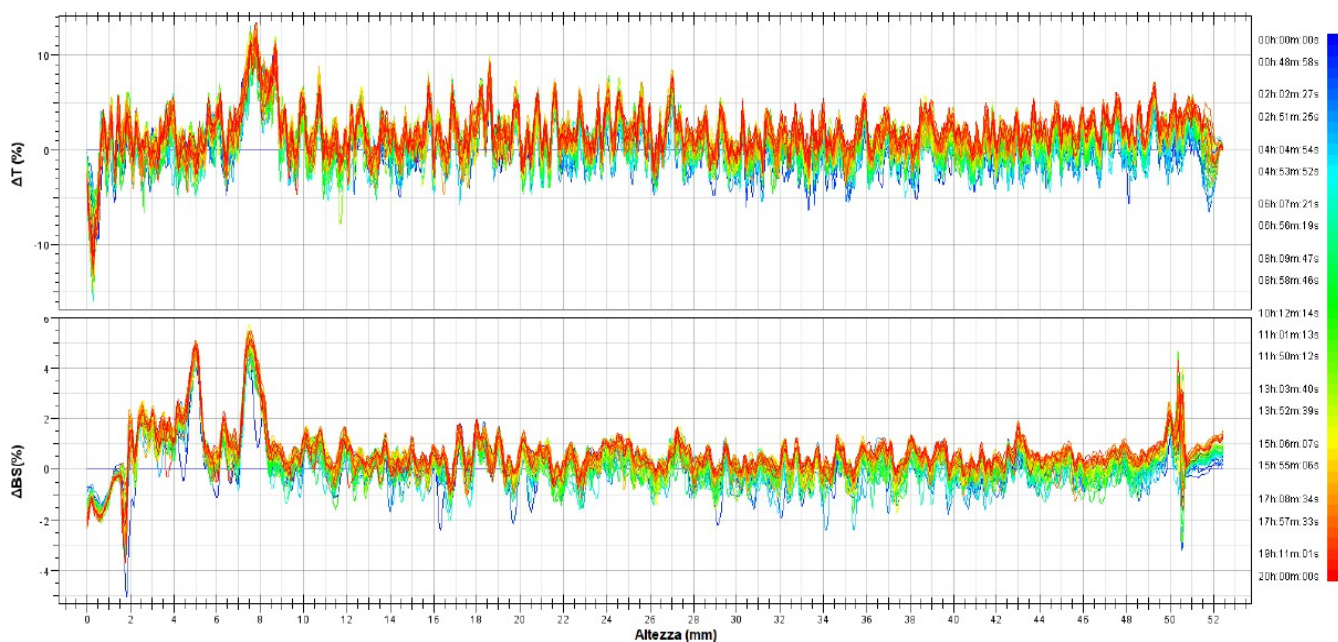


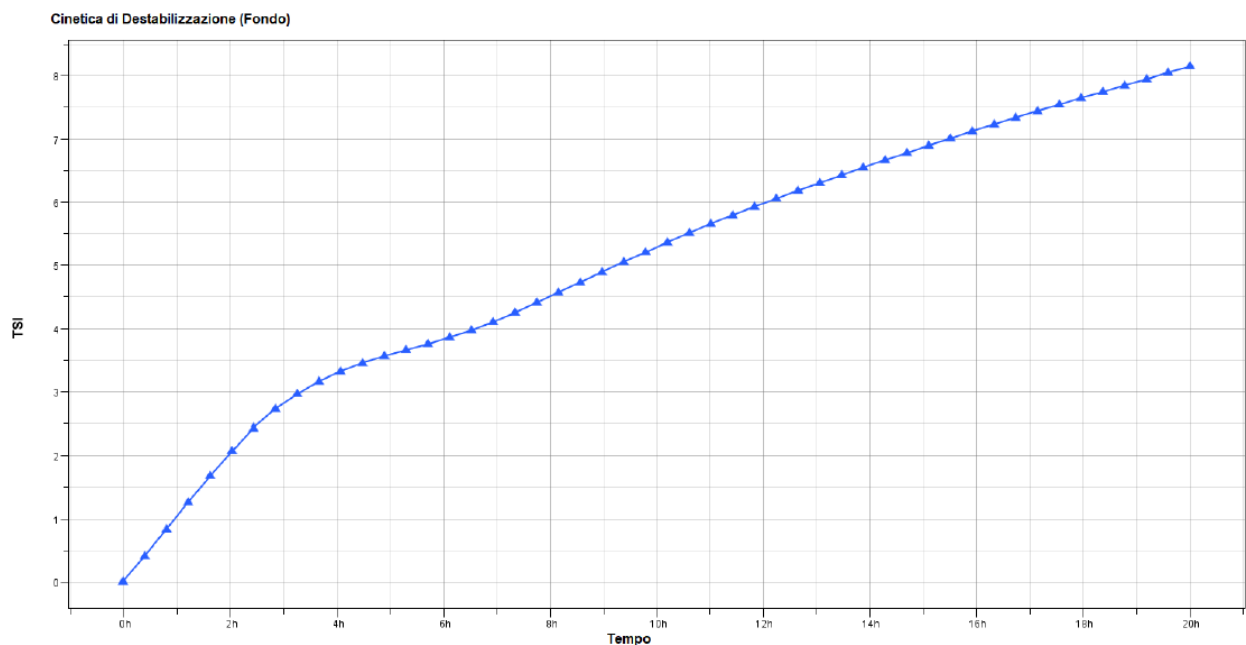
Fig. 5.16: Delta Backscattering ( $\Delta BS$ ) e Delta Transmission ( $\Delta T$ )

Il segnale di delta backscattering ( $\Delta BS$ ) rivela in un primo momento un aumento localizzato verso la parte inferiore del campione, suggerendo fenomeni di sedimentazione. Questo fenomeno indica l'inizio di processi di aggregazione. Tuttavia, un calo del  $\Delta BS$  nella zona a destra del grafico, potrebbe indicare fenomeni di creaming, in cui le particelle si concentrano altrove nella provetta, riducendo la riflessione di luce in basso. Il segnale di delta trasmissione ( $\Delta T$ ), presenta in un primo momento un picco rivolto verso il basso, che segnala un aumento dell'opacità del campione, attribuibile a una maggiore concentrazione o dimensione delle particelle sospese che disperdono più luce. Successivamente si presenta un aumento del  $\Delta T$ , che suggerisce una maggiore trasparenza, dovuta a una diminuzione della densità particellare, con le particelle che si aggregano e sedimentano, rendendo il liquido più limpido.

Si può concludere che le combinazioni di questi due segnali portano a dire che un  $\Delta BS$  elevato associato a un  $\Delta T$  basso evidenzia l'aggregazione delle particelle in grandi flocculi, comportando un

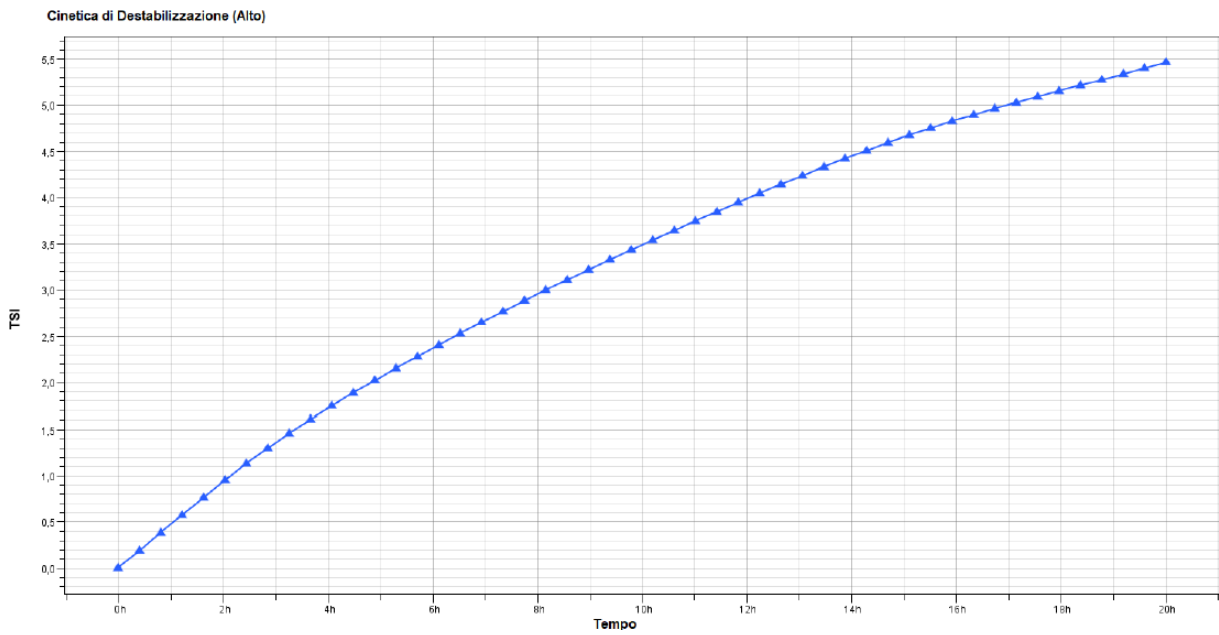
aumento della riflessione della luce, dovuto alle dimensioni maggiori degli agglomerati, e una concomitante riduzione della trasparenza. Un  $\Delta BS$  ridotto accompagnato da un  $\Delta T$  elevato suggerisce che le particelle stiano uscendo dalla fase dispersa, per effetto della sedimentazione o della separazione di fase, rendendo la soluzione più trasparente.

L'analisi del TSI segmentato per diverse zone della provetta (fondo, centro, alto) rivela maggiori dettagli sulla localizzazione spaziale dei fenomeni destabilizzanti.



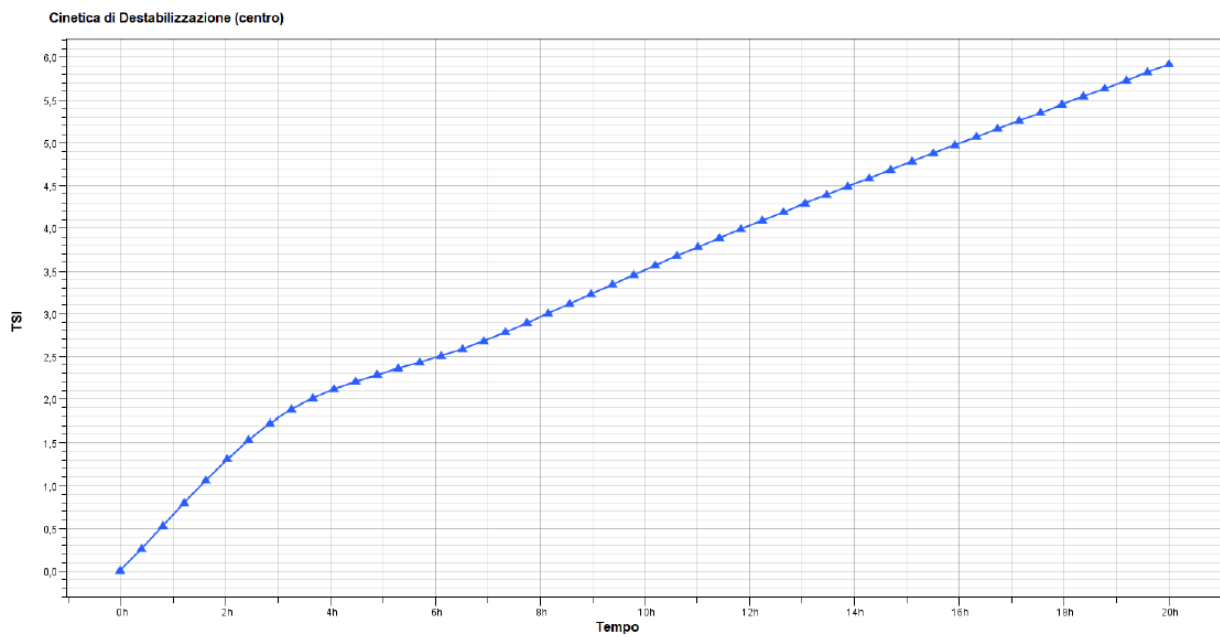
*Fig.5.17: TSI fondo del campione C-A2*

Il TSI in fig.5.17, descrive un lieve aumento del TSI nella parte inferiore della provetta, suggerendo un principio di sedimentazione. Ciò implica che particelle di maggior densità stiano lentamente migrando verso il fondo. Questo potrebbe essere dovuto a una variazione della distribuzione dimensionale delle particelle o a un'insufficiente stabilizzazione del sistema a livello locale. L'incremento del TSI non è marcato, suggerendo che il fenomeno è ancora gestibile.



*Fig.5.18: TSI alto del campione C-A2*

Nella figura sopra (fig.5.18) non si osservano variazioni significative del TSI. Ciò indica che non si stanno verificando fenomeni di creaming.



*Fig.5.19: TSI centrale del campione C-A2*

Infine, il TSI centrale, mostrato nella figura sopra (fig.5.19), indica che la zona centrale non presenta variazioni rilevanti nel TSI, suggerendo una distribuzione omogenea delle particelle in questa regione. I risultati mostrano che il sistema mantiene una buona stabilità globale, con lenti processi di destabilizzazione.

### Campione C-A3

Un'ulteriore analisi è stata effettuata sulla dispersione polimerica C-A3, caratterizzata da una maggiore concentrazione di acido acetico. L'analisi dei dati di Delta BS e Delta T, nella figura riportata in basso (fig.5.20), suggerisce subito la presenza di fenomeni di sedimentazione nella provetta contenente il campione.

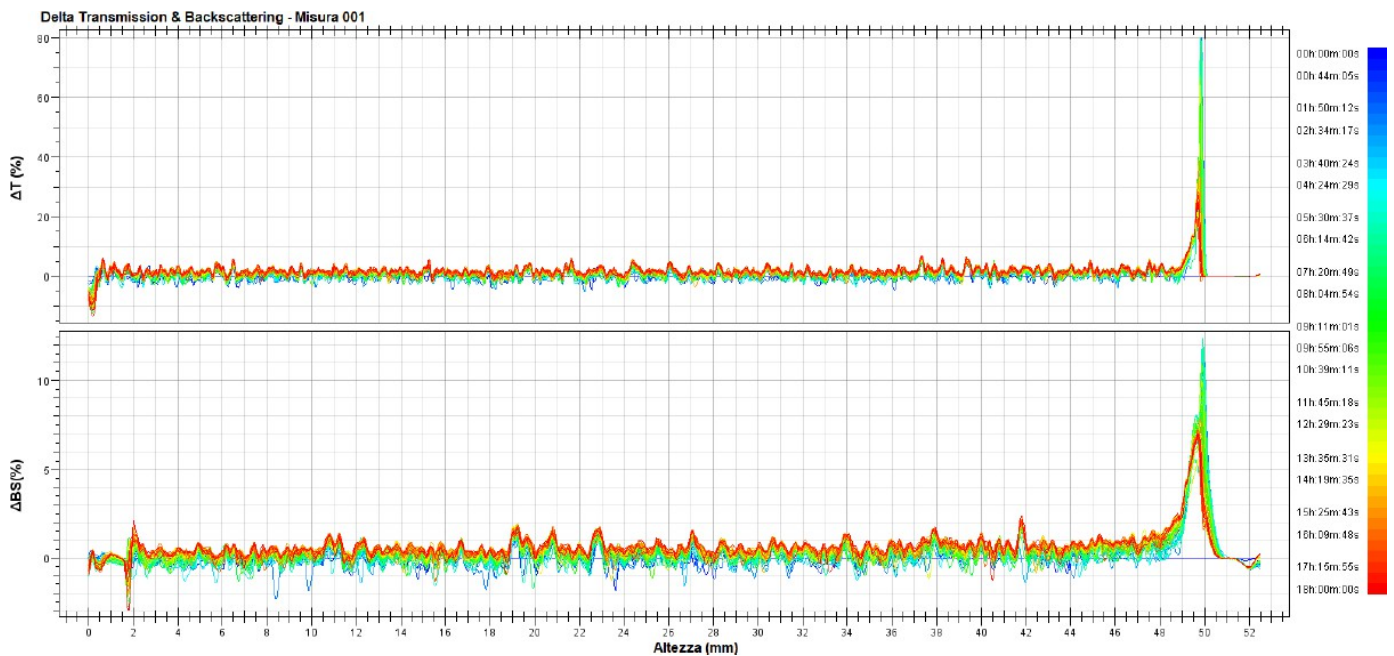


Fig.5.20: Delta Backscattering ( $\Delta BS$ ) e Delta Transmission ( $\Delta T$ )

Il segnale di  $\Delta$ BS si mantiene costante per gran parte dell'analisi, suggerendo una buona stabilità. Tuttavia, verso il fondo della provetta, dopo circa 18 ore dall'inizio dell'analisi, si registra un notevole aumento del segnale, ad un'altezza di circa 2 mm dal fondo. In questa area, il backscattering aumenta dallo 0,2% allo 0,8%, suggerendo un accumulo crescente di particelle sedimentate. Questo incremento indica che le particelle più pesanti si stanno separando dalla fase continua e si concentrano nella parte inferiore del campione. Contemporaneamente, si osserva una diminuzione del Delta T a partire dalla stessa altezza di 2 mm, indicando un incremento dell'opacità della soluzione. Dopo 18 ore, la trasmissione complessiva del campione subisce una diminuzione di circa il 15%, con una riduzione più marcata nella parte inferiore. Questo riflette una maggiore concentrazione di particelle in sospensione in quell'area, in linea con il fenomeno di sedimentazione.

Entrambi i segnali evidenziano un processo di aggregazione e sedimentazione localizzato nella parte inferiore del campione, a partire da un'altezza di 2 mm. In questa zona, si osserva un aumento del backscattering accompagnato da una riduzione della trasmissione, indicando un graduale processo di destabilizzazione.

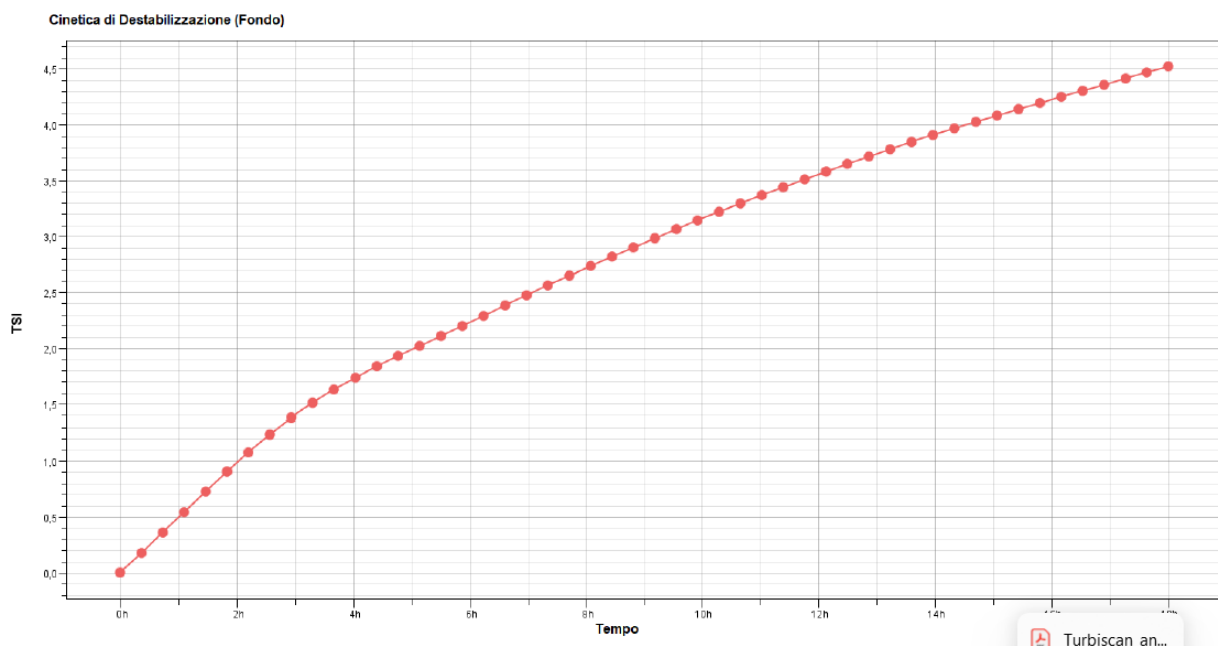


Figura 5.21. TSI fondo del campione C-A3.

Nella parte bassa della provetta, come mostrato nella figura sopra (fig.5.21), si nota un aumento significativo del TSI, che inizia a crescere progressivamente dopo 18 ore. Il valore del TSI passa da 0,2 a circa 0,8 nel tempo, suggerendo un fenomeno di sedimentazione delle particelle più pesanti. Questo incremento indica che le particelle si accumulano sul fondo, evidenziando una maggiore concentrazione.

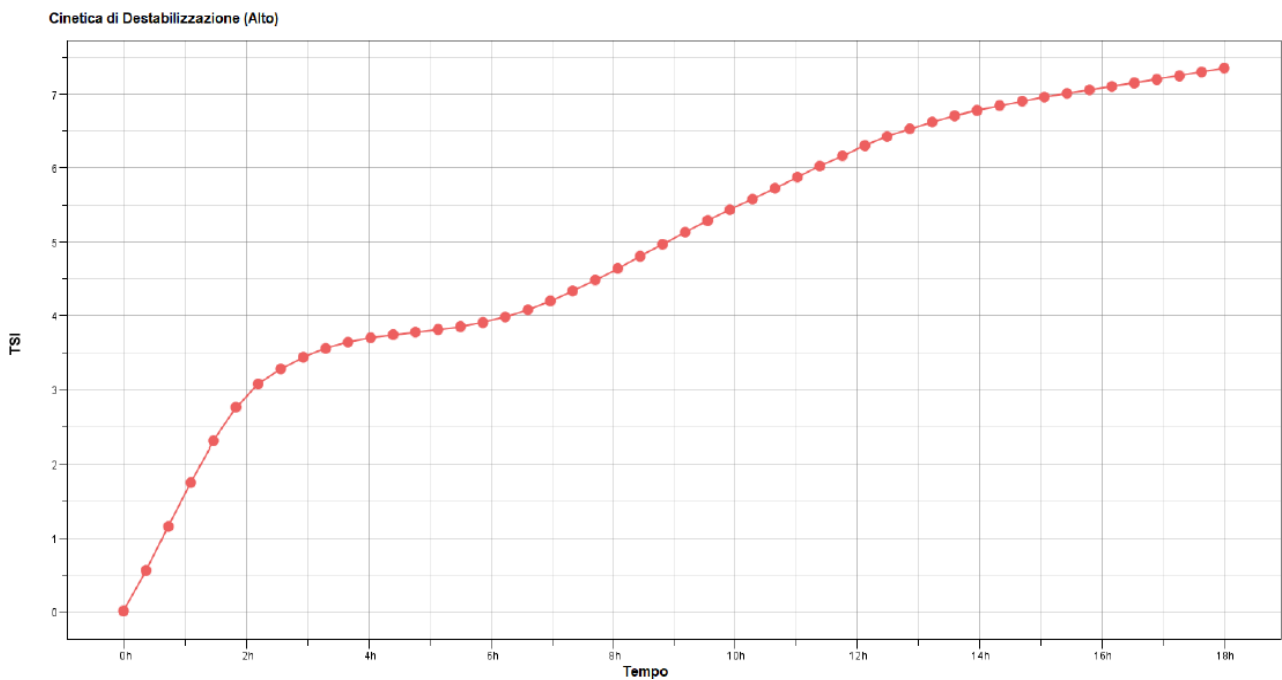


Figura 5.22. TSI alto del campione C-A3.

Nella parte superiore della provetta, come mostrato nella figura soprastante (fig.5.22), il TSI rimane stabile con variazioni minime durante l'analisi. Questo indica l'assenza di fenomeni di creaming o spostamenti significativi delle particelle leggere verso la superficie, con valori del TSI che oscillano tra 0 e 0,1 senza picchi rilevanti. La stabilità di questa sezione conferma che non ci sono separazioni di particelle più leggere.

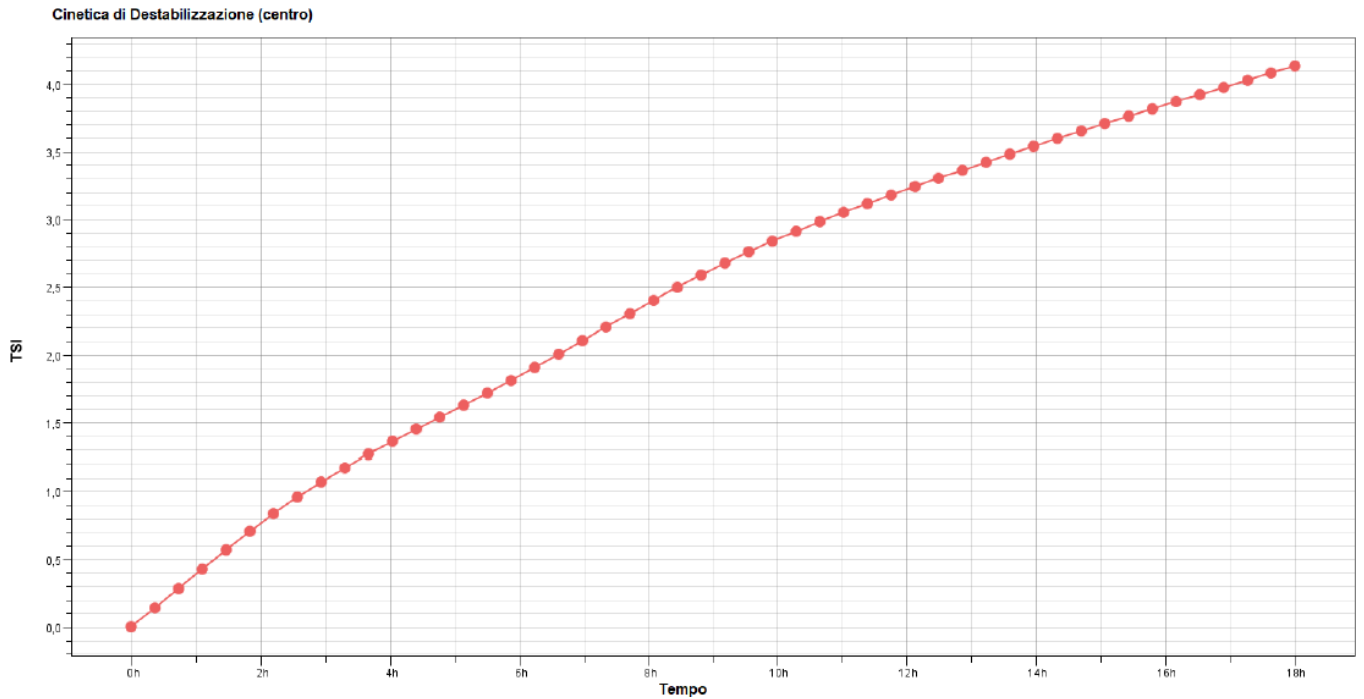


Figura 5.23. TSI centrale del campione C-A3.

Nella zona centrale della provetta (15-20 mm), come mostrato in figura (fig.5.23), il TSI mostra minime oscillazioni tra 0,1 e 0,2. Questo indica l'assenza di cambiamenti significativi nella soluzione, suggerendo che non ci sono segni di aggregazione o flocculazione. La distribuzione delle particelle in questa area rimane uniforme e stabile, senza evidenze di destabilizzazione.

## Campione C-C

Infine, un'ultima analisi è stata effettuata sulla dispersione polimerica C-C, ovvero la dispersione a base di chitosano ed acido citrico. Anche in questo caso, le analisi svolte sul campione sono state effettuate a 50°C e monitorate per 18 ore per un totale di 50 scansioni. La figura (fig.5.24) mostra i grafici di delta backscattering ( $\Delta BS$ ) e delta transmission ( $\Delta T$ ).

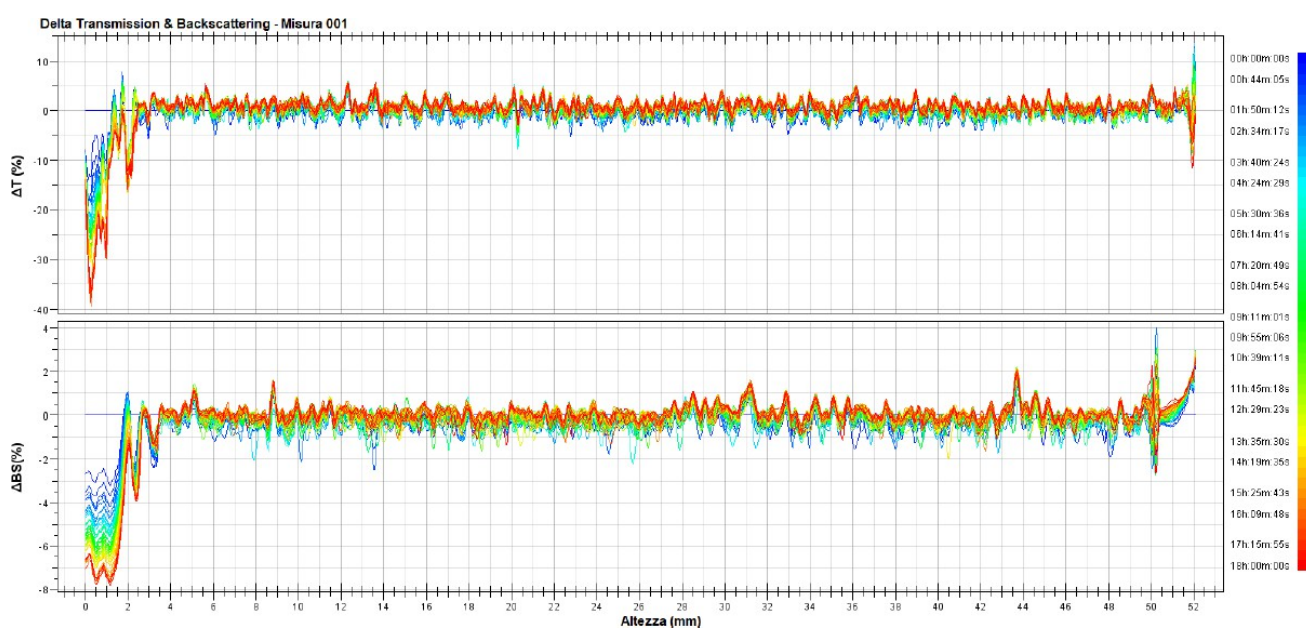


Fig.5.24: Delta Backscattering ( $\Delta BS$ ) e Delta Transmission ( $\Delta T$ )

Nella parte inferiore della provetta, dopo circa 18 ore, fino a 10 mm di altezza, si osserva un aumento significativo di  $\Delta BS$  e una diminuzione di  $\Delta T$ , indicando sedimentazione di particelle pesanti e conseguente instabilità. Infine, nella zona superiore, a fine scansione, ad un'altezza di 25-30 mm dal fondo della provetta, si evidenzia una diminuzione di  $\Delta BS$  ed un aumento di  $\Delta T$ , segnalando un fenomeno di creaming con le particelle più leggere che affiorano.

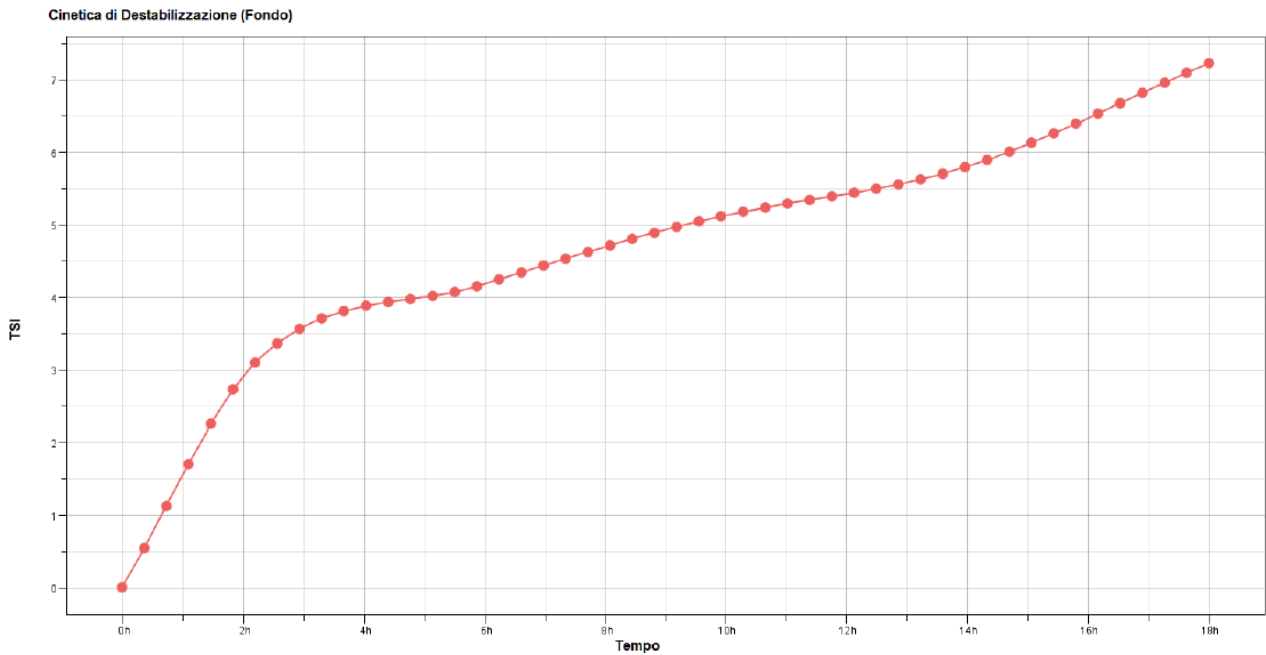


Figura 5.25. TSI fondo del campione C-C.

Dopo circa 18 ore, si è registrato un notevole aumento del TSI nella parte inferiore della provetta, come mostrato nella figura (fig.5.25). Questo incremento indica sedimentazione delle particelle più pesanti, causando un accumulo e riducendo la trasparenza. La sedimentazione suggerisce una certa destabilizzazione della soluzione, con una separazione minima delle particelle in base alla densità.

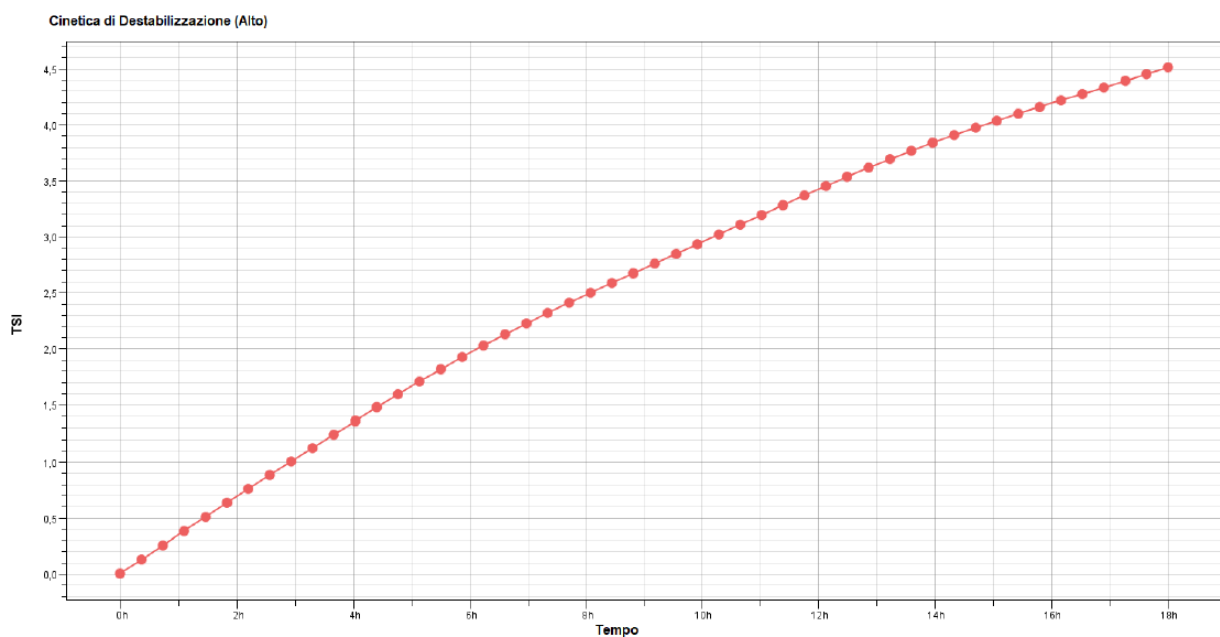
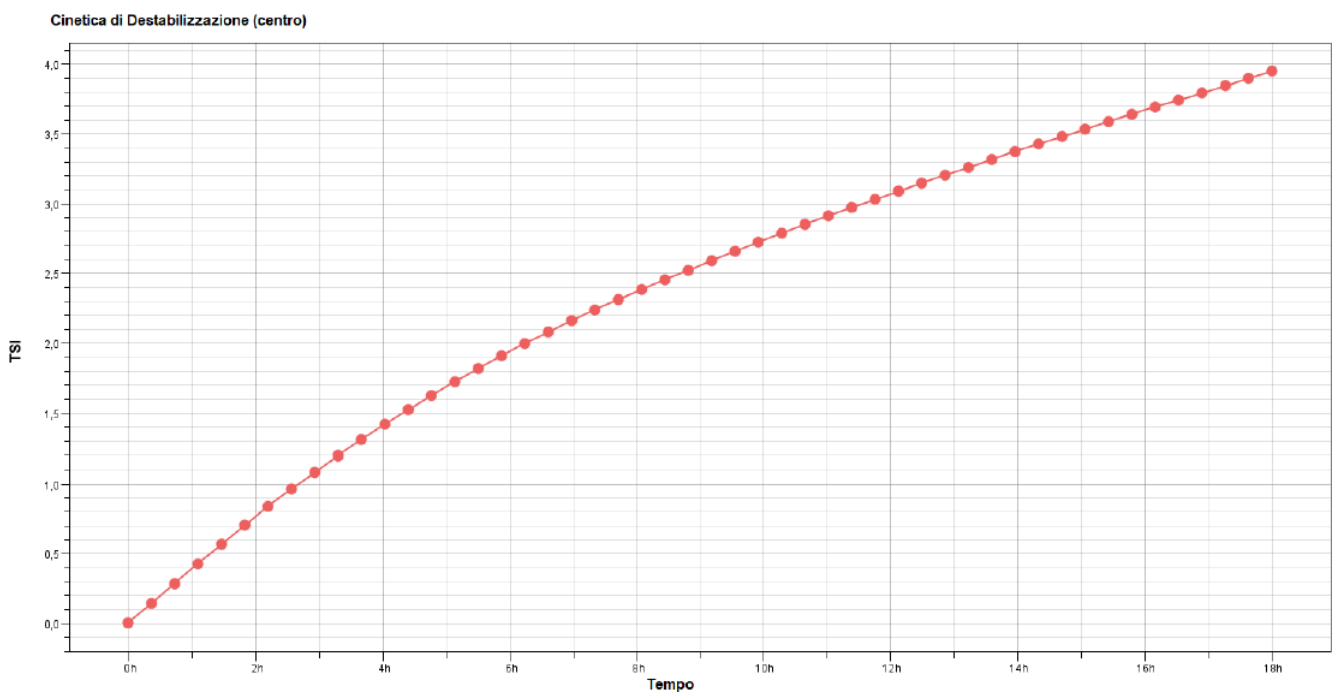


Figura 5.26. TSI alto del campione C-C.

Invece, nella parte superiore della provetta (fig.5.26), si è osservato un aumento del TSI, indicativo di creaming. Le particelle più leggere risalgono verso la superficie, formando uno strato più concentrato. Questo fenomeno suggerisce una leggera destabilizzazione nella parte alta della soluzione.



*Fig.5.27: TSI centrale del campione C-C.*

Tra le 12 e le 18 ore, come riportato nella figura in alto (fig.5.27), le particelle sembrano formare aggregati, influenzando la loro distribuzione e concentrazione, suggerendo processi di destabilizzazione in corso nella soluzione.

## *In sintesi...*

La dispersione C-C sembra manifestare minori fenomeni di destabilizzazione rispetto i campioni C-A2 e C-A3, con una stabilità maggiore ed un ridotto fenomeno di sedimentazione delle particelle coinvolte.

I motivi per cui la dispersione di chitosano con acido citrico risulta essere più stabile rispetto alle due dispersioni di chitosano con acido acetico possono essere molteplici:

- **Interazioni Molecolari:** L'acido citrico ha una struttura chimica che consente interazioni più favorevoli con il chitosano, contribuendo a una migliore solubilità e stabilità della dispersione. Le interazioni tra le molecole di chitosano e l'acido citrico possono formare legami idrogeno più stabili, riducendo la probabilità di aggregazione delle particelle.
- **pH e Carica:** L'acido citrico, essendo un acido tricarbossilico, può mantenere un pH più favorevole per la stabilità del chitosano, riducendo l'effetto di flocculazione che può avvenire a pH più alti con l'acido acetico. Un pH controllato è cruciale per mantenere il chitosano in soluzione e prevenire la sedimentazione.
- **Proprietà Viscoelastiche:** Le soluzioni di chitosano con acido citrico tendono a mostrare migliori proprietà reologiche, rendendo le dispersioni più omogenee e meno suscettibili a fenomeni di sedimentazione e separazione di fase.
- **Solubilità e Formazione di Gel:** L'acido citrico può migliorare la solubilità del chitosano e favorire la formazione di gel più stabili, mentre l'acido acetico può causare un'aggregazione più rapida delle particelle, contribuendo a instabilità.

In sintesi, la maggiore stabilità delle dispersioni di chitosano e acido citrico è dovuta a una combinazione di interazioni molecolari più efficaci, un controllo del pH ottimale e migliori proprietà reologiche, che insieme riducono i fenomeni di aggregazione e sedimentazione.

### **5.2.2 Analisi reologica**

L'analisi dei suddetti campioni si concentra sulle curve di viscosità ( $\eta$ ) in funzione della velocità di deformazione ( $\dot{\gamma}$ ) a due temperature distinte di 25°C e 50°C. Ogni campione analizzato presenta un comportamento reologico unico, influenzato sia dalla temperatura che dal range di velocità di deformazione. Le misurazioni al reometro sono state effettuate in duplice esecuzione. Di seguito, si fornisce un'analisi approfondita delle caratteristiche di ciascun campione, evidenziando le differenze significative e le implicazioni per le applicazioni pratiche.

A differenza delle analisi condotte sulle dispersioni di amido, per le quali sono state effettuate misure di SSRTRT per osservare il punto di gelatinizzazione, nel caso del chitosano non è necessario eseguire le stesse misurazioni. Poiché il chitosano non gelatinizza, tali valutazioni non offrono informazioni rilevanti per questa tipologia di dispersione.

#### **Campione C-A2**

Nella figura sottostante (fig.5.28) viene rappresentata la curva di flusso del campione C-A2, che ricordiamo essere quello con la percentuale di polimero maggiore. La curva illustra il comportamento del materiale a 25°C e 50°C.

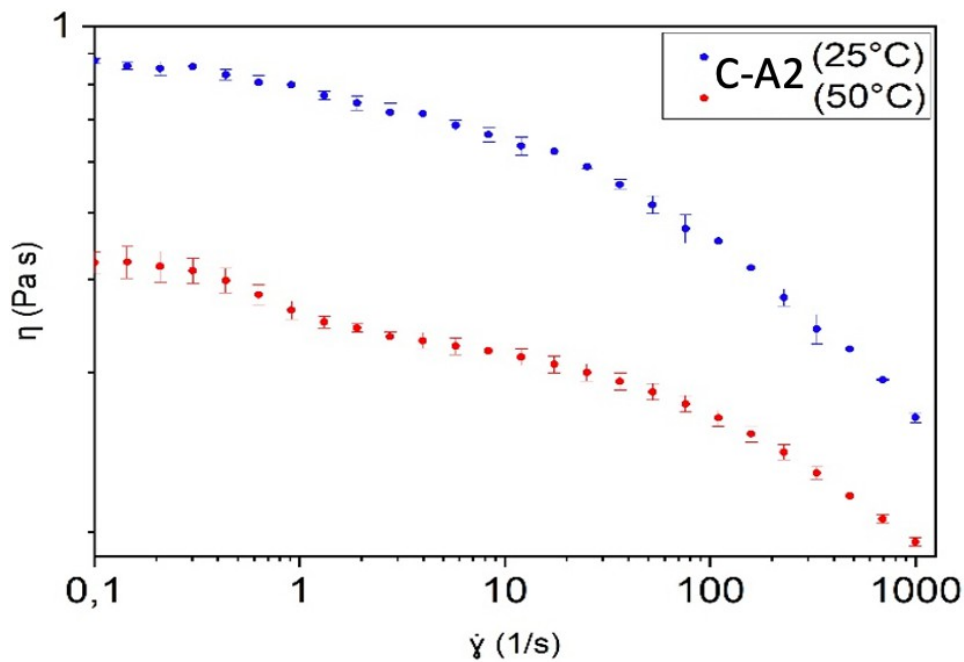


Fig.5.28: Curva di flusso a diverse temperature

25°C: A temperatura ambiente, il campione presenta una viscosità iniziale piuttosto elevata, pari a circa 0,95 Pa·s. Questo valore indica che si tratta di un fluido denso, con una modesta resistenza al flusso. Il grafico mostra un plateau ben definito, estendendosi fino a velocità di deformazione di circa 10 1/s; ciò suggerisce un comportamento Newtoniano in questo intervallo, con la viscosità che rimane costante prima di iniziare a ridursi. Superata la soglia del plateau, il campione manifesta un comportamento shear-thinning marcato, tipico comportamento non Newtoniano, con una rapida diminuzione della viscosità. Questo fenomeno indica una disgregazione significativa delle strutture interne del fluido, causata dall'applicazione del flusso. Inoltre, le barre di errore, piuttosto strette, ottenute con la deviazione standard, suggeriscono una buona consistenza nelle misurazioni, rafforzando l'affidabilità dei dati ottenuti.

50°C: Quando viene aumentata la temperatura a 50°C, la viscosità iniziale scende drasticamente a circa 0,3 Pa·s, evidenziando una notevole riduzione della resistenza al flusso. Anche se il plateau è ancora presente, si estende su un intervallo di velocità di taglio più limitato, arrivando a 1 1/s. Questo indica che il comportamento Newtoniano è meno pronunciato rispetto alla condizione a 25°C. Il comportamento shear-thinning rimane evidente, ma risulta meno marcato rispetto a quello osservato a temperatura ambiente. Ciò suggerisce che il fluido mantiene un comportamento più uniforme a temperature elevate, con una minore disgregazione delle strutture interne. Anche in questo caso, le barre di errore rimangono strette, indicando una buona coerenza nelle misurazioni.

### Campione C-A3

Nella figura sottostante (fig.5.29) viene rappresentata la curva di flusso del campione C-A3, che ricordiamo essere quello con la quantità di polimero ridotto e la quantità di acido acetico raddoppiata.

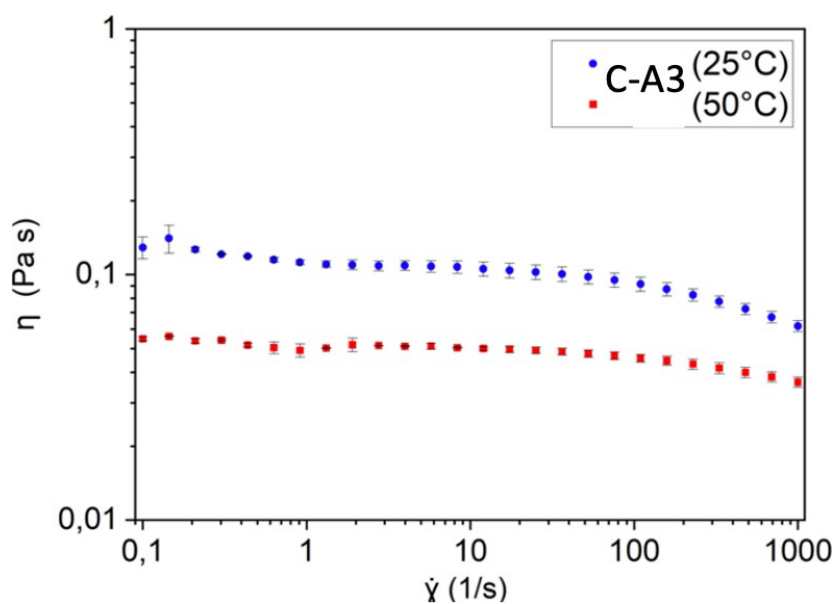


Fig.5.29: Curva di flusso a diverse temperature

25°C: A temperatura ambiente, il campione presenta una viscosità iniziale moderata, pari a circa 0,14 Pa·s. Questo valore suggerisce una viscosità intermedia, confermando che il fluido ha una certa resistenza al flusso ma non è eccessivamente denso. L'analisi mostra un plateau iniziale ben definito a basse velocità di taglio, compreso tra circa 0,1 e 1 1/s, durante il quale la viscosità rimane costante. Questo comportamento è indicativo di una risposta Newtoniana, simile a quella osservata precedentemente.

Tuttavia, dopo il plateau, si verifica un calo della viscosità al crescere della velocità di deformazione, evidenziando un comportamento shear-thinning significativo. È interessante notare che questo effetto è meno marcato rispetto al campione C-A2, suggerendo che le strutture interne del fluido non si disgregano altrettanto rapidamente. Le barre di errore risultano relativamente strette, il che indica, anche in questo caso, una buona ripetibilità e coerenza nelle misurazioni, rendendo i risultati affidabili.

50°C: A temperature elevate, la viscosità iniziale scende fino a circa 0,05 Pa·s, evidenziando un fluido notevolmente meno viscoso. Questo cambiamento comporta una diminuzione significativa della resistenza al flusso, suggerendo una maggiore mobilità delle molecole a temperature più alte. Anche se è presente un plateau, questo risulta meno evidente rispetto a quello a 25°C; ciò indica che la regione di comportamento quasi Newtoniano è meno pronunciata. Il comportamento shear-thinning rimane comunque osservabile, ma la diminuzione della viscosità al crescere della velocità di deformazione è meno marcata. Questo suggerisce che, a temperature più elevate, il fluido riesce a mantenere una certa uniformità, con una disgregazione interna delle strutture meno accentuata. È rilevante notare che la deviazione standard a 50°C è la più bassa tra tutti i campioni e le condizioni analizzate, indicando una grande consistenza delle misurazioni. Questo aspetto è cruciale, poiché evidenzia la stabilità del campione anche a temperature elevate, rendendo i risultati più robusti e attendibili.

## Campione C-C

Infine, nella figura sottostante (fig.5.60) viene rappresentata la curva di flusso del campione C-C, che ricordiamo essere la dispersione formata da chitosano e acido citrico.

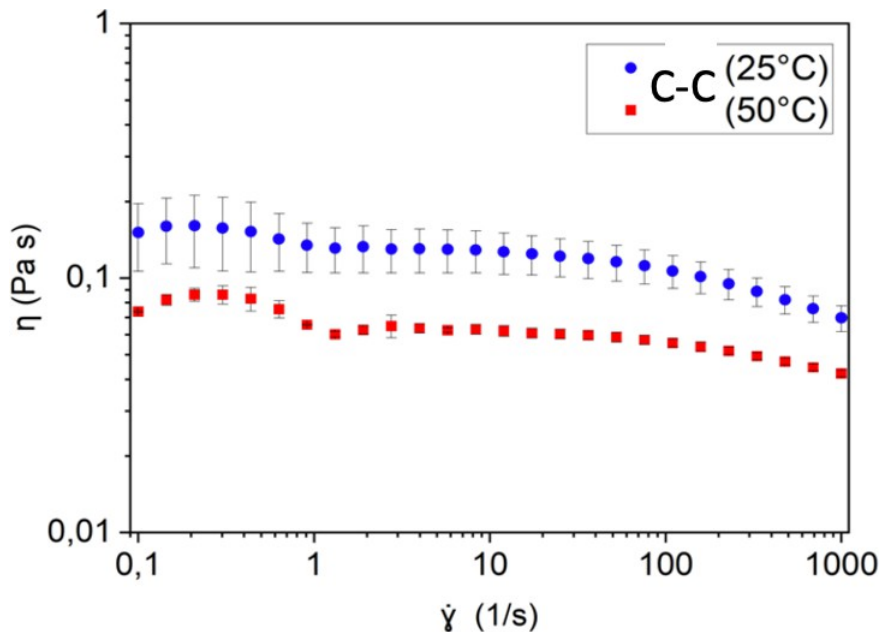


Fig.5.60: Curva di flusso a diverse temperature

25°C: A temperatura ambiente, la viscosità iniziale è di circa 0,18 Pa·s, suggerendo un fluido relativamente viscoso. A basse velocità di deformazione (0,1 - 1 1/s), si osserva un plateau che indica un comportamento quasi Newtoniano. Superando 1 1/s, la viscosità diminuisce progressivamente, rivelando un comportamento shear-thinning, in cui le strutture interne si allineano con il flusso, riducendo la resistenza al movimento. Tuttavia, le barre di errore sono relativamente ampie, segnalando una certa variabilità nelle misurazioni, soprattutto alle basse velocità. A temperature più basse, le interazioni molecolari possono essere più instabili, portando a una maggiore variabilità nella

distribuzione delle particelle e nella loro interazione. Questo può causare fluttuazioni nei risultati delle misurazioni.

A temperature elevate, la viscosità iniziale scende a circa 0,08 Pa·s, evidenziando una maggiore fluidità. Anche a 50°C si osserva un breve plateau, ma con una viscosità inferiore rispetto a 25°C. Il comportamento shear-thinning è presente, ma meno pronunciato, suggerendo una minore riduzione della viscosità all'aumentare della velocità di taglio. Le barre di errore sono più piccole, indicando una maggiore consistenza nelle misurazioni a temperature elevate.

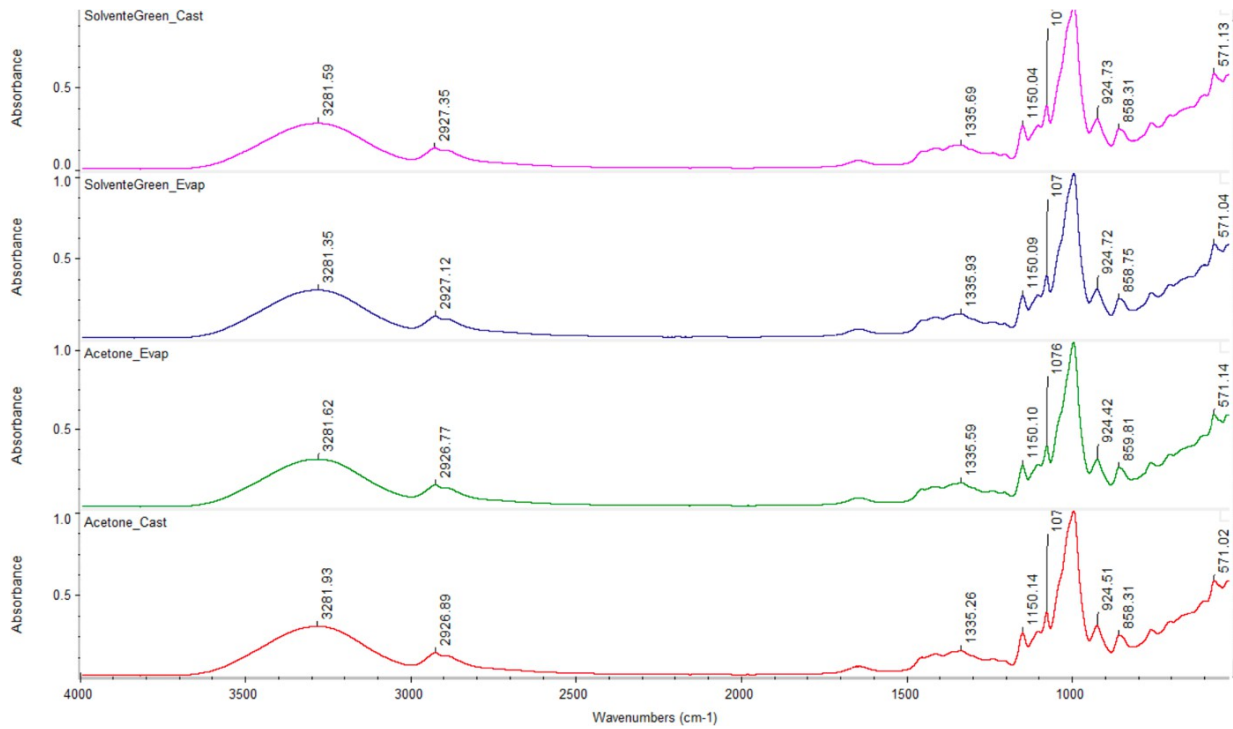
### **5.3 Caratterizzazione dei film polimerici a base di amido**

Una volta realizzato il film a base di amido, si passa alla fase di caratterizzazione, fondamentale per valutare le sue proprietà. Questa fase prevede l'applicazione delle analisi di caratterizzazione precedentemente illustrate nel capitolo teorico. Attraverso queste analisi, si potranno approfondire aspetti cruciali come l'idrofobicità, la resistenza meccanica e le proprietà termiche del film. Questi dati sono essenziali per comprendere le performance del materiale e per ottimizzarne l'uso nel contesto del packaging.

I film, inizialmente stesi con uno spessore di 3 mm, sono stati lasciati asciugare per consentire l'evaporazione del solvente, risultando di uno spessore finale di 191  $\mu\text{m}$  per il campione S-A, e 193  $\mu\text{m}$  per il campione S-W.

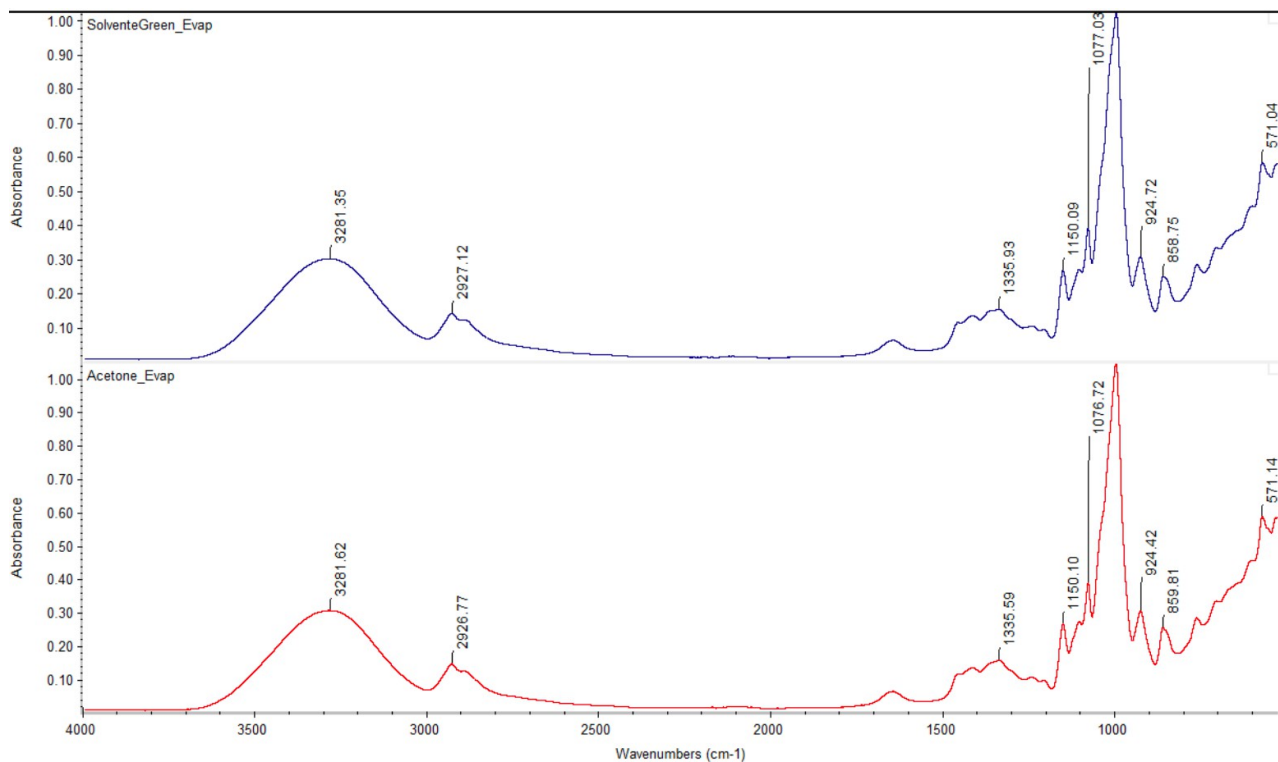
#### **5.3.1 Spettroscopia IR a trasformata di Fourier FTIR**

La FTIR consente di identificare le diverse funzionalità chimiche presenti nel campione, fornendo informazioni preziose sulla struttura molecolare e sulle interazioni tra i componenti. Nella figura sottostante (fig.5.61) vengono mostrati i risultati ottenuti, evidenziando le principali bande spettrali e le loro corrispondenti attribuzioni chimiche. In particolare, vengono presentati gli spettri di assorbanza in funzione della lunghezza d'onda per i campioni S-A e S-W, analizzati su entrambi i lati: il lato disteso e il lato esposto all'aria, soggetto a evaporazione, sebbene non emergono differenze significative tra i due lati analizzati.



*Fig.5.61: Spettri FTIR dei due film analizzati su entrambi i lati dei campioni*

In particolare, per un confronto più accurato, considerando che non emergono differenze significative tra i due lati del film analizzato, vengono presentati a confronto gli spettri del film a base di amido con acetone e del film a base di amido con acqua dal lato dell'evaporazione (fig.5.62).



*Fig.5.62: Spettri FTIR dei due film analizzati sul lato esposto all'aria*

La prima cosa che emerge chiaramente osservando i due spettri è l'assenza di differenze significative, il che suggerisce che l'acetone evapora completamente, rendendo invisibile il picco corrispondente all'acetone stesso.

In particolare:

- **Regione dell'O-H (circa 3300  $\text{cm}^{-1}$ ):** Entrambi gli spettri presentano un ampio picco tra 3281  $\text{cm}^{-1}$ , caratteristico dei legami O-H (idrofilici), come quelli presenti in alcoli, amidi o glicerolo. Non si osservano differenze significative tra i due solventi in questa regione.
- **Regione C-H (2800–3000  $\text{cm}^{-1}$ ):** Si notano picchi deboli attorno ai 2927  $\text{cm}^{-1}$ , tipici dello stiramento C-H. Ciò suggerisce la presenza di gruppi metilici ( $-\text{CH}_3$ ) o metilenici ( $-\text{CH}_2$ ) in entrambi i casi, senza sostanziali differenze tra i solventi.

- **Regione 1700-1000  $\text{cm}^{-1}$  (stiramenti carbonilici e C-O):** Entrambi gli spettri mostrano forti segnali intorno a 1077  $\text{cm}^{-1}$ , 1150  $\text{cm}^{-1}$  e 1353  $\text{cm}^{-1}$ , probabilmente correlati ai legami C-O (stiramento di eteri o alcoli) e C=O (stiramento carbonilico). Nella regione compresa tra 850  $\text{cm}^{-1}$  e 570  $\text{cm}^{-1}$ , l'assorbimento di S-W, mostra alcune variazioni rispetto a S-A. In particolare, lo spettro di S-W presenta un picco più evidente vicino a 571  $\text{cm}^{-1}$ , mentre S-A mostra un comportamento leggermente diverso. Questo potrebbe suggerire la presenza di impurità o una diversa interazione molecolare nella matrice trattata con l'additivo green.

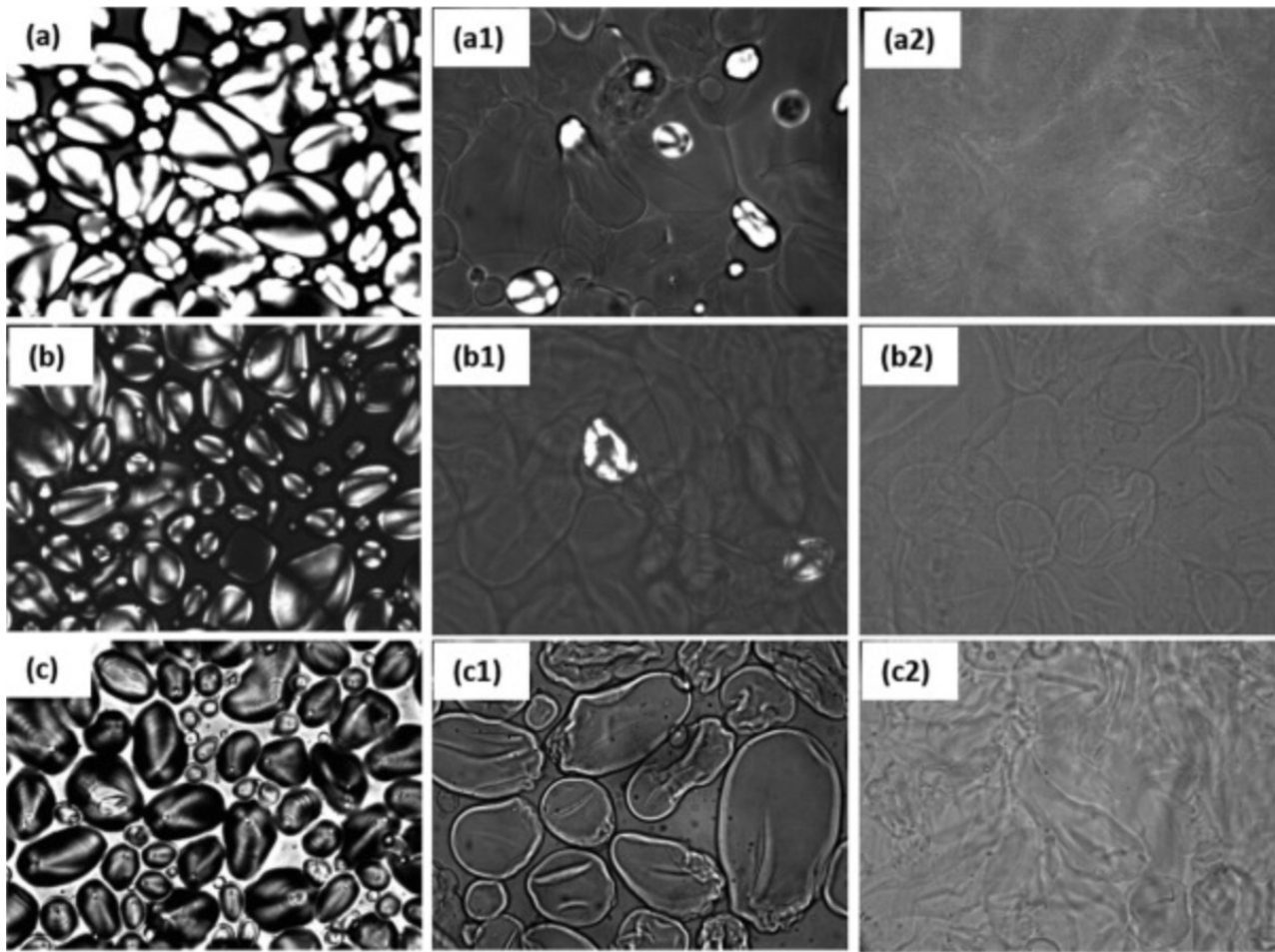
### 5.3.2 Microscopia elettronica a scansione (SEM)

Questa tecnica consente di ottenere immagini ad alta risoluzione delle superfici dei campioni, rivelando dettagli morfologici e strutturali che non sono visibili con metodi tradizionali. La SEM fornisce informazioni preziose sulla topografia, la dimensione delle particelle e la distribuzione superficiale, permettendo di comprendere meglio le interazioni tra i componenti e le caratteristiche dei film analizzati. Grazie alla sua capacità di analizzare in modo preciso le superfici a livello microscopico, la SEM è fondamentale per valutare le prestazioni e l'efficacia del materiale in applicazioni pratiche. Le figure che seguiranno, mostreranno le analisi SEM, evidenziando i principali aspetti osservati.

Per questo studio sono stati utilizzati ingrandimenti di 100x e 300x. È stata inoltre condotta un'analisi con microscopia elettronica a scansione (SEM) sulla sezione trasversale dei campioni. Questa indagine permette di ottenere informazioni dettagliate sulla struttura interna e sull'organizzazione dei materiali. La possibilità di osservare la sezione trasversale è fondamentale per comprendere le interazioni tra i vari strati e per valutare la distribuzione dei componenti a livello microscopico. In questa sezione verranno presentati i risultati di queste analisi, evidenziando le osservazioni più significative.

Prima di esaminare i risultati ottenuti, è fondamentale consultare la letteratura per comprendere la morfologia dell'amido (fig.5.63). Questo ci permetterà di avere un'idea chiara di cosa aspettarci e di come questa morfologia possa cambiare al raggiungimento della gelatinizzazione del polimero.

## Morfologia dell'amido



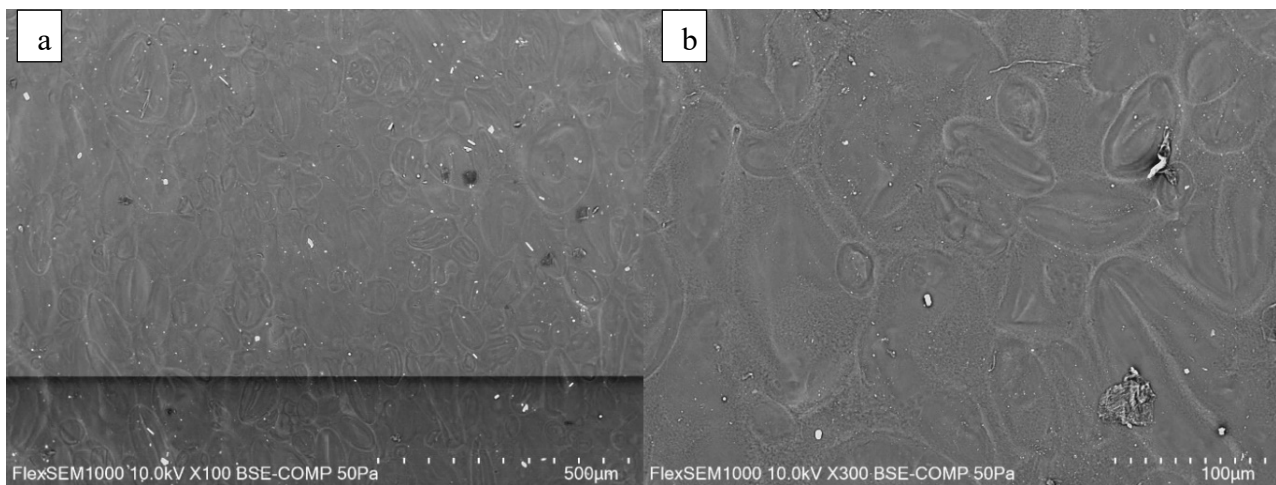
*Fig.5.63: Micrografie durante il processo di gelatinizzazione. Campioni esaminati prima (a,b,c) e 15 min dopo il processo di riscaldamento ad 85 °C (a1-b1-c2) e alla fine del processo di gelatinizzazione (a2-b2-c2).[200][201]*

Si evidenzia la tipica morfologia dell'amido di patata, caratterizzata da granuli di forma ovale e irregolare prima del riscaldamento, chiamate “croci di malta”. Durante il processo di gelatinizzazione, le croci di malta iniziano a scomparire gradualmente.

L'amido nativo si presenta in forma granulare, e la sua solubilità in acqua fredda è determinata dal rapporto tra amilosio e amilopectina. I granuli, quando riscaldati, si gonfiano e perdono la loro struttura cristallina ed inizia la fase di gelatinizzazione.

### Campione S-A

*Superficie:*



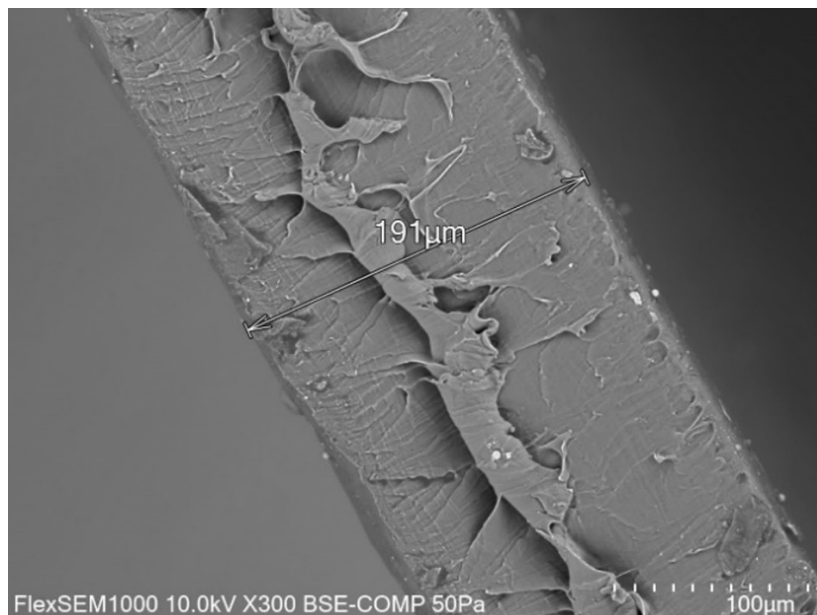
*Fig.5.64: Campione S-A (amido ed acetone) visto al SEM, con un ingrandimento di 100x (a) e 300x (b)*

Nella figura (fig.5.64) si osserva come, una volta gelatinizzato, l'amido perda le sue caratteristiche croci di malta, presentandosi al SEM sotto forma di globuli, segno evidente che i granuli di amido si sono frantumati.

La morfologia superficiale analizzata con il SEM, rivela tratti distintivi dell'amido, con una disposizione di zone spugnose alternate a granuli, evidenziando una struttura complessa. L'analisi SEM del film trattato con acetone mette in luce come la rapida evaporazione di questo solvente generi una superficie caratterizzata da una morfologia complessa e disomogenea. In particolare, la superficie presenta aree spugnose e globuli.

Queste osservazioni critiche suggeriscono che l'acetone influisce in modo significativo sulla microstruttura del film, creando superfici più irregolari e disomogenee rispetto a solventi che evaporano più lentamente. Ciò ha importanti implicazioni per le applicazioni pratiche del film, poiché una superficie più rugosa potrebbe influenzare non solo le proprietà meccaniche, ma anche la reattività e la funzionalità del materiale in contesti specifici. La comprensione di queste differenze strutturali è fondamentale per ottimizzare le prestazioni del film in applicazioni future.

*Sezione trasversale:*

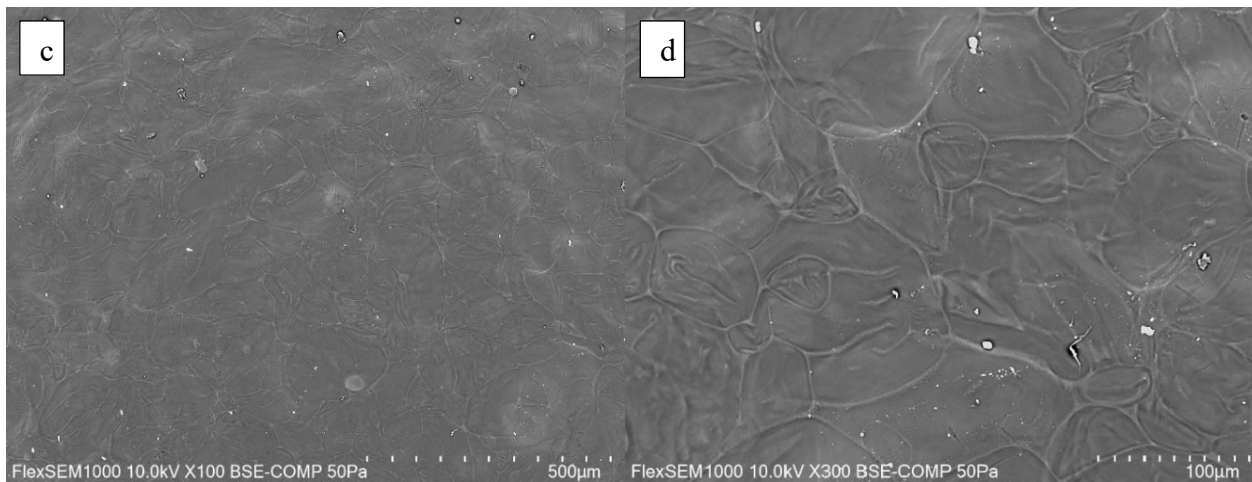


*Fig.5.65: Cross section (o sezione trasversale) del film S-A*

Anche l'analisi della sezione trasversale (fig.5.65) mette in evidenza un comportamento più disordinato, in linea con quanto osservato sulla superficie del film. Rispetto alla sezione trasversale dell'altro film trattato con acqua, si nota che lo spessore del film con acetone è leggermente ridotto. Questo suggerisce che l'acetone provoca un'evaporazione più rapida, influenzando così la struttura interna del materiale. Tali osservazioni rafforzano l'idea che la scelta del solvente abbia un impatto sostanziale sulla morfologia e sulle proprietà finali del film.

## Campione S-W

*Superficie:*



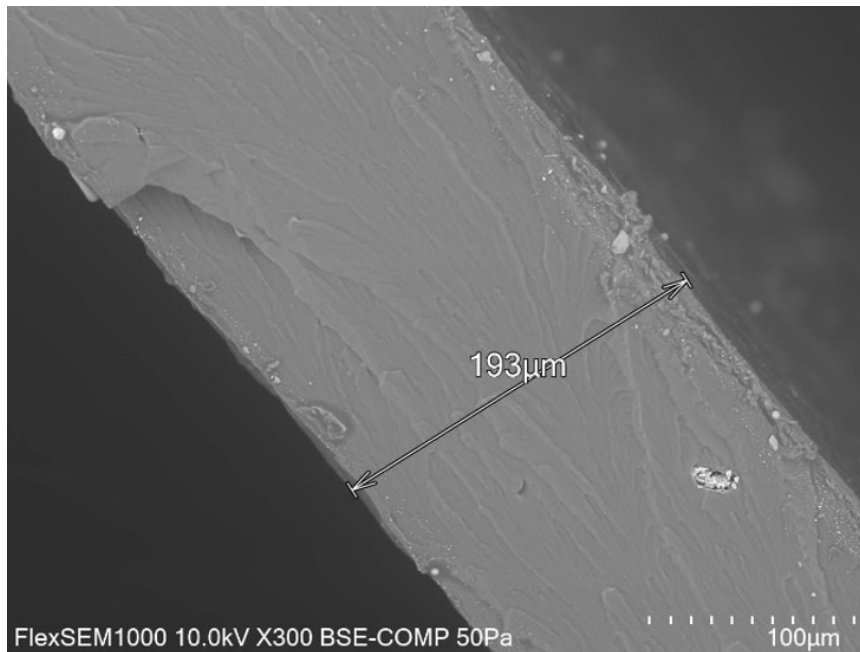
*Fig.5.66: Campione S-W (amido ed acqua) visto al SEM, con un ingrandimento di 100x (c) e 300x (d)*

L'analisi della superficie del film S-W (fig.5.66) indica che l'utilizzo di acqua come unico solvente ha un impatto meno radicale sulla morfologia superficiale rispetto al film contenente acetone. Le superfici del film, in questo caso, appaiono più uniformi e regolari, con una distribuzione delle particelle chiaramente omogenea sia a ingrandimenti di 100x che di 300x. Questo suggerisce che il solvente green promuove la formazione di un film più stabile e liscio.

Questo comportamento potrebbe essere attribuito a un processo di evaporazione più controllato, che consente una transizione più graduale e uniforme del solvente. Inoltre, è possibile che ci sia una migliore interazione tra il solvente green e il materiale del film, il che facilita un consolidamento più omogeneo sulla superficie. La maggiore stabilità e regolarità della superficie possono influenzare positivamente le proprietà meccaniche e di barriera del film, rendendolo più adatto per applicazioni che richiedono una maggiore uniformità e resistenza.

L'osservazione di queste caratteristiche morfologiche è cruciale, poiché una superficie liscia e omogenea non solo migliora l'estetica del prodotto finale, ma può anche ottimizzare le performance del film in contesti pratici.

*Sezione trasversale:*



*Fig.5.67: Cross section (o sezione trasversale) del film S-W*

In questo caso, come anticipato dall'osservazione della sezione trasversale del film S-A (trattato con acetone), si riscontra uno spessore leggermente maggiore, attribuibile al fatto che l'acqua evapora più lentamente. In generale si osserva che il film S-W (fig.5.67) appare più liscio ed omogeneo, coerente con le osservazioni fatte sulla superficie.

### 5.3.3 Analisi termogravimetrica (TGA)

Nella presente sezione, verranno presentati i risultati dell'analisi termogravimetrica (TGA), una tecnica fondamentale per valutare la stabilità termica e le proprietà termiche dei materiali. La TGA consente di monitorare le variazioni di massa di un campione in funzione della temperatura, fornendo informazioni preziose sui processi di decomposizione e perdita di umidità. Attraverso questa analisi, sarà possibile comprendere meglio il comportamento termico del film (campione S-A) e identificare eventuali cambiamenti significativi che potrebbero influenzare le sue prestazioni in applicazioni pratiche. I risultati ottenuti (fig.5.68) offriranno quindi un quadro chiaro della stabilità del materiale e delle sue potenziali limitazioni in condizioni di temperatura variabile.

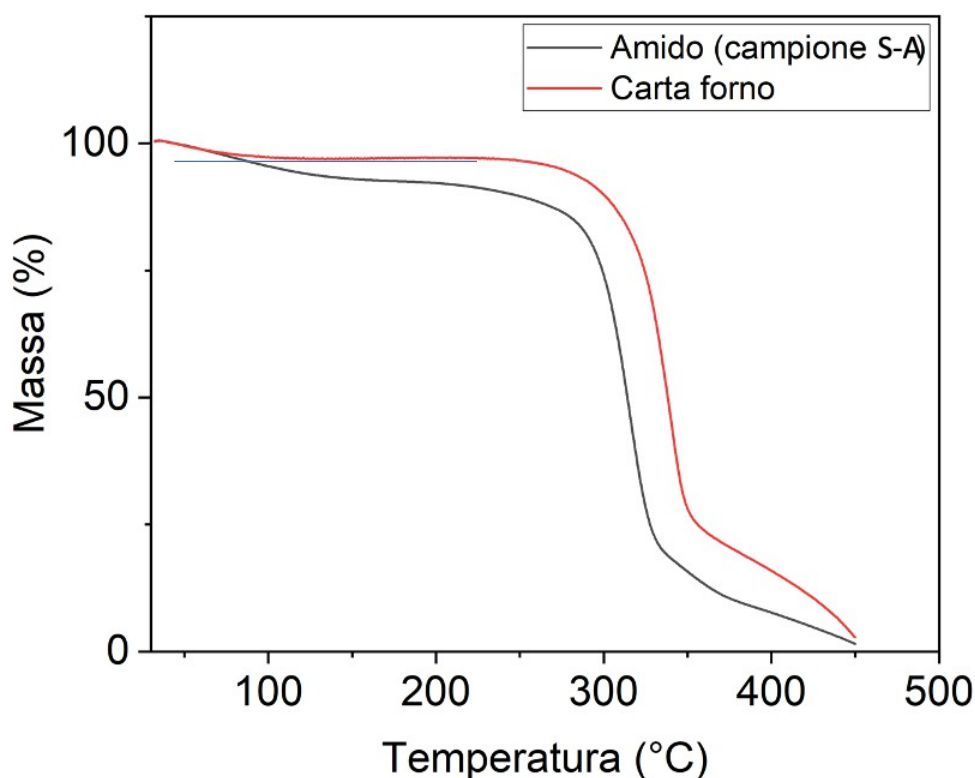


Fig.5.68: Analisi termogravimetrica del campione S-A a confronto con la carta forno commerciale.

Nel grafico sono confrontati i profili dell'analisi termogravimetrica del film a base di amido e acetone con quelli della carta forno commerciale. Questo confronto fornisce un quadro chiaro delle proprietà termiche del campione, che risulta molto simile a quelle della carta forno. Tale somiglianza suggerisce che il film rappresenta un'alternativa utile e sostenibile all'imballaggio già presente sul mercato, evidenziando il suo potenziale come materiale bio-based.

In particolare, si osserva che il film di amido perde circa il 7% della sua massa fino a raggiungere i 200 °C, una temperatura comunemente utilizzata nei forni domestici. In confronto, la carta forno commerciale mostra una perdita di massa del 3% a questa stessa temperatura. Questo dato evidenzia una leggera maggiore suscettibilità del film di amido al degrado termico, ma in generale i due risultati sono confrontabili. All'aumentare della temperatura, intorno ai 300 °C, si nota una drastica discesa della curva, indicando che il campione sta perdendo gran parte della sua massa e, di conseguenza, della sua consistenza. Anche la carta forno presenta un comportamento simile, ma si distingue per un ritardo nella completa perdita di massa di circa 50 °C. Questo suggerisce che entrambe le soluzioni sono vulnerabili al degrado termico quando la temperatura supera i 300°C.

Questi risultati evidenziano buone praticità d'uso del film di amido in applicazioni culinarie, specialmente per cotture a temperature moderate, come quelle comunemente utilizzate nei forni domestici. La perdita di peso contenuta fino a 200 °C suggerisce che il film può mantenere la sua integrità e funzionalità in condizioni di utilizzo quotidiano. Tuttavia, è importante notare che, mentre il film mostra potenzialità interessanti, la sua stabilità termica inferiore rispetto alla carta forno deve essere considerata per applicazioni a temperature più elevate. Ciò sottolinea l'importanza di ulteriori sviluppi e ottimizzazioni per massimizzare le prestazioni del film di amido nelle varie situazioni.

### 5.3.4 Misura dell'angolo di contatto

Nella presente sezione, verranno presentati i risultati relativi all'angolo di contatto, un parametro fondamentale per valutare l'idrofobicità dei film analizzati. L'angolo di contatto è un indicatore chiave della capacità del materiale di respingere l'acqua, influenzando direttamente le sue applicazioni nel packaging e in altri settori. Un angolo di contatto maggiore suggerisce una superficie più idrofobica, mentre un angolo più basso indica una maggiore affinità per l'acqua. L'analisi dei risultati fornirà informazioni preziose sulle proprietà superficiali del film e sul loro impatto sulle performance funzionali del materiale.

Le prove sono state eseguite in doppio.

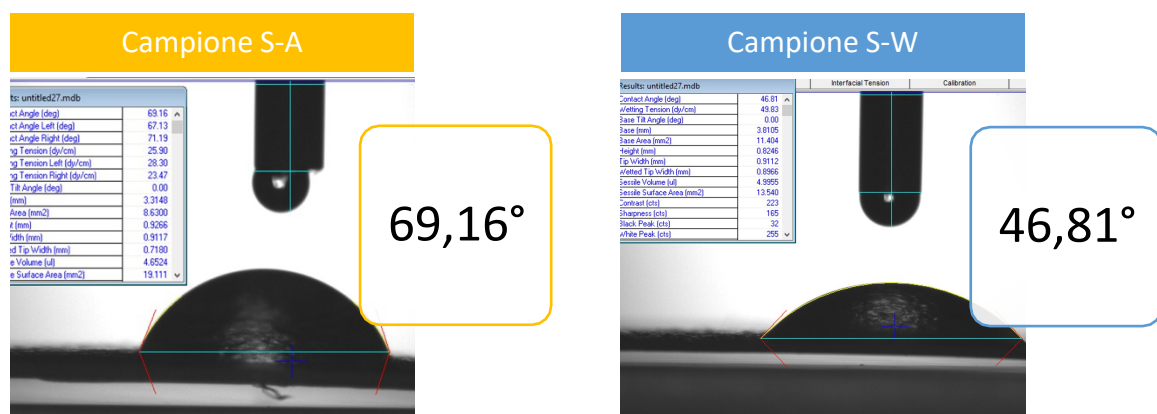


Fig.5.69: Goccia d'acqua che si poggia sulla superficie del film

Il campione realizzato a base di amido e acetone (S-A) mostra un angolo di contatto di 69,16° (fig.5.69). Ciò indica che il film è idrofilico, considerando che un materiale è classificato come

idrofobico se presenta un angolo di contatto pari o superiore a  $90^\circ$ . Nel caso del campione S-W (fig.5.69) il film presenta una natura ancora più idrofila rispetto al campione precedente, indicando una minore bagnabilità ed una maggiore repellenza all'acqua rispetto al campione S-A.

Considerazioni...

L'uso dell'acetone aumenta l'idrofobicità in un film a base di amido principalmente per un motivo:

**Evanescenza del solvente:** L'acetone evapora rapidamente, come abbiamo potuto apprezzare anche attraverso l'analisi SEM, riducendo il tempo durante il quale il film è esposto a condizioni di umidità. Questo porta a una struttura superficiale più compatta e meno porosa, che contribuisce a una maggiore resistenza all'assorbimento d'acqua.

In sintesi, l'acetone non solo modifica la microstruttura del film, ma influisce anche sulle sue proprietà superficiali, migliorando così l'idrofobicità complessiva del materiale.

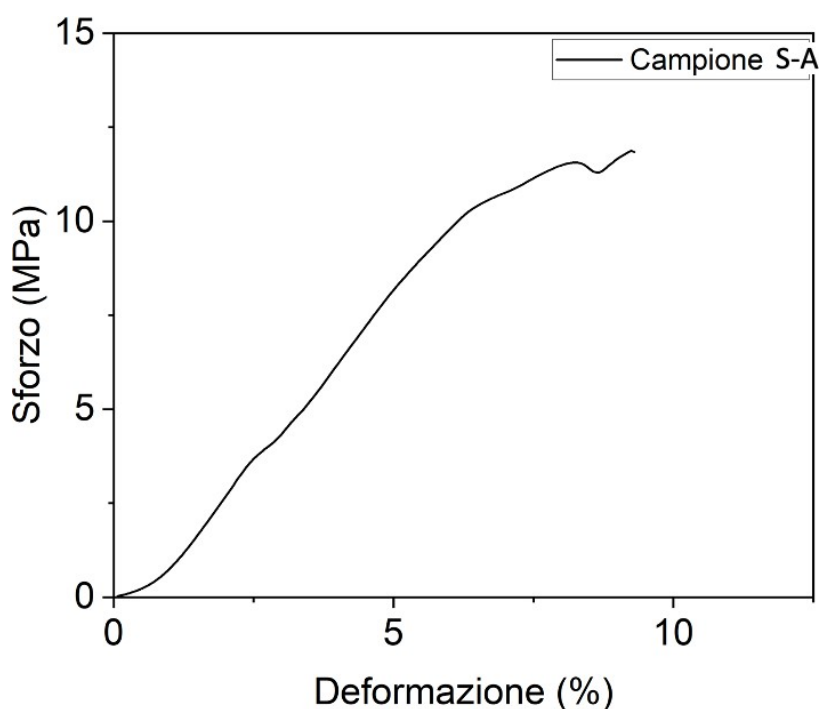
### **5.3.5 Analisi di permeabilità al gas**

Sono state condotte analisi dettagliate per valutare la permeabilità al gas dei film, in particolare per quanto riguarda l'aria e il diossido di carbonio (CO<sub>2</sub>). Tale valutazione è cruciale, specialmente per applicazioni nel settore alimentare, dove è fondamentale garantire che il packaging non sia permeabile a gas esterni. La permeabilità ai gas può compromettere la freschezza e la qualità degli alimenti, favorendo processi di ossidazione e degradazione, nonché l'ingresso di agenti patogeni. Un imballaggio impermeabile contribuisce a mantenere l'integrità del prodotto e a prolungarne la shelf-life, proteggendo i cibi da contaminazioni e alterazioni indesiderate.

Le analisi svolte hanno rivelato che i film a base di amido, invece, risultano completamente permeabili sia all'aria che alla CO<sub>2</sub>. Questa scoperta è preoccupante, poiché suggerisce che i film singoli non soddisfano i requisiti necessari per un'efficace barriera contro questi gas. Pertanto, è evidente la necessità di sviluppare ulteriori soluzioni, come l'aggiunta di uno strato supplementare o di un layer al film, per migliorare le sue proprietà di impermeabilità ai gas. Questa strategia non solo potrebbe elevare le prestazioni del materiale, ma anche ampliare le sue applicazioni nel settore alimentare, garantendo una protezione adeguata contro l'ossidazione e prolungando la freschezza degli alimenti confezionati.

### 5.3.6 Proprietà meccanica: test di resistenza alla trazione

In questa sezione, verranno presentati i risultati relativi all'analisi di resistenza alla rottura, una valutazione fondamentale per comprendere le proprietà meccaniche del film a base di amido. Questa analisi è cruciale per determinare la capacità del materiale di resistere a sollecitazioni meccaniche e per valutare la sua idoneità in applicazioni pratiche, in particolare nel settore degli imballaggi. Attraverso questa valutazione, sarà possibile ottenere informazioni chiave sulle prestazioni del film, inclusa la sua duttilità e resistenza, elementi essenziali per garantire la funzionalità e la durabilità del materiale in condizioni di utilizzo reale.



*Fig.5.70: Curva sforzo-deformazione del campione S-A*

Nel grafico (fig.5.70) della resistenza alla trazione, si osserva che il campione presenta una rottura a una deformazione del 10%, corrispondente a uno sforzo di circa 12 MPa sull'asse y. Questo

comportamento indica che il materiale ha una resistenza relativamente bassa, evidenziando la sua limitata capacità di deformarsi prima della frattura. La rottura a una deformazione così contenuta suggerisce che il campione potrebbe non essere adatto per applicazioni che richiedono elevate capacità di allungamento o flessibilità. Ulteriori analisi, fatte in seguito, si mostreranno utili per comprendere le cause di questa bassa resistenza e per esplorare possibili miglioramenti nel materiale.

## 5.4 Caratterizzazione dei film polimerici a base di chitosano

Analogamente ai film a base di amido, anche i film di chitosano, una volta asciutti, sono pronti per la fase di caratterizzazione, che consente di valutare le loro proprietà. In questo capitolo, attraverso l'utilizzo di strumenti di laboratorio, sono state valutate tutte le proprietà dei diversi film analizzati. Queste valutazioni forniscono informazioni dettagliate sulle caratteristiche meccaniche, fisiche e chimiche dei materiali, permettendo di confrontare le performance dei vari campioni e di identificarne le potenzialità per applicazioni specifiche.

### 5.4.1 Spettroscopia IR a trasformata di Fourier FTIR

Ogni film polimerico mostra bande di assorbimento significative (fig.5.71), che riflettono la presenza di gruppi funzionali associati a componenti chiave come chitosano, glicerolo, acido acetico (C-A1, C-A2, C-A3) o acido citrico (C-C).

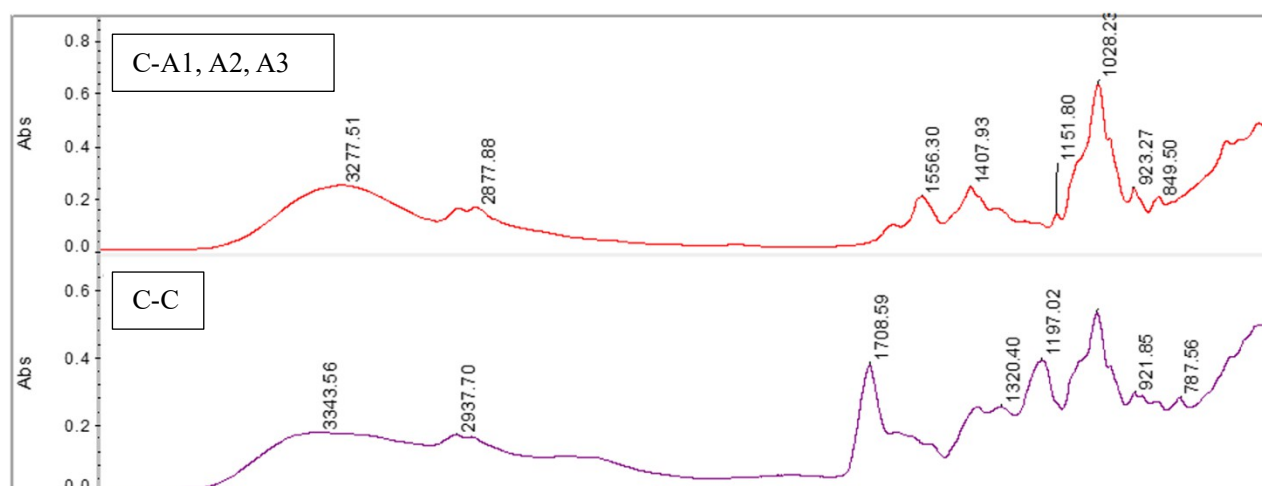


Fig.5.71: Spettroscopia IR a trasformata di Fourier FTIR dei campioni a base di chitosano

Dall'analisi dei campioni a base di chitosano ed acido acetico, si individuano i seguenti picchi caratteristici:

- **3277.51  $\text{cm}^{-1}$** : questo picco rappresenta l'assorbimento delle vibrazioni O-H e N-H, indicativo dei legami idrogeno tra il chitosano e i componenti della dispersione come l'acqua e il glicerolo. La posizione e l'intensità di questo picco riflettono l'importanza delle interazioni idrogeno nel sistema.
- **2877.88  $\text{cm}^{-1}$** : il picco a questa frequenza è associato alla vibrazione di stiramento C-H, tipica dei gruppi alifatici presenti nel glicerolo. Questo picco conferma la presenza di glicerolo nella soluzione.
- **1556.30  $\text{cm}^{-1}$** : questo picco rappresenta la vibrazione N-H, caratteristica dei gruppi amminici del chitosano. La presenza di questo picco è un chiaro indicativo della presenza di chitosano.
- **1407.93  $\text{cm}^{-1}$** : la vibrazione C-N a questa frequenza è associata ai legami amminici nel chitosano, ulteriormente confermando la sua presenza.
- **1151.80  $\text{cm}^{-1}$** : questo picco, dovuto alla vibrazione C-O-C, rappresenta gli anelli glucosidici del chitosano, un'altra conferma della sua presenza nella soluzione.
- **1028.23  $\text{cm}^{-1}$** : la vibrazione C-O, legata ai gruppi ossidrilici e glucosidici, indica ulteriormente la presenza del chitosano.

Dall'analisi dei campioni a base di chitosano e acido citrico, invece, si individuano differenze significative:

- **3343.56  $\text{cm}^{-1}$** : questo picco indica vibrazioni O-H e N-H spostate verso numeri d'onda più alti rispetto ai campioni contenenti il solvente tradizionale. Questo spostamento suggerisce interazioni idrogeno più forti, attribuibili alla maggiore capacità dell'acido citrico di formare legami idrogeno con il chitosano e l'acqua.
- **2937.70  $\text{cm}^{-1}$** : vibrazione C-H alifatica, simile a quella osservata precedentemente, associata al glicerolo.
- **1708.59  $\text{cm}^{-1}$** : questo picco rappresenta lo stretching C=O, che conferma la presenza di gruppi carbossilici dell'acido citrico. Questo è un segnale distintivo rispetto ai campioni con acido acetico, dove non è osservabile un picco simile.
- **1556.40  $\text{cm}^{-1}$** : vibrazione N-H, che indica la presenza del chitosano, simile agli altri due campioni.
- **1320.40  $\text{cm}^{-1}$** : vibrazione C-O, associata all'acido citrico, assente negli altri campioni.
- **1197.02  $\text{cm}^{-1}$** : vibrazione C-O-C, tipica degli anelli glucosidici del chitosano.
- **921.85  $\text{cm}^{-1}$** : vibrazione C-H, associata alle catene alifatiche.

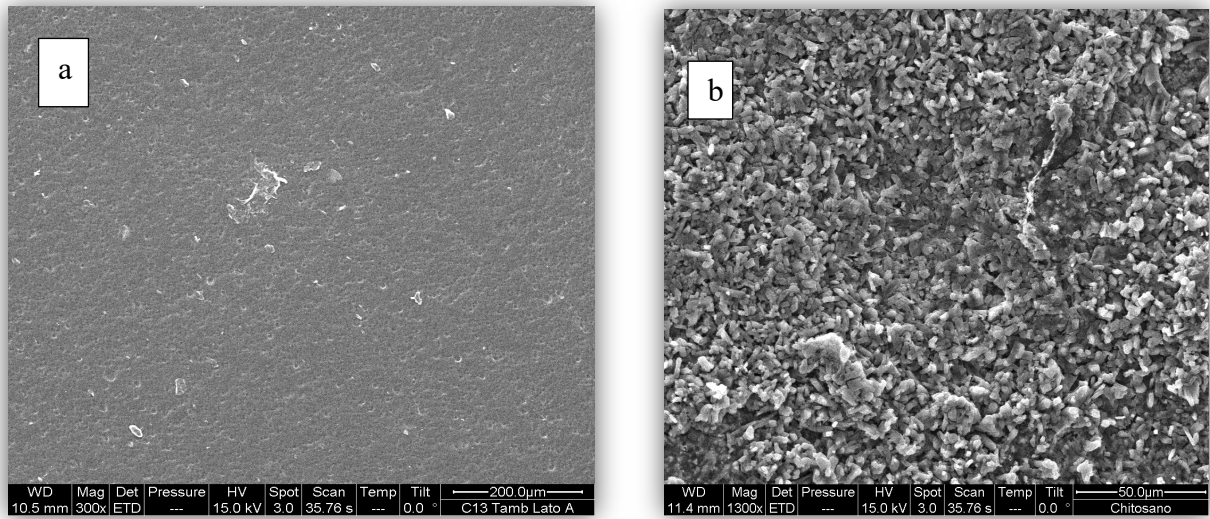
La presenza della banda a **1708.59 cm<sup>-1</sup>** è caratteristica dell'acido citrico e indica differenze significative rispetto ai campioni contenenti acido acetico. Le interazioni idrogeno più forti e la presenza di gruppi carbossilici suggeriscono una stabilità molecolare potenzialmente superiore per il campione con acido citrico.

#### **5.4.2 Microscopia elettronica a scansione (SEM)**

Le analisi di microscopia elettronica a scansione (SEM) sui campioni di chitosano forniscono informazioni dettagliate sulla morfologia e sulla struttura superficiale dei materiali. In particolare, l'utilizzo dell'acido acetico come solvente standard e dell'acido citrico come solvente "green" rappresenta un approccio innovativo per studiare come le differenti condizioni chimiche influenzano le proprietà fisiche e chimiche del chitosano. Le analisi SEM contribuiranno a identificare eventuali variazioni nella topografia e dimensione delle particelle dei campioni.

#### **Campione C-A1**

Prima dell'analisi, il campione C-A1 è stato rivestito con un leggero strato di grafite. Di seguito (fig.5.72) sono presentate le immagini SEM a diversi ingrandimenti (300x, 1300x). La struttura del campione (a) risulta liscia e compatta, sebbene siano osservabili alcune particelle di chitosano, di diverse dimensioni, non completamente disciolte. In generale, si può notare che l'acido acetico riesce a dissolvere efficacemente il polimero.

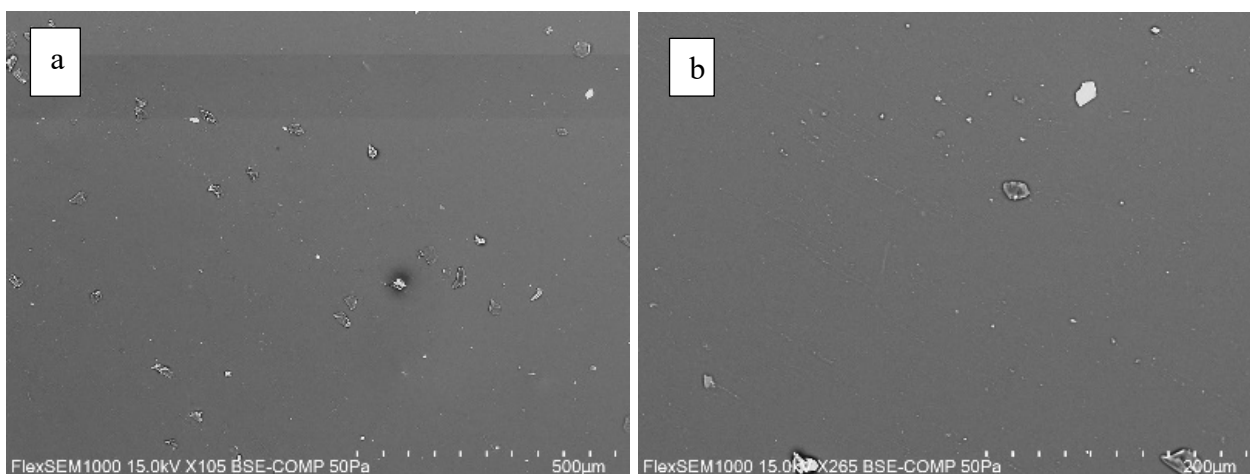


*Fig.5.72: Immagini SEM del campione C-A1 a due diversi ingrandimenti: (a) 300x, (b) 1300x*

## Campione C-A2

Le micrografie a scansione elettronica (SEM) del film C-A2 a base di chitosano sono state ottenute a due diversi ingrandimenti (105x, 265x). Questa analisi è stata condotta considerando attentamente i parametri sperimentali e le osservazioni derivanti dalle immagini SEM. L'analisi dettagliata delle immagini SEM, basata sui parametri sperimentali adottati, ha permesso di valutare la qualità e l'omogeneità del campione in esame.

Tensione di accelerazione	15 kV
Pressione di camera	50 Pa

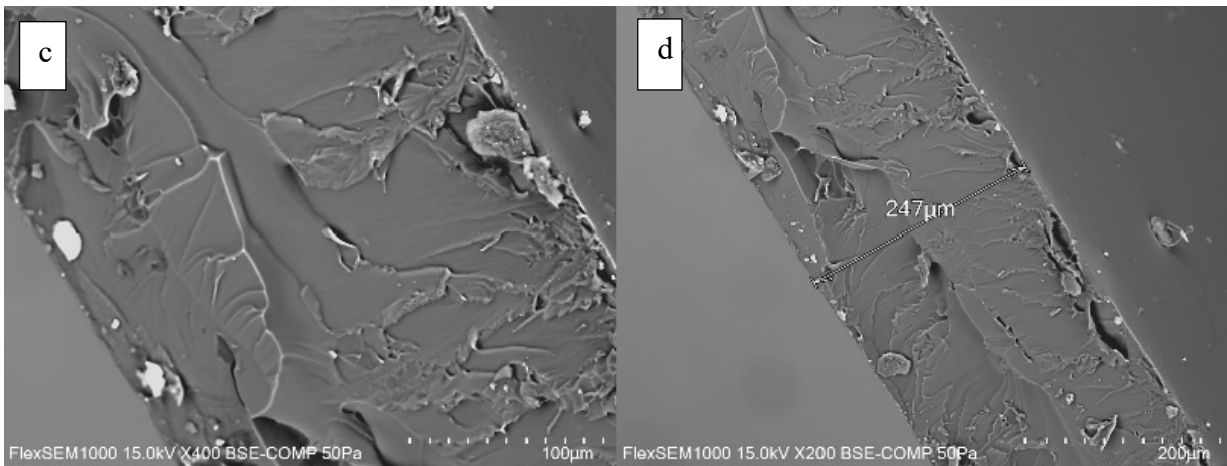


*Fig.5.73: Immagini SEM del campione C-A2 a diversi ingrandimenti. (a) 105x, (b) 265x*

L'immagine SEM (fig.5.73) presenta una superficie liscia e omogenea, segno di una buona compattezza del campione. Tuttavia, è possibile notare la presenza di alcune particelle di chitosano disperse, che suggeriscono che, sebbene l'acido acetico abbia favorito una dissoluzione predominante del polimero, ci siano ancora aree in cui il chitosano non è stato completamente integrato nella matrice.

Nelle immagini sottostanti (fig.5.74) vengono mostrati i dettagli della sezione trasversale, che appare più disordinata rispetto alla superficie, con evidenti pieghe e crepe. Questo disordine potrebbe

indicare una struttura interna complessa, con variazioni nella distribuzione delle particelle di chitosano e nella densità del materiale.

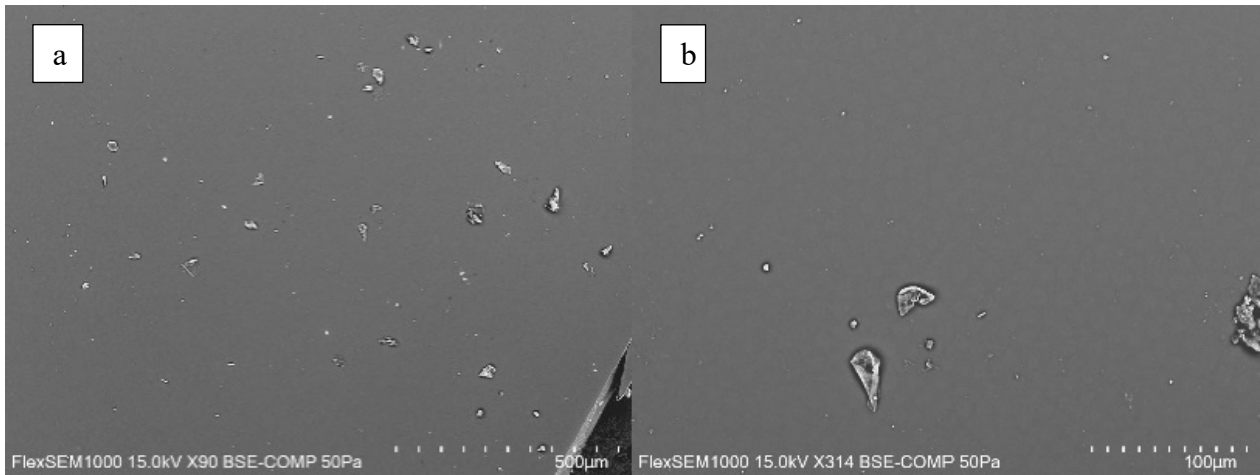


*Fig.5.74: Immagini SEM della sezione trasversale: (c) 400x, (d) 200x*

### **Campione C-A3**

Le micrografie a scansione elettronica (SEM) del campione C-A3 sono state ottenute a diversi ingrandimenti (90x, 314x) per un'analisi approfondita.

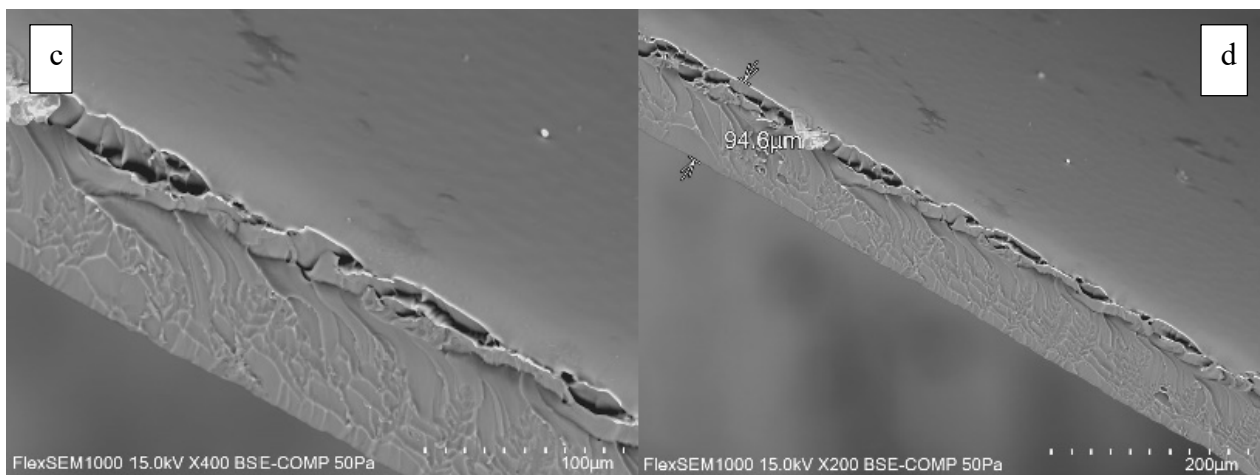
Tensione di accelerazione	15 kV
Pressione di camera	50 Pa



*Fig.5.75: Immagini SEM del campione C-A3 a diversi ingrandimenti: (a) 90x, (b) 314x*

Analogamente al campione C-A2, il campione C-A3 in esame presenta delle particelle di chitosano sulla superficie, non completamente disciolte (fig.5.75).

Le immagini in figura (fig 5.76) mostrano la sezione trasversale del campione.



*Fig.5.76: Immagini SEM della sezione trasversale: (c) 400x, (d) 200x*

Con un ingrandimento di 400x si evidenziano piccoli vuoti nella parte superiore della sezione trasversale, suggerendo una porosità intrinseca del film, potenzialmente influenzata dal rapporto tra chitosano e acido acetico o dal processo di evaporazione del solvente. Il misurato spessore di 94,6

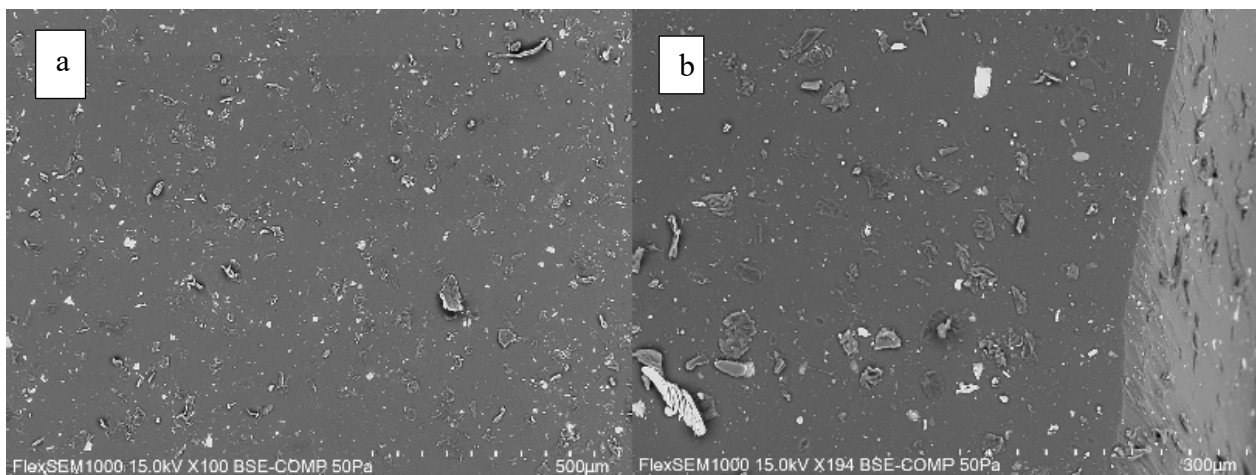
$\mu\text{m}$  è cruciale per valutare la resistenza e la flessibilità del film, che risulta relativamente sottile e potenzialmente fragile, soprattutto in presenza di microfessure o vuoti.

Con un ingrandimento 200x sono ancora più evidenti le microfessure ed i vuoti, riflettendo una distribuzione disomogenea del materiale, probabilmente influenzata dal processo di fabbricazione.

### Campione C-C

Le micrografie a scansione elettronica (SEM) del campione C-C (contenente l'acido citrico) sono state ottenute, anche in tal caso, a diversi ingrandimenti (100x, 194x).

Tensione di accelerazione	15 kV
Pressione di camera	50 Pa



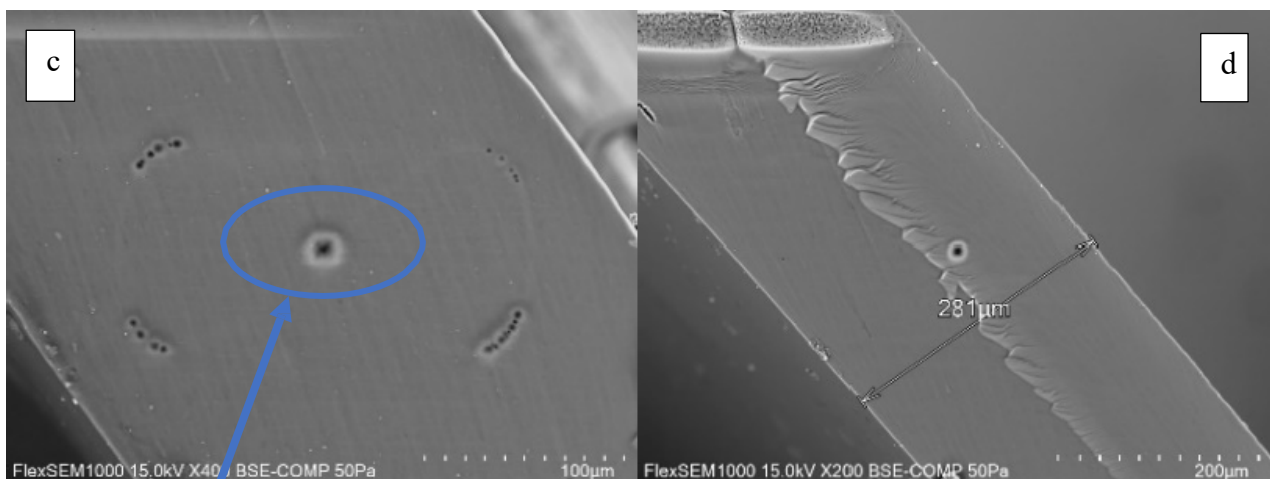
*Fig.5.77: Immagini SEM del campione C-C a diversi ingrandimenti: (a) 100x, (b) 194x*

Con un ingrandimento a 100x (fig.5.77) viene offerta una panoramica della superficie del campione, mostrando una distribuzione irregolare delle particelle, con dimensioni generalmente inferiori a 500

$\mu\text{m}$ . Sebbene la superficie sembri omogenea, la presenza di frammenti e aggregati suggerisce una certa porosità e una deposizione non uniforme, probabilmente influenzata dalle interazioni tra chitosano e acido citrico.

Con un ingrandimento pari a 194x emergono dettagli più fini, con particelle che mantengono una distribuzione irregolare e contorni irregolari. La superficie appare leggermente ruvida, il che potrebbe indicare residui del processo di fabbricazione e variazioni di densità.

Le immagini SEM della sezione trasversale del campione (fig.5.78) analizzato sono riportate di seguito.



*Fig.5.78: Immagini SEM della sezione trasversale: (c) 400x, (d) 200x*

L'immagine mostra la superficie del film, che appare relativamente liscia e regolare, con alcune irregolarità lungo i bordi e aree alterate che suggeriscono possibili deformazioni meccaniche legate al processo di fabbricazione.

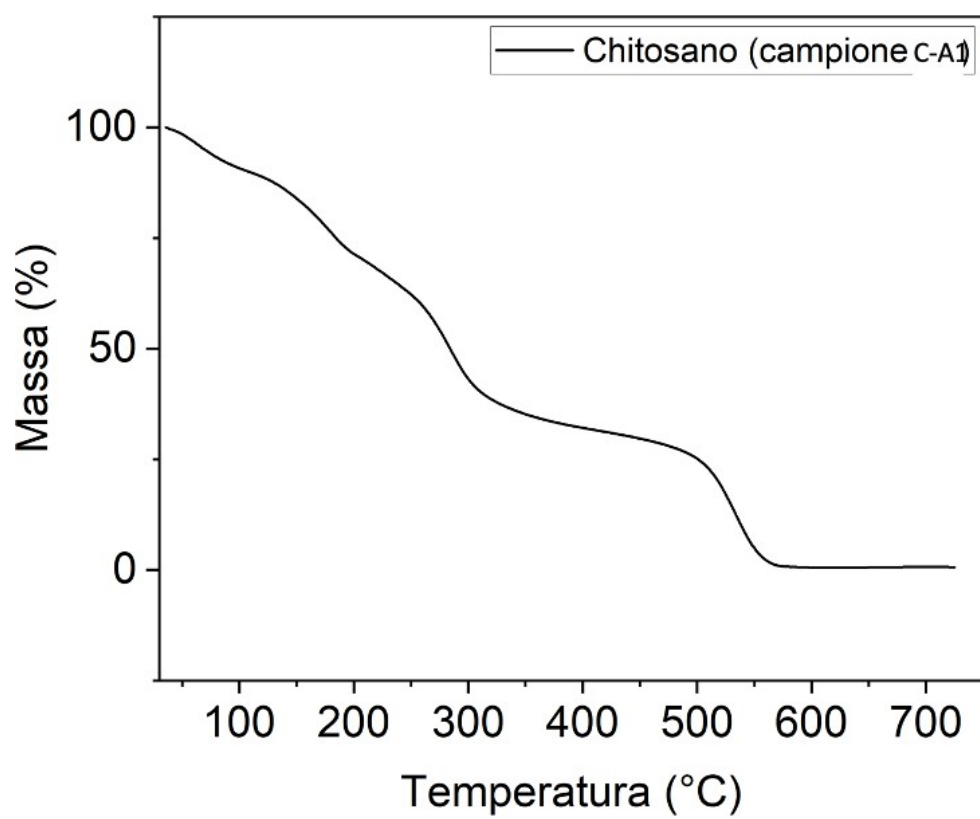
In particolare, nelle immagini d ed e, è visibile un foro (evidenziato dalla freccia), causato dal fascio di elettroni che ha danneggiato la superficie del film, rendendolo apparentemente più fragile rispetto ai campioni precedentemente analizzati.

### **5.4.3 Analisi termogravimetrica (TGA)**

L'analisi termogravimetrica (TGA) del campione di chitosano fornisce informazioni preziose sul comportamento termico e sulla stabilità del materiale. Durante l'esperimento, si osservano variazioni di peso in funzione della temperatura, che possono rivelare processi di decomposizione e perdita di umidità.

#### **Campione C-A1**

Il profilo TGA, come mostrato in figura (fig.5.79), evidenzia una significativa perdita di peso a temperature elevate, indicando la decomposizione termica del chitosano. Questo comportamento è atteso, ma è fondamentale analizzare il tasso di perdita di massa e la temperatura in cui si verifica, poiché possono influenzare le applicazioni pratiche del materiale. In particolare, un iniziale calo di massa a temperature più basse è attribuibile all'evaporazione dell'umidità assorbita, però, successivamente, la curva TGA del film a base di chitosano mostra una degradazione sostanziale del materiale, con una perdita di massa di quasi il 50% a 250 °C. Questo comportamento lo rende poco adatto, da solo, per essere utilizzato come imballaggio nei forni domestici, poiché la significativa degradazione termica a temperature relativamente basse potrebbe compromettere l'integrità del materiale durante il processo di cottura.



*Fig.5.79: Analisi termogravimetrica del campione C-A1*

#### 5.4.4 Misura dell'angolo di contatto

Le misure dell'angolo di contatto sono fondamentali per valutare l'idrofobicità delle superfici, un parametro cruciale ed importantissimo nel settore dell'imballaggio alimentare. L'angolo di contatto rappresenta l'interazione tra un liquido e una superficie solida: angoli inferiori a  $90^\circ$  indicano una buona bagnabilità e, quindi, un comportamento idrofilo, mentre angoli superiori a  $90^\circ$  indicano un comportamento idrofobo. Materiali con alta idrofobicità possono prevenire l'accumulo di contaminanti, migliorare la resistenza alla corrosione e ottimizzare le prestazioni in ambienti umidi. Pertanto, comprendere e misurare l'angolo di contatto è essenziale per sviluppare materiali avanzati con caratteristiche desiderate in vari ambiti applicativi.

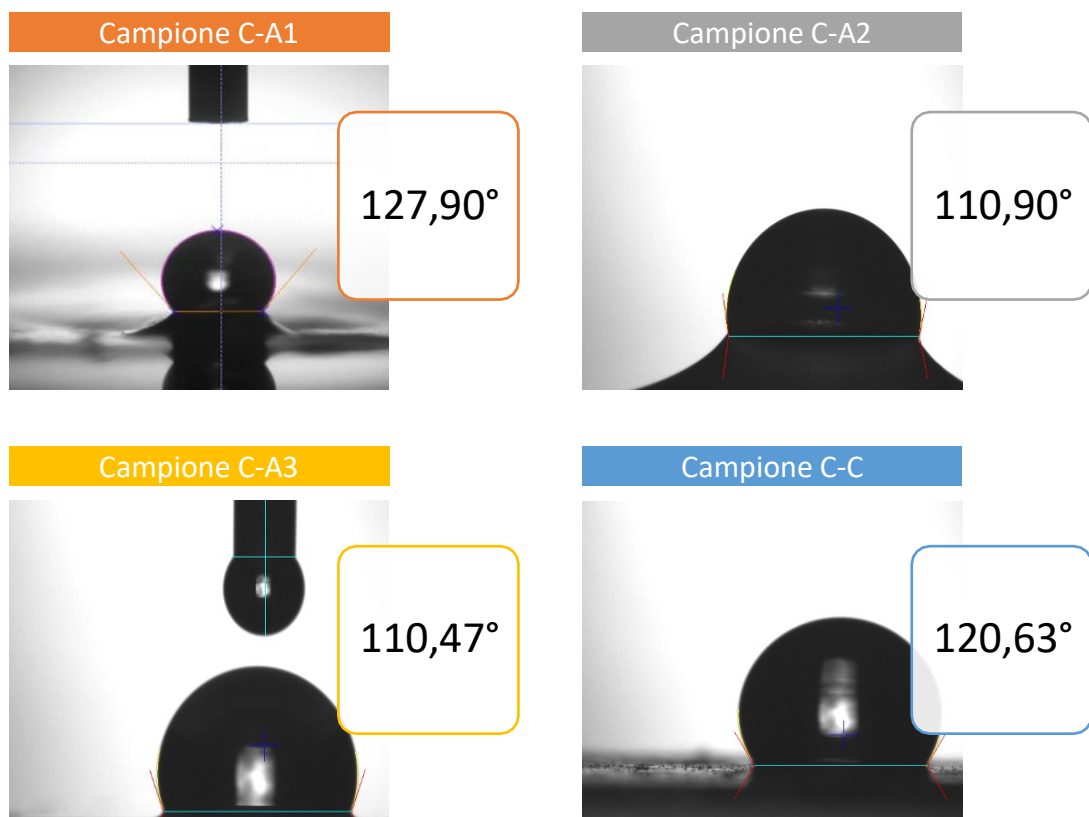


Fig.5.80: Angolo di contatto dei campioni a base di chitosano

Tutte le analisi (fig.5.80) dell'angolo di contatto sono state eseguite in doppio con il tensiometro FTA200.

Il campione C-A1 rappresenta il biofilm che ha evidenziato il più elevato angolo di contatto tra i campioni analizzati. Questa caratteristica lo rende particolarmente adatto per il packaging di alimenti ad alto contenuto di oli o grassi, poiché la sua notevole idrofobicità impedisce la fuoriuscita di oli dall'imballaggio. Grazie a questa proprietà, il film non solo protegge l'integrità del contenuto, ma contribuisce anche a mantenere la freschezza e la qualità degli alimenti, riducendo il rischio di contaminazioni e perdite. La sua capacità di resistere all'umidità e all'interazione con i grassi lo rende una scelta ideale per prodotti come snack, formaggi ma anche per imballare piatti già preparati e conditi, garantendo così una conservazione ottimale. I campioni C-A2 ed C-A3, con un angolo di contatto pari a circa  $110^\circ$  sono adatti ad alimenti che necessitano di traspirabilità, come frutta e verdura fresche, migliorandone la conservazione degli alimenti.

L'acido citrico, infine, gioca un ruolo cruciale nel trattamento del chitosano, aumentando la rigidità del film e riducendo la sua solubilità in acqua. Questo porta a un angolo di contatto medio di  $120,65^\circ$  (campione C-C), indicativo di una notevole idrofobicità, che migliora la protezione contro l'umidità e rende il film adatto per il packaging di alimenti secchi come biscotti e cereali. Oltre alle eccellenti proprietà di resistenza all'acqua, l'acido citrico è biodegradabile e a basso impatto ambientale, rendendolo una scelta sostenibile per il packaging alimentare. La sua capacità di respingere l'umidità e la facilità di pulizia migliorano anche la sicurezza alimentare, riducendo il rischio di contaminazione. Pertanto, il film trattato con acido citrico è altamente raccomandato per applicazioni che richiedono alta protezione e sostenibilità.

## **5.5 Applicazione di un rivestimento commestibile a base di chitosano per migliorare la qualità delle pesche durante la conservazione**

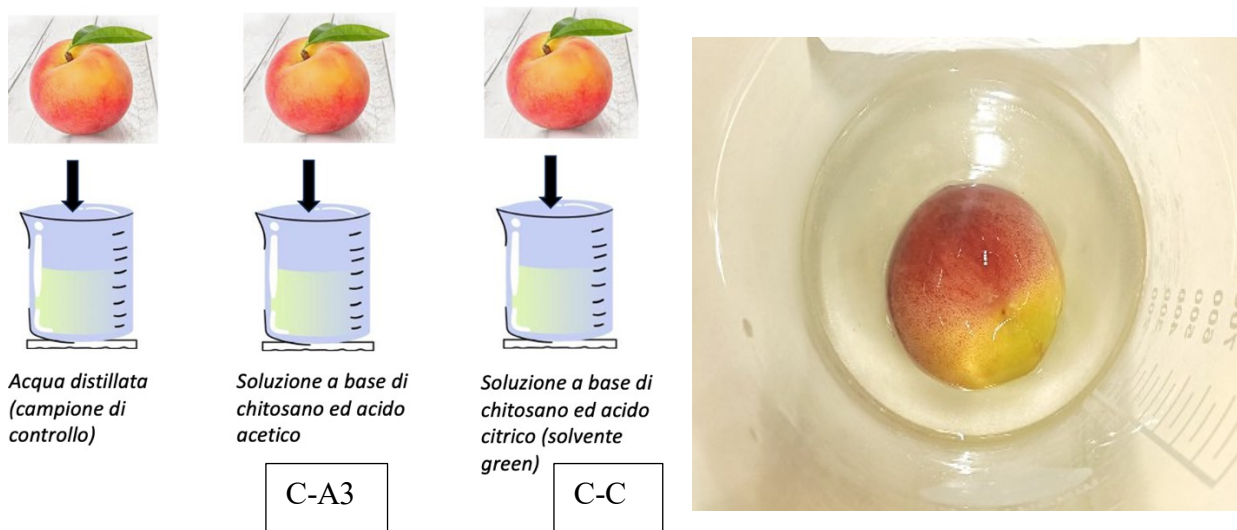
Le pesche sono uno dei frutti più popolari al mondo, estivi e versatili, apprezzati in tutto il mondo per il loro sapore dolce e la loro polpa succosa. Le principali caratteristiche associate alla qualità delle pesche mature sono la loro consistenza, il sapore (rapporto zucchero/acido e composti volatili) e il colore. Tuttavia, la pesca matura si deteriora rapidamente a causa della sua superficie delicata, soggetta a muffe e fermentazioni. Negli ultimi decenni, i rivestimenti commestibili, realizzati con materiali naturali, hanno rivoluzionato la conservazione della frutta, prolungandone la durata e migliorandone la qualità. I rivestimenti a base di chitosano, per esempio, sono una soluzione naturale ed efficace per prolungare la shelf life delle pesche. Questi rivestimenti proteggono il frutto dalla perdita di nutrienti come vitamine e antiossidanti, mantenendo intatto il loro sapore e la loro consistenza. Inoltre, grazie alle proprietà antimicrobiche del chitosano, riducono il rischio di contaminazioni batteriche, garantendo una maggiore sicurezza alimentare. L'allungamento della shelf-life dei frutti freschi rappresenta una sfida cruciale per l'industria agroalimentare. I rivestimenti commestibili a base di polisaccaridi, come il chitosano, offre una soluzione sostenibile e sicura per prolungare la conservabilità dei prodotti ortofrutticoli. Studi precedenti hanno dimostrato l'efficacia di questi rivestimenti su diverse specie frutticole. Tuttavia, l'applicazione di rivestimenti alle pesche è ancora relativamente poco esplorata. Il presente studio mira a valutare l'impatto di un rivestimento a base di chitosano sulla qualità delle pesche, al fine di fornire nuove conoscenze per lo sviluppo di strategie di conservazione innovative e sostenibili per questo frutto.

L'esperimento ha previsto l'applicazione del chitosano come rivestimento alimentare su pesche intere, utilizzando la tecnica dell'immersione su due campioni differenti. Per prima cosa, le pesche sono state lavate accuratamente sotto acqua corrente per rimuovere sporco, residui e contaminanti. Successivamente, sono state tamponate delicatamente con carta assorbente per asciugare la superficie. È fondamentale che le pesche siano completamente asciutte prima dell'immersione, poiché l'acqua in

eccesso potrebbe compromettere l'adesione del rivestimento. Infine, sono state preparate le dispersioni destinate all'immersione. È stata selezionata la soluzione, tra i diversi test fatti precedentemente, che ha mostrato le migliori prestazioni per tale applicazione, tenendo conto anche dei risultati ottenuti e della caratterizzazione effettuata sui film risultanti. Questa scelta è stata guidata da un'analisi approfondita delle proprietà e dell'efficacia delle diverse soluzioni e film testati. È stata quindi selezionata la soluzione (campione C-A3) che ha prodotto un film con un angolo di contatto più ridotto ( $\cong 100^\circ$ ), indicando una maggiore bagnabilità. Questo risultato suggerisce che il film potrebbe interagire meglio con l'umidità, favorendo un contatto più uniforme con la superficie del frutto da proteggere. Un film troppo idrofobico, al contrario, potrebbe creare problemi di adesione alla superficie del frutto da imballare, causando irregolarità nella copertura o creando punti deboli. Questo aspetto è di fondamentale importanza, poiché un film aderente e uniforme contribuisce a preservare la freschezza del frutto, ostacolando l'ingresso di ossigeno e prevenendo la perdita di umidità. In aggiunta, è stata scelta anche la soluzione C-C, contenente acido citrico, per valutare le potenziali proprietà attive di questo additivo.

Dopo aver preparato le soluzioni, queste sono state lasciate raffreddare a temperatura ambiente, circa  $27^\circ\text{C}$ , per mezz'ora. È importante che le soluzioni raggiungano questa temperatura per garantire una migliore interazione con le pesche durante l'immersione. Nel frattempo, le pesche sono state asciugate accuratamente per rimuovere eventuali residui di umidità, essenziale per favorire l'adesione del rivestimento. Successivamente, si è proceduto con l'immersione delle pesche nelle due soluzioni, come mostrato in figura. Per evitare qualsiasi contaminazione, sono state utilizzate delle pinze sterili, un dettaglio cruciale per mantenere l'integrità della soluzione e la qualità del rivestimento (fig.5.81). Durante l'immersione, che è durata circa due minuti, è fondamentale assicurarsi che l'intera superficie delle pesche fosse completamente coperta dalla soluzione. Questo passaggio garantisce una copertura omogenea, elemento chiave per ottenere un film efficace. Dopo l'immersione, le pesche sono state estratte delicatamente e lasciate scolare l'eccesso di soluzione su una griglia. Questo passaggio non

solo favorisce un rivestimento uniforme, ma permette anche di ridurre il rischio di accumuli di soluzione che potrebbero compromettere l'aspetto finale del frutto. È interessante notare come un'applicazione uniforme del rivestimento possa migliorare significativamente la conservazione del prodotto, aumentando la sua durata e mantenendo intatte le sue caratteristiche organolettiche. Queste considerazioni evidenziano l'importanza di ogni fase del processo, dalla preparazione delle soluzioni all'applicazione finale, per ottenere risultati ottimali nel rivestimento delle pesche con chitosano. La cura e l'attenzione durante queste fasi possono fare la differenza nella qualità del prodotto finale, rendendo l'esperimento anche un passo importante verso soluzioni sostenibili nell'imballaggio alimentare.



*Fig.5.81: Applicazione del Rivestimento attraverso Immersione delle Pesche nelle Soluzioni C-A3 e C-C.*
















Infine, i tre campioni—il campione di controllo, quello immerso nella soluzione a base di chitosano e acido acetico, e quello immerso nella soluzione a base di chitosano e acido citrico—sono stati posizionati su una superficie pulita e lasciati asciugare a temperatura ambiente. Sono stati monitorati

quotidianamente per registrare i loro cambiamenti nel tempo. I campioni sono stati monitorati sia dal punto di vista dell'aspetto visivo che della variazione di peso. Queste osservazioni consentiranno di valutare l'efficacia dei rivestimenti nel preservare la freschezza e la qualità delle pesche nel tempo.

### **5.5.1 Osservazione delle Variazioni Visive: Analisi qualitativa**

I campioni sono stati monitorati con grande attenzione sia dal punto di vista visivo che per quanto riguarda la variazione di peso. L'osservazione dell'aspetto permette di valutare cambiamenti nella freschezza, come alterazioni di colore, la comparsa di muffe o segni di deterioramento, tutti indicatori cruciali dell'efficacia del rivestimento applicato. Questi segnali visivi sono fondamentali per comprendere come i diversi rivestimenti reagiscano alle condizioni ambientali e influenzino la conservazione dei frutti. Parallelamente, la misurazione della variazione di peso è altrettanto essenziale, poiché consente di quantificare la perdita di umidità, un fattore critico nella conservazione dei frutti. La perdita di peso può indicare una disidratazione eccessiva, che compromette la qualità e la freschezza delle pesche. Monitorare questi cambiamenti nel tempo fornisce un quadro completo sull'efficacia delle diverse soluzioni di rivestimento nell'ottimizzare la shelf-life delle pesche. Registrando i dati relativi all'aspetto e alla variazione di peso, si possono tracciare tendenze e identificare quale rivestimento offra i migliori risultati in termini di protezione e preservazione della qualità del prodotto. Questa analisi congiunta non solo aiuterà a comprendere meglio le interazioni tra i materiali di rivestimento e i frutti, ma contribuirà anche allo sviluppo di strategie più efficaci per migliorare la conservazione degli alimenti, rendendo i rivestimenti più sostenibili e funzionali nel lungo periodo. Il processo di decadimento delle pesche si è manifestato inizialmente con l'apparizione di macchie marroni sulla superficie, indicative dell'ossidazione dei composti fenolici. Nella tabella sottostante (tab.5.1) è rappresentato il cambiamento dell'aspetto delle pesche monitorate dal giorno 0 al giorno 10, evidenziando l'evoluzione del deterioramento nel tempo.

Tab.5.1: Osservazione delle variazioni visive da giorno 0 a giorno 10.

Periodo di osservazione (numero giorni)	Pesca di controllo	Soluzione chitosano/acido acetico	Soluzione chitosano/acido citrico
0			
3			
5			
7			
10			

Sulle pesche di controllo sono state notate le prime macchie, indicative di deterioramento, già al giorno 7, con un incremento evidente al giorno 10. Le pesche immerse nella soluzione a base di

chitosano e acido acetico hanno mostrato segni di deterioramento già al giorno 5, indicando un peggioramento nella conservazione. Al contrario, le pesche trattate con il rivestimento a base di chitosano e acido citrico hanno evidenziato un miglioramento nella conservazione, mantenendo una qualità migliore fino al giorno 10.

**Giorno 0:** Le pesche di tutti i gruppi sono integre, con buccia liscia e colore uniforme, mostrando freschezza e assenza di disidratazione o marcescenza.

**Giorno 3:** Le pesche di controllo presentano condizioni simili al giorno 0. Le pesche immerse nella soluzione a base di chitosano ed acido acetico presentano poche variazioni di colore e senza segni evidenti di deterioramento, suggerendo che il rivestimento stia rallentando il processo di disidratazione. Anche le pesche immerse nella soluzione con il solvente green presentano una buccia uniforme e senza segni di marcescenza.

**Giorno 5:** La pesca di controllo appare ancora relativamente fresca. Quella rivestita con chitosano e acido acetico presenta una colorazione più scura, segno di un inizio di deterioramento. Invece, la superficie della pesca trattata con chitosano e acido citrico mantiene un buon colore, mostrando segni di deterioramento ancora lievi.

**Giorno 7:** La pesca di controllo inizia a mostrare segni più evidenti di deterioramento. La superficie è più scura rispetto al giorno 5, indicando un avanzamento del processo di decomposizione. Si notano, invece, segni più evidenti sulla pesca immersa in chitosano e acido acetico, che mostra un deterioramento più avanzato. La pesca con il layer di chitosano e acido citrico, invece, mostra un peggioramento delle condizioni rispetto al giorno 5, con una colorazione più intensa e una superficie più rugosa, seppur meno evidente rispetto a quella precedente.

**Giorno 10:** Nell'ultimo giorno tutte le pesche presentano macchie marroni diffuse e segni evidenti di deterioramento. Questo risultato è più evidente nella pesca con il layer di chitosano ed acido acetico, dimostrando gravi segni di marcescenza e imbrunimento. La pesca con il layer di chitosano ed acido citrico, nonostante l'imbrunimento sia più evidente rispetto ai giorni precedenti, mostra una minore

incidenza di marcescenza rispetto a quella descritta prima. Il rivestimento a base di chitosano e acido citrico sembra essere più efficace nel ritardare la disidratazione e la crescita microbica.

### 5.5.2 Perdita di peso

L'osservazione della perdita di peso nella frutta è un indicatore fondamentale per valutare il deterioramento degli alimenti negli imballaggi alimentari. La perdita di peso è principalmente causata dalla disidratazione, un processo che avviene quando l'umidità presente nel frutto evapora. Questo fenomeno può essere accelerato da fattori come l'aria, la temperatura e l'umidità relativa, tutti elementi che possono influenzare la qualità del prodotto. Quando un imballaggio non riesce a mantenere un adeguato livello di umidità, la frutta può subire una perdita di freschezza e qualità, portando a cambiamenti nel sapore, nella consistenza e nell'aspetto. Ad esempio, la disidratazione può causare un'alterazione della buccia, rendendola rugosa o opaca, e può anche influenzare il gusto, rendendo la frutta meno succosa e saporita. Monitorare la perdita di peso consente di stabilire l'efficacia degli imballaggi nel preservare le proprietà organolettiche e la shelf-life degli alimenti. Un imballaggio che minimizza la perdita di umidità contribuirà a mantenere il prodotto fresco più a lungo, migliorando la soddisfazione del consumatore e riducendo gli sprechi alimentari.

A questo proposito, parallelamente al monitoraggio dell'aspetto visivo, è stata monitorata anche la variazione nella perdita di peso delle pesche in esame.

Nella frutta di controllo, l'assenza di un rivestimento protettivo la espone direttamente all'ambiente esterno, accelerando il processo di deterioramento. Questo contatto con l'aria e l'umidità ambientale favorisce la perdita di acqua, che si traduce in un evidente avvizzimento del frutto. I segni più evidenti di questo deterioramento includono un restringimento della buccia, che perde elasticità e compattezza, e un aspetto visibilmente rugoso e meno fresco. Questa disidratazione non solo influisce sull'aspetto esteriore, ma ha anche conseguenze significative sul profilo organolettico del frutto. La riduzione dell'umidità interna può compromettere la dolcezza e il sapore, rendendo il frutto meno appetibile per i consumatori. Inoltre, la buccia, che svolge un ruolo importante nella protezione del frutto e nella sua conservazione, diventa fragile e meno efficace nel prevenire l'ingresso di patogeni e agenti esterni.

La situazione è ulteriormente aggravata dall'esposizione alla luce e alle variazioni di temperatura, che possono accelerare ulteriormente il deterioramento. In assenza di un layer protettivo, le pesche di controllo rischiano di deteriorarsi più rapidamente, aumentando il rischio di sprechi alimentari e riducendo la loro commerciabilità. Pertanto, è evidente che l'implementazione di rivestimenti protettivi può giocare un ruolo cruciale nella conservazione della freschezza e nella qualità dei frutti, migliorando la loro durata e il soddisfacimento delle aspettative dei consumatori.

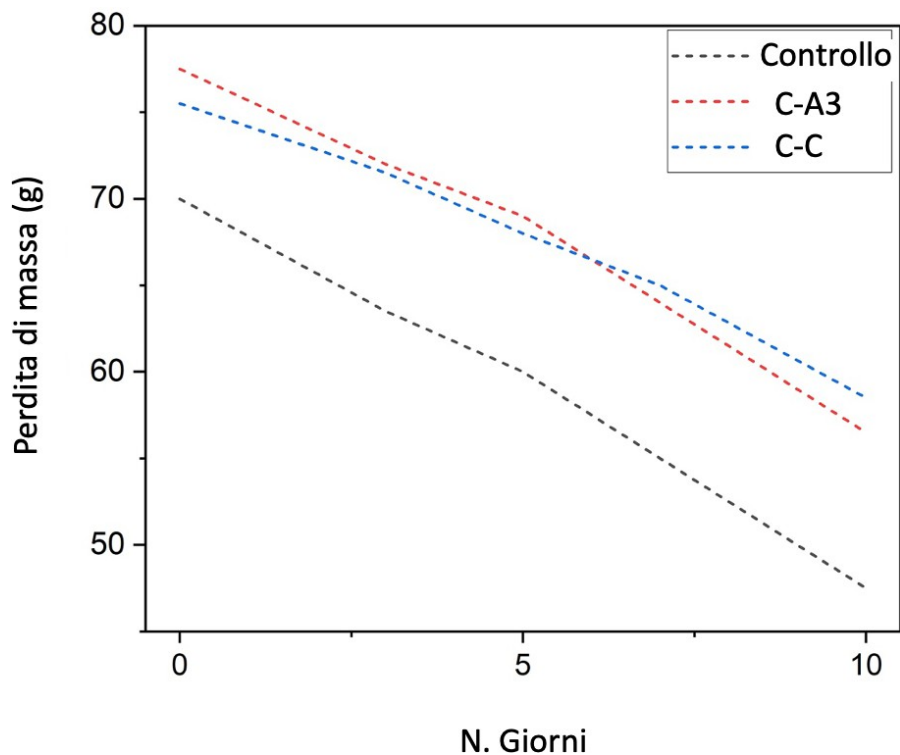
La tabella seguente (tab.5.2) mostra la variazione della perdita di peso delle pesche esaminate nei dieci giorni di osservazione. Anche in questo caso, come per l'osservazione visiva, si considerano i tre campioni: la pesca di controllo, la pesca con il rivestimento di chitosano e acido acetico, e quella con chitosano e acido citrico.

Tab.5.2: *Valutazione della perdita di peso in grammi ed in percentuale delle pesche in esame*

Periodo di osservazione (in giorni)	Pesca di controllo (g)	Pesca di controllo (%)	Pesca in C-A3 (g)	Pesca in C-A3 (%)	Pesca in C-C (g)	Pesca in C-C (%)
0	70	0	77.5	0	75.5	0
3	63.5	9.3	72	7	71.5	5.3
5	60	5.5	69	4.1	68	4.9
7	55	8.3	64	7.2	65	4.4
10	47.5	13	56.5	11	58.5	10

La perdita di peso globale, dunque, è così distribuita:

- Pesca di controllo: 32,1%
- Pesca immersa nella dispersione C-A3: 27,1%
- Pesca immersa nella dispersione C-C: 22,5%



*Fig.5.82: Perdita di massa totale nei tre casi analizzati, in relazione ai giorni di osservazione.*

L'analisi evidenzia che le pellicole protettive a base di chitosano sono efficaci nel rallentare la perdita di acqua nelle pesche rispetto al gruppo di controllo (fig.5.82). Le pellicole a base di chitosano e acido citrico, si sono rivelate più efficaci nel preservare il peso dei frutti, soprattutto nei primi giorni dell'esperimento, rispetto a quelle con chitosano e acido acetico. Tuttavia, entro il decimo giorno, entrambe le pellicole mostrano risultati simili nella perdita di acqua, suggerendo una diminuzione dell'efficacia nel lungo periodo.



## 5.6 Caratterizzazione del bilayer

L'obiettivo di questo studio è stato quello di esplorare soluzioni di imballaggio sostenibili e biodegradabili, promuovendo l'uso di materiali naturali, quali il chitosano e l'amido, nella realizzazione di film ad alte prestazioni. L'innovativa combinazione di questi due polimeri, formando un bilayer, rappresenta una strategia promettente per ottimizzare le proprietà meccaniche e funzionali dei materiali di imballaggio alimentare. Il chitosano, un derivato della chitina, come abbiamo visto dalle analisi condotte, è noto per le sue eccellenti proprietà idrofobiche e la sua biocompatibilità. Tuttavia, la sua scarsa rigidità può limitarne l'applicabilità in alcune situazioni. D'altra parte, l'amido è un polisaccaride naturale con buone proprietà termiche, ed una certa resistenza, ma tende a presentare una scarsa resistenza all'acqua.

Combinando chitosano e amido in un bilayer, si mira a sfruttare i punti di forza di entrambi i materiali, migliorando le performance complessive. Questa sinergia può portare a un film che non solo offre una barriera efficace contro i gas, ma anche una flessibilità superiore e una maggiore capacità di adattarsi a diversi tipi di alimenti. La caratterizzazione di questo bilayer è fondamentale per comprendere le interazioni tra i due strati e per ottimizzare la formulazione in base alle specifiche esigenze del packaging alimentare.

Attraverso un'accurata analisi delle proprietà fisiche, meccaniche e di barriera del bilayer, è possibile sviluppare materiali che rispondano efficacemente alle sfide dell'imballaggio moderno, garantendo al contempo sostenibilità e sicurezza alimentare. Questo approccio innovativo non solo contribuisce a preservare la qualità degli alimenti, ma si allinea anche con le crescenti richieste dei consumatori e delle normative ambientali per soluzioni di imballaggio più responsabili.

### 5.6.1 Misura dell'angolo di contatto

I risultati delle misure dell'angolo di contatto forniscono informazioni cruciali sulle proprietà di bagnabilità e idrofobicità del bilayer amido-chitosano. In particolare, viene misurato l'angolo di contatto di una goccia di chitosano (C-A1) sul film di amido (S-A), per valutare l'adesione tra i due componenti. Questa misurazione è cruciale, poiché un'adeguata adesione è fondamentale per garantire la coesione e la stabilità del bilayer. Se il chitosano non aderisce bene al film di amido, potrebbero verificarsi difetti o rotture, compromettendo le proprietà meccaniche e di barriera del materiale.

Inoltre, viene analizzato l'angolo di contatto della goccia d'acqua sul bilayer, il che consente di valutare le sue proprietà di bagnabilità e resistenza all'umidità. Comprendere le interazioni tra il chitosano e l'amido è essenziale per ottimizzare le prestazioni del bilayer nel packaging alimentare, assicurando non solo la protezione del contenuto, ma anche la durabilità e la qualità del materiale.

### Misura dell'angolo di contatto di una goccia di chitosano sul film di amido

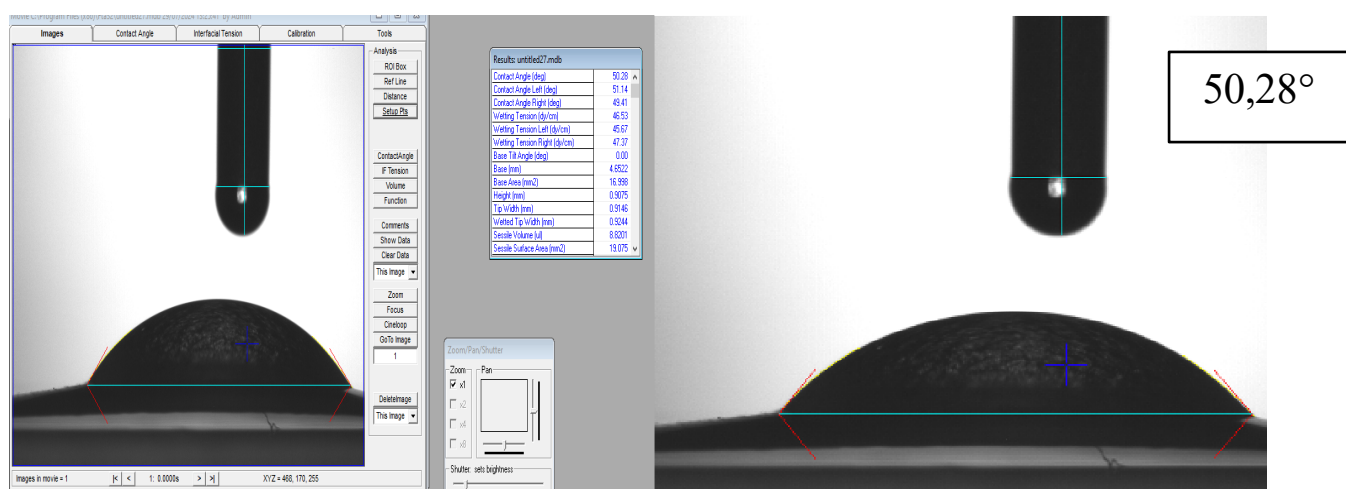


Fig.5.83: Angolo di contatto di una goccia di chitosano sul film di amido

Dalle foto riportate (fig.5.83), si evince che l'angolo di contatto tra la goccia di chitosano ed il film di amido è pari a circa  $50^\circ$ . Questo valore indica chiaramente che la superficie è idrofila, suggerendo una buona adesione tra i due componenti. Un basso angolo di contatto, come quello osservato, è un segnale positivo, in quanto implica che il chitosano si distribuisce uniformemente sul film di amido, favorendo l'integrazione e la coesione del bilayer.

### Misura dell'angolo di contatto di una goccia d'acqua sul bilayer

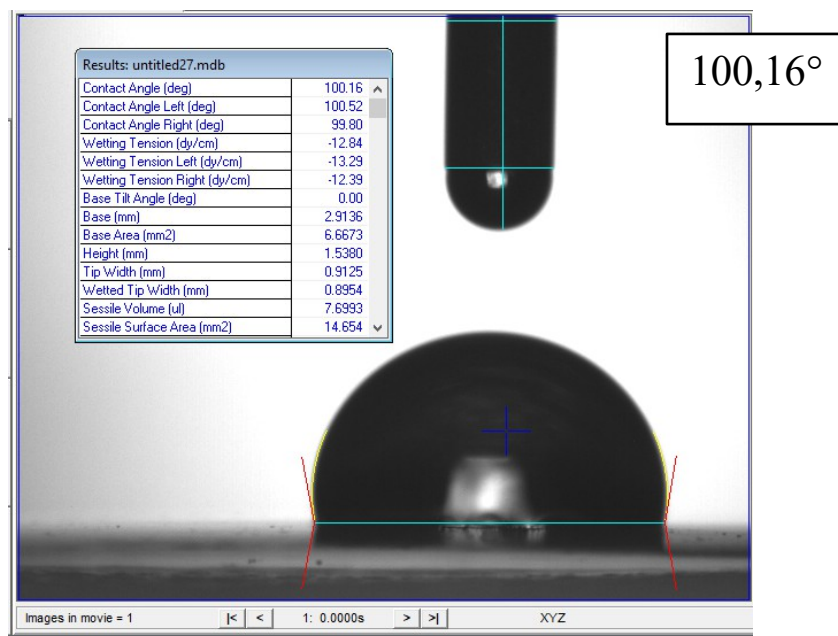


Fig.5.84: Angolo di contatto sul bilayer

La stessa analisi è stata effettuata misurando l'angolo di contatto di una goccia d'acqua sul bilayer, che ha mostrato un angolo di contatto pari a  $100^\circ$ . Questo risultato (fig.5.84) indica che il bilayer presenta caratteristiche idrofobiche, confermando le aspettative iniziali. La progettazione di un materiale idrofobico è fondamentale per garantire la sua capacità di contenere oli e grassi presenti negli alimenti confezionati.

Un angolo di contatto elevato suggerisce che il bilayer è in grado di respingere efficacemente l'umidità, proteggendo il contenuto dall'assorbimento di liquidi indesiderati. Questa proprietà è essenziale per mantenere la qualità e la freschezza dei prodotti alimentari, rendendo il bilayer una scelta adeguata per applicazioni nel settore del packaging.

## 5.6.2 Analisi termogravimetrica (TGA)

Come per i film singoli, anche il bilayer amido-chitosano è stato sottoposto ad un'analisi termogravimetrica (TGA) per valutare le sue proprietà termiche e di stabilità. Questa tecnica permette di monitorare le variazioni di massa del materiale in funzione della temperatura, fornendo informazioni preziose sui processi di degradazione e sulla stabilità termica del bilayer completo.

L'analisi TGA è fondamentale per comprendere come la combinazione di amido e chitosano influisca sulle caratteristiche termiche del materiale, evidenziando eventuali miglioramenti o peggioramenti rispetto ad un singolo layer. Attraverso questa analisi, possiamo ottenere indicazioni cruciali sulla resistenza del bilayer in condizioni di temperatura variabile, informazioni che sono essenziali per le sue applicazioni nel packaging alimentare.

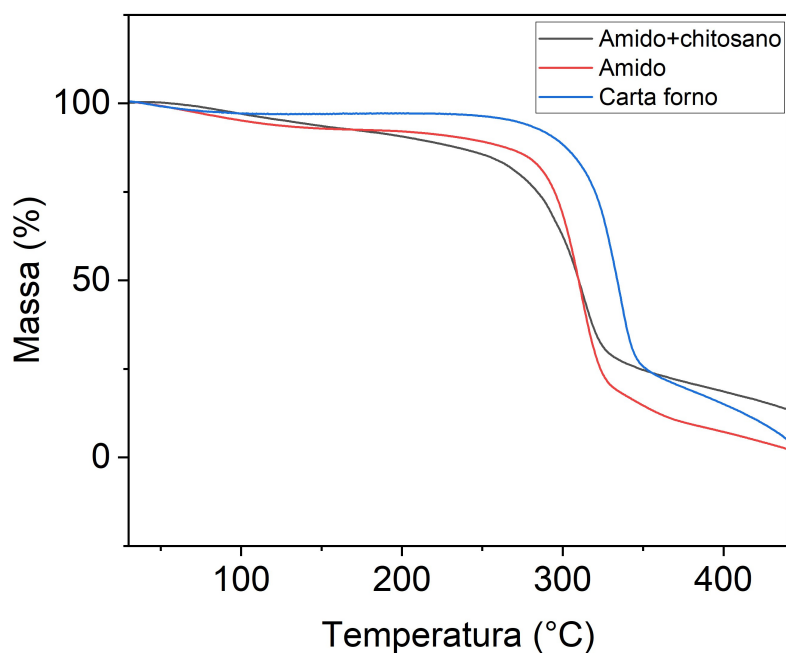


Fig.5.85: Confronto degli spettri TGA

L'analisi termogravimetrica (fig.5.85) mette a confronto il bilayer amido-chitosano, l'amido singolo e la carta forno commerciale, evidenziando poche differenze nel comportamento termico e nella stabilità. Mentre la carta forno commerciale presenta una maggiore stabilità a temperature elevate, mantenendo la sua quasi completa integrità fino a 300°C, il bilayer amido-chitosano ed il film a base di amido mostrano un profilo comparabile. Fino a circa 200°C, temperature comunemente utilizzate nei forni domestici, il film perde circa il 10% della sua massa. Questo risultato è soddisfacente, ma indica la necessità di ulteriori miglioramenti per ottimizzare la resistenza termica del bilayer per applicazioni più esigenti.

### 5.6.3 Microscopia elettronica a scansione SEM

La microscopia elettronica a scansione (SEM), come abbiamo visto anche nei capitoli precedenti, è una tecnica fondamentale per l'analisi morfologica dei materiali, consentendo di ottenere immagini ad alta risoluzione delle superfici. L'uso del SEM permette di esaminare in dettaglio la struttura superficiale e la topografia del materiale. Inoltre, il SEM offre la possibilità di identificare eventuali difetti o irregolarità, contribuendo così a ottimizzare il processo di produzione e migliorare le proprietà funzionali del materiale.

L'analisi è stata condotta su entrambi i lati del campione, in doppio, esaminando sia il lato di amido che quello su cui si è asciugato il layer a base di chitosano.

#### Lato chitosano

Nella figura sottostante sono riportate le immagini ottenute mediante microscopia elettronica a scansione (SEM), osservate dal lato del chitosano (fig.5.86).

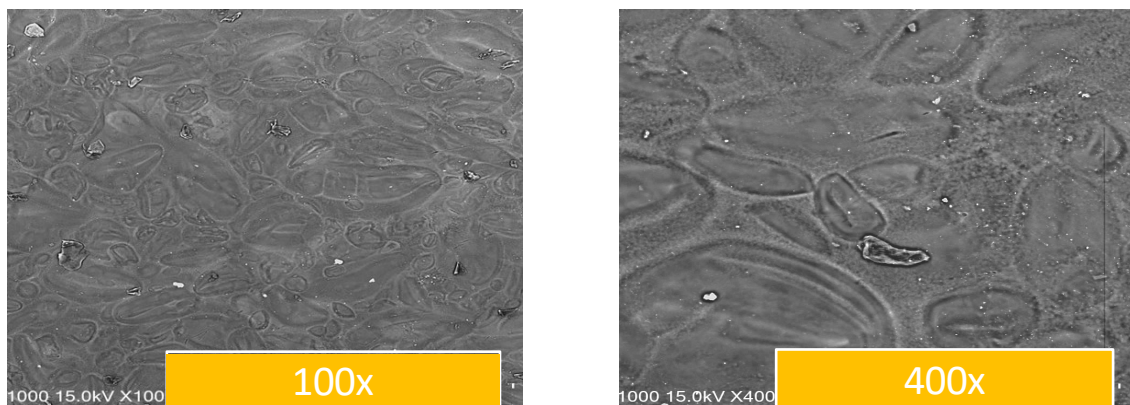


*Fig.5.86: Immagini SEM lato chitosano*

Dalle immagini SEM si osserva chiaramente una superficie più liscia ed omogenea, mentre in secondo piano è visibile la presenza dell'amido. La struttura tipica dell'amido di patate è facilmente riconoscibile, confermando la distribuzione dei due materiali. Questa differenza nelle superfici e nella morfologia dei due strati evidenzia la loro buona complementarietà.

### Lato amido

Nella figura sottostante sono riportate le immagini ottenute mediante microscopia elettronica a scansione (SEM), osservate dal lato dell'amido (fig.5.87).

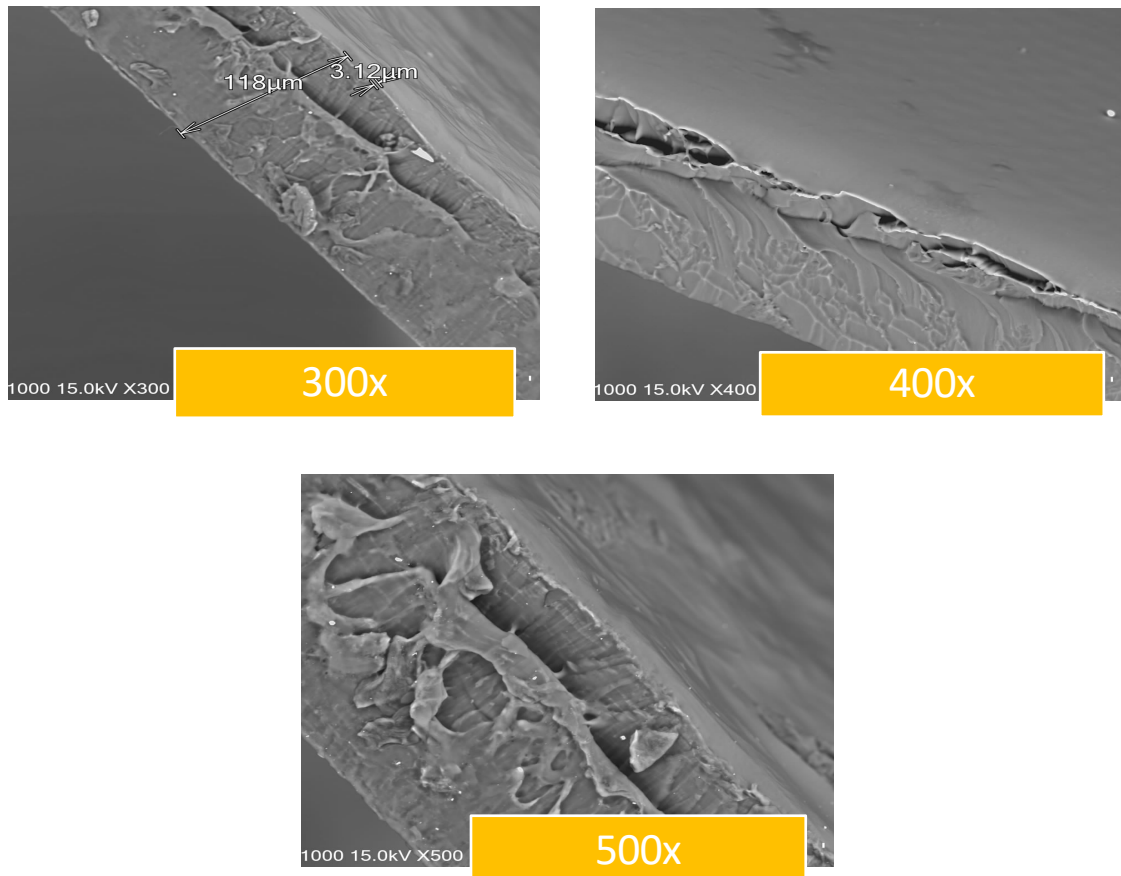


*Fig.5.87: Immagini SEM lato amido*

Come previsto, il lato del layer a base di amido mostra la tipica struttura del biopolimero. Le immagini SEM, ottenute a diversi ingrandimenti, evidenziano con grande precisione la presenza e la disposizione caratteristica delle particelle di amido, confermando la sua identità molecolare e la sua distribuzione all'interno del bilayer. Questa osservazione supporta ulteriormente la corretta composizione dei due strati e la funzionalità del materiale nel contesto dell'imballaggio.

## Sezione trasversale del bilayer

Nella figura sottostante sono riportate le immagini della sezione trasversale ottenute mediante microscopia elettronica a scansione, del bilayer (fig.5.88).



*Fig.5.88: Immagini SEM sezione trasversale (cross section)*

Dalle immagini relative alla sezione trasversale, è chiaramente visibile il sottile strato di chitosano pari a 3,12 μm e lo strato più spesso di amido pari a 118 μm. Questa osservazione conferma la presenza di entrambi i layer, evidenziando l'importanza della loro combinazione per il buon funzionamento dell'imballaggio.

#### 5.6.4 Proprietà di permeabilità all'anidride carbonica (CO<sub>2</sub>)

L'imballaggio impermeabile all'anidride carbonica gioca un ruolo cruciale nel preservare la qualità e la freschezza degli alimenti. L'anidride carbonica (CO<sub>2</sub>) è uno dei principali fattori che contribuiscono alla degradazione degli alimenti, accelerando i processi di ossidazione e alterazione microbica. Un imballaggio che previene il passaggio di CO<sub>2</sub> aiuta a rallentare questi processi, mantenendo intatte le proprietà organolettiche e nutritive del prodotto, prolungandone la shelf-life e riducendo il rischio di contaminazione. In particolare, per prodotti freschi o facilmente deteriorabili, l'impermeabilità all'anidride carbonica non solo garantisce una protezione efficace contro l'inquinamento esterno, ma favorisce anche la conservazione ottimale degli alimenti durante il trasporto e lo stoccaggio. L'adozione di materiali di imballaggio capaci di bloccare il passaggio di CO<sub>2</sub> è, quindi, fondamentale per mantenere la qualità del cibo e ridurre gli sprechi alimentari.

Nel laboratorio dell'ITM (del CNR) di Cosenza, è stata effettuata l'analisi di permeabilità al gas, le cui condizioni sono state descritte nel capitolo 4.

È stata impostata una portata precisa al modulo di permeazione e sono state configurate le condizioni operative, con una pressione di 3 bar, al fine di forzare il passaggio del gas attraverso il campione. È stato quindi costruito il grafico relativo alla permeabilità (fig.5.89), che ha mostrato un andamento lineare, come previsto dalla legge di Fick. Per garantire un passaggio efficace del gas, sono state applicate pressioni elevate, poiché a pressioni basse il gas non riusciva a permeare il bilayer. Questo comportamento evidenzia una delle caratteristiche fondamentali dell'imballaggio, che risulta in grado di bloccare efficacemente il passaggio dei gas. La correttezza dei dati sperimentali è stata confermata da un valore di R<sup>2</sup> maggiore di 0,99, che indica un buon adattamento al modello lineare. Dalla pendenza della retta ottenuta, utilizzando l'equazione di permeabilità, è stato calcolato un valore di permeabilità pari a 15,16 barrer, il che indica che la permeabilità del bilayer è molto bassa, a conferma dell'efficacia del materiale come barriera.

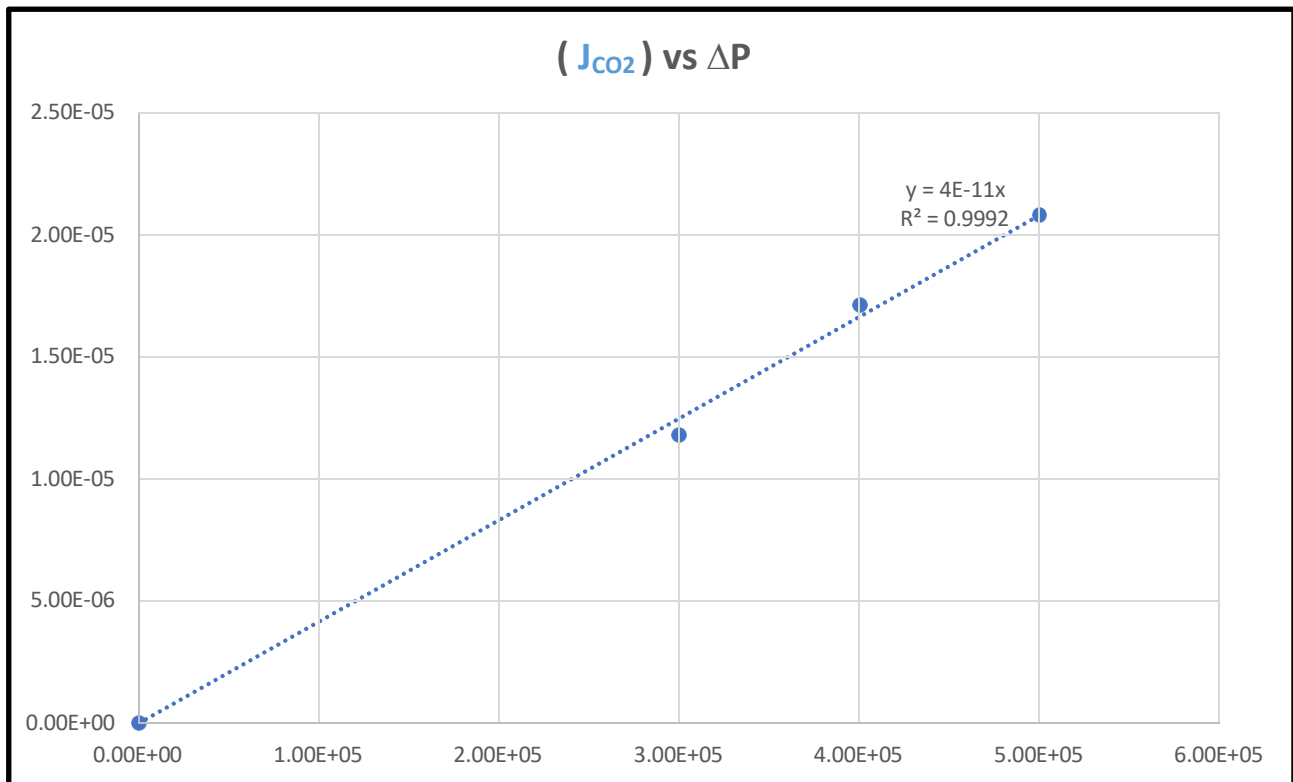


Fig.2.89: Flusso permeante  $J(\text{CO}_2)$  vs pressione transmembrana  $\Delta P$

### 5.6.5 Proprietà meccaniche (resistenza alla trazione)

Sono state, altresì, condotte le misure di resistenza alla trazione, valutata tramite lo strumento ZWICK GMBH & CO. KG, Germania. I risultati hanno evidenziato che il materiale è talmente resistente che lo strumento utilizzato non è stato in grado di fornire un valore misurabile. Questo indica che la resistenza alla trazione del film supera le capacità di misura dello strumento, confermando l'alta robustezza del materiale.

## CAPITOLO 6

# Trasferimento tecnologico

### Introduzione

L'applicabilità industriale dei prodotti di laboratorio rappresenta una fase cruciale per il trasferimento di tecnologie e innovazioni dalla ricerca scientifica alla produzione su scala commerciale. Questa applicabilità può essere esaminata sotto diversi aspetti, che spaziano dalla scalabilità del processo alla sostenibilità economica e ambientale, fino alla qualità e alla sicurezza del prodotto finale. Innanzitutto i processi e le tecniche sviluppati in laboratorio devono essere adattabili per la produzione industriale. Questo implica l'ottimizzazione delle condizioni di reazione, l'efficienza dei materiali e l'adeguamento delle attrezzature. È fondamentale che i risultati ottenuti in laboratorio possano essere replicati su larga scala senza compromettere la qualità del prodotto. Un punto cruciale è data dall'economia di scala. La transizione da una produzione di laboratorio a quella industriale richiede una valutazione della fattibilità economica. È essenziale analizzare i costi associati ai materiali, alla manodopera, all'energia e all'attrezzatura, e confrontarli con i benefici economici previsti. La produzione su scala industriale deve essere in grado di ridurre i costi per unità senza sacrificare la qualità del prodotto. Anche la sostenibilità industriale richiede un'attenzione particolare. I processi industriali devono rispettare le normative ambientali e contribuire alla sostenibilità. Questo include la minimizzazione dei rifiuti, il trattamento e la gestione sicura dei sottoprodotti e la riduzione dell'impatto ambientale complessivo. La scelta di solventi ecologici e materiali riciclabili può essere un aspetto cruciale. I prodotti sviluppati in laboratorio devono soddisfare standard di qualità rigorosi e mantenere una coerenza tra i lotti di produzione. È fondamentale implementare sistemi di controllo qualità e garantire che le specifiche tecniche e le prestazioni del prodotto rimangano costanti durante la produzione industriale. La produzione industriale deve, inoltre, aderire alle normative e agli standard di sicurezza applicabili. Questo include

la conformità a regolamenti riguardanti la salute e la sicurezza sul lavoro, la sicurezza del prodotto e le certificazioni necessarie per la commercializzazione. Un fattore da non sottovalutare è l'adattabilità del prodotto: la capacità di adattare il prodotto a diverse esigenze del mercato è importante. Questo può includere modifiche alla formulazione, al design del prodotto o ai processi di produzione per rispondere alle richieste specifiche dei clienti o alle tendenze di mercato. Infine, l'applicabilità industriale non si limita alla fase di avvio della produzione. È importante continuare a innovare e migliorare i processi e i prodotti, implementando feedback provenienti dalla produzione e dal mercato, per ottimizzare continuamente le prestazioni e l'efficienza. In sintesi, l'applicabilità industriale dei prodotti di laboratorio è un aspetto fondamentale per il successo e la sostenibilità delle innovazioni scientifiche. Questo processo non solo implica la replicabilità e l'ottimizzazione dei risultati di laboratorio su scala industriale, ma anche una considerazione approfondita di vari fattori che possono influenzare l'efficacia e l'efficienza della produzione commerciale.

## 6.1 Metodologia di ottimizzazione degli esperimenti ed analisi dei costi

Un'analisi approfondita dei costi associati al lancio di un nuovo prodotto, consente di pianificare e gestire efficacemente le risorse, identificare potenziali aree di risparmio e ottimizzare la strategia di mercato. Comprendere e monitorare tutti questi costi è fondamentale per garantire il successo economico e la sostenibilità del prodotto a lungo termine. Questo processo comprende diversi aspetti, che spaziano dalla stima degli investimenti di sviluppo e produzione, fino alla considerazione degli oneri di marketing e distribuzione. Un primo fattore da considerare sono i costi di ricerca e sviluppo. Questo include le spese associate alla ricerca iniziale, alla progettazione e alla creazione del prototipo. Questi possono comprendere gli investimenti per i materiali di laboratorio, le attrezzature, le ore di lavoro dei ricercatori e le consulenze specialistiche, nonché l'assunzione di designer industriali e ingegneri. Il secondo fattore, invece, comprende i costi di produzione, per esempio le spese per l'acquisto delle materie prime e dei componenti necessari per la produzione. Le spese aziendali possono variare in base alla qualità e alla quantità degli ingredienti. Anche i costi di manodopera e di attrezzatura e manutenzione sono altrettanto importanti. Questi ultimi includono i salari e i benefici per il personale coinvolto nella produzione, come operatori di macchine e tecnici di controllo qualità; altresì gli investimenti in macchinari, attrezzature e impianti di produzione, così come le spese per la loro manutenzione e riparazione. Un fattore altrettanto significativo è dato dai costi di design e produzione di imballaggi. Questi comprendono le spese per la progettazione e la produzione degli imballaggi e delle etichette; incluse anche la personalizzazione e la stampa. Infine, i costi di marketing e vendita. Non meno importanti, infatti, le uscite per campagne pubblicitarie, promozione sui social media, pubblicità tradizionale e altre strategie di marketing per il lancio del prodotto; nonché le spese per la logistica e la distribuzione dell'articolo, compresi i trasporti, l'immagazzinamento e la gestione della supply chain.

In questo capitolo, è stata condotta un'analisi dettagliata dei costi e un'ottimizzazione degli esperimenti in merito al lancio di un nuovo tipo di imballaggio alimentare basato su materiali

biodegradabili e di origine naturale quali amido di patate e chitosano, denominato in questo lavoro di tesi “*CHITOSTARCH*”.

L'obiettivo è di ridurre al minimo le spese aziendali in vista del lancio del nuovo prodotto sul mercato (fig.6.1). Sono stati esaminati attentamente tutti gli aspetti finanziari e operativi per garantire l'efficienza dei processi e l'uso ottimale delle risorse. Attraverso una valutazione critica e sistematica dei costi associati a ciascuna fase del progetto, sono state identificate e implementate strategie per ridurre i costi superflui e migliorare l'efficacia complessiva del processo produttivo.



*Fig.6.1: Schema rappresentativo dell'analisi dei costi*

### 6.1.1 Analisi economica del lancio dell'imballaggio "CHITOSTARCH": Confronto con il prodotto di riferimento

Di seguito, viene presentata un'analisi economica dettagliata relativa al lancio di un nuovo prodotto, in questo caso l'imballaggio precedentemente sviluppato. Per questa valutazione, si considera come prodotto di riferimento il rotolo di pellicola da 50 metri dell'azienda OTTIMO®, già in commercio (fig.6.2).



Codice Articolo	342442
Descrizione	OTTIMO PELLICOLA MT.50
Unità Primaria	PZ
Unità Secondaria	CF
Composizione Pedana	(24*96): 2304 PZ
Iva	22
Cod. Fornitore	003424
Dimensione collo (Lunghezza x Larghezza x Altezza)	19 cm x 29 cm x 32 cm
Codice Intra	39191080
Peso Netto	150 GR
Peso Lordo	178 GR
Shelf Life	000
Lingue	IT ITALIA ▾
Dichiarazione di Origine	SI
Codici a barre	8021719110042

Fig.6.2: (a) Rotolo di pellicola OTTIMO come prodotto di riferimento, (b) specifiche della pellicola

Quando si tratta della realizzazione di un prodotto in azienda, è fondamentale condurre un'analisi dei costi completa e dettagliata. Gli aspetti chiave da considerare durante l'analisi dei costi per la realizzazione di un prodotto in azienda sono tanti. Nella tabella seguente (tab.6.1), è presentata un'analisi dei costi, facendo riferimento al prodotto scelto come parametro di confronto, ovvero la pellicola commerciale da 50 m della linea OTTIMO (180 gr Lordo), considerato che vengono prodotti 1122 pezzi ogni ora.

*Tab.6.1: Costi di gestione per singolo prodotto (valido per entrambi i prodotti)*

<i>Costi di gestione</i>	<i>Prezzo unitario</i>
<i>Manodopera</i>	<i>5,6 cent</i>
<i>Distribuzione e logistica</i>	<i>0,027 euro</i>
<i>Marketing e pubblicità</i>	<i>0,004 euro</i>
<i>Ricerca e sviluppo</i>	<i>0,033 euro</i>
<i>Manutenzione ed assistenza</i>	<i>0,0027 cent</i>
<i>Conformità normativa e sicurezza del prodotto</i>	<i>0,002 euro</i>

Naturalmente, questi costi saranno sommati ai costi dei singoli materiali, che nel nostro caso saranno quelli impiegati per la preparazione del bilayer.

## 6.1.2 Definizione dei parametri di processo e modello di ottimizzazione

Per questo studio di ottimizzazione sono state considerate tre proprietà fondamentali che il bilayer deve rispettare, poiché indicano la bontà del prodotto finale. Queste includono l'angolo di contatto ( $\theta$ ), utilizzato per valutare l'idrofobicità, l'allungamento a rottura (Ts), che valuta la resistenza meccanica, e l'analisi termogravimetrica (TGA), che fornisce informazioni sulle caratteristiche termiche del materiale. Per ognuna di queste proprietà è stato indicato un valore massimo ed un minimo di accettabilità, come riportato schematicamente in tabella (tab.6.2).

Tab.6.2: Valori massimi e minimi di accettabilità di ogni proprietà considerata.

Valore	$\theta$ (°)	Ts (Mpa)	TGA (%/C°)
Massimo	130	12,89	15
Minimo	90	2,5	2

È stato quindi stabilito un prezzo massimo di vendita, ovvero l'importo che l'azienda è disposta a far pagare per il prodotto sul mercato. Considerando che il costo attuale del prodotto di riferimento (la pellicola commerciale) è di 1,50 euro, l'azienda ha deciso di applicare un aumento del 33% per il nuovo prodotto, realizzato con materiali bio. Pertanto, il prezzo finale sarà di 2 euro per pezzo.

È stato inoltre stabilito un prezzo di vendita minimo, da applicare in caso di prodotto "difettato", tenendo conto di un guadagno minimo del 10% rispetto ai costi sostenuti dall'azienda. Di conseguenza, questo prezzo sarà fissato a 1,57 euro per pezzo.

Il prezzo di vendita massimo e minimo sono fondamentali per condurre un'analisi dei costi completa, consentendo così di ottimizzare le performance del prodotto e ridurre al minimo il prezzo finale.

E' necessario, dunque, considerare una funzione lineare del tipo:

$$y = a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 + a_0, \quad (6.1)$$

dove, per semplicità, indicheremo:

$$x_1 = \theta$$

$$x_2 = Ts$$

$$x_3 = TGA$$

I prezzi massimo e minimo dipenderanno dai valori delle proprietà dell'imballaggio.

$$Y_{\min} = (\theta_{\min}, Ts_{\min}, TGA_{\min})$$

$$Y_{\max} = (\theta_{\max}, Ts_{\max}, TGA_{\max})$$

Pertanto:

$$\frac{y - y_{\min}}{y_{\max} - y_{\min}} = \frac{x_1 - x_{1,\min}}{x_{1,\max} - x_{1,\min}} = \frac{x_2 - x_{2,\min}}{x_{2,\max} - x_{2,\min}} = \frac{x_3 - x_{3,\min}}{x_{3,\max} - x_{3,\min}} \quad (6.2)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} y = y_{\min} + m_1 (x_1 - x_{1,\min}) \\ y = y_{\min} + m_2 (x_2 - x_{2,\min}) \\ y = y_{\min} + m_3 (x_3 - x_{3,\min}) \end{array} \right. \longrightarrow$$

$$\text{dove: } m_1 = \frac{y_{\max} - y_{\min}}{x_{1,\max} - x_{1,\min}}, \quad m_2 = \frac{y_{\max} - y_{\min}}{x_{(max)} - x_{(min)}}, \quad m_3 = \frac{y_{\max} - y_{\min}}{x_{(max)} - x_{(min)}} \quad (6.3)$$

mettendo in evidenza y:

$$\begin{aligned}
 3y &= 3y_{\min} + \frac{m_1}{3}(X_1 - X_{1\min}) + \frac{m_2}{3}(X_2 - X_{2\min}) + \frac{m_3}{3}(X_3 - X_{3\min}) \\
 y &= y_{\min} + \frac{m_1}{3}X_1 + \frac{m_2}{3}X_2 + \frac{m_3}{3}X_3 - \left( \frac{m_1}{3}X_{1\min} + \frac{m_2}{3}X_{2\min} + \frac{m_3}{3}X_{3\min} \right)
 \end{aligned} \tag{6.4}$$

da cui...

$$\mathbf{y} = \# \sum_{i=1}^3 \frac{m_i}{3} \mathbf{x}_i - \# \sum_{i=1}^3 \frac{m_i}{3} \mathbf{x}_{i,\min} + \mathbf{y}_{\min} \tag{6.5}$$

dove i valori di  $\mathbf{x}_i$  e  $\mathbf{m}_i$  sono stati definiti in (6.1) e (6.3).

Ricordiamo, inoltre, che  $y_{\min}$  corrisponde al prezzo minimo (1,57 euro), mentre  $y_{\max}$  rappresenta il prezzo massimo (2 euro).

Nella tabella sottostante (tab. 6.3) sono, invece, riportati i materiali utilizzati per la produzione del bilayer, il costo di ciascun materiale e, di conseguenza, il costo complessivo del prodotto unitario. Inoltre, viene evidenziato quale materiale incide maggiormente sul prezzo finale del prodotto.

Tab.6.3: Costo di ogni singolo pezzo prodotto.

Materiale	Quantità	Densità (g/ml)	Kg	Composizione	€/kg_i	kg_i/pezzo	€/pezzo	Incidenza costo
Amido (g)	1		0.0010	0.2033	3.333	0.0366	0.1220	8.47%
Chitosano (g)	0.7		0.0007	0.1423	41.667	0.0256	1.0675	74.07%
Acido Acetico (ml)	1	1.05	0.0011	0.2135	0.833	0.0384	0.0320	2.22%
Acetone (ml)	2	0.78	0.0016	0.3188	0.638	0.0574	0.0366	2.54%
Glicerolo (g)	0.6		0.0006	0.1220	8.333	0.0219	0.1830	12.70%
Totale			0.0049	1.000		0.1800	<b>1.4411</b>	

Da cui si evince che il chitosano ha il peso maggiore in termini economici.

Dato che il costo unitario di produzione del prodotto è di 1,44 euro e l'azienda applica un incremento del 40% sul prezzo di mercato rispetto al costo di produzione, il prezzo finale del prodotto sul mercato risulterà essere di 2,02 euro. Rientrando nel budget inizialmente stabilito dall'azienda per il lancio del nuovo prodotto.

Infine, dall'equazione 6.5, dopo aver calcolato ogni parametro, si sono valutati i costi al variare degli xi. Questo studio è stato fatto per evidenziare come influiscono le diverse proprietà del packaging sulla bontà dello stesso e, di conseguenza, sul prezzo finale. Pertanto, si è dimostrato che:

- Fissando  $x_1$  e  $x_3$ , e variando  $x_2$  a intervalli, si osserva che il prezzo aumenta all'aumentare di  $x_2$ .
- Fissando  $x_1$  ed  $x_2$ , e variando  $x_3$  a intervalli, il prezzo non cambia.
- Fissando  $x_2$  ed  $x_3$ , e variando  $x_1$  ad intervalli, il prezzo aumenta all'aumentare di  $x_1$ .

# Studio preliminare per la realizzazione di un biosensore applicato all'imballaggio

### Introduzione

La realizzazione di un biosensore applicato all'imballaggio rappresenta un'innovazione significativa nel campo della sicurezza alimentare e della sostenibilità. Questi dispositivi integrati nei materiali di imballaggio possono monitorare la qualità e la freschezza degli alimenti in tempo reale, offrendo un modo efficace per garantire la sicurezza dei prodotti consumati.

Come ampiamente discusso nei primi capitoli teorici, un biosensore può rivelarsi di fondamentale importanza per innumerevoli motivi.

Tra i tanti vantaggi, i biosensori sono fondamentali per il rilevamento di contaminanti. Possono identificare la presenza di patogeni o sostanze tossiche, garantendo così la sicurezza alimentare. Questa funzione è particolarmente cruciale per alimenti che sono più suscettibili a contaminazioni, come carne e prodotti lattiero-caseari. La capacità di individuare tali rischi aiuta a prevenire problemi di salute pubblica e a mantenere elevati standard di sicurezza. Un altro aspetto importante è l'ottimizzazione della shelf-life dei prodotti. Monitorando costantemente la qualità degli alimenti, i biosensori consentono di estendere la loro durata di conservazione. Questo è vantaggioso non solo per i produttori, che possono ridurre gli sprechi, ma anche per i consumatori, che beneficiano di prodotti più freschi e sicuri. In questo modo, si promuove una gestione più efficiente delle risorse alimentari. I biosensori offrono anche feedback immediato sulle condizioni del prodotto. Questa tecnologia consente di ricevere informazioni in tempo reale, permettendo decisioni rapide riguardo

al consumo o allo smaltimento degli alimenti. La rapidità di risposta è essenziale in un contesto in cui la freschezza e la sicurezza degli alimenti sono prioritarie.

L'integrazione di biosensori negli imballaggi offre, d'altro canto, una serie di vantaggi che non solo migliorano la qualità del prodotto, ma contribuiscono anche alla sostenibilità. I biosensori possono essere incorporati in imballaggi biodegradabili, creando soluzioni più ecocompatibili. Questa sinergia non solo riduce l'impatto ambientale degli imballaggi tradizionali, ma promuove anche un'economia circolare. In un mercato in cui i consumatori sono sempre più consapevoli della freschezza e della sicurezza dei prodotti che acquistano, i biosensori rispondono a questa domanda crescente. Offrono un modo tangibile per garantire la qualità e migliorare la trasparenza della filiera alimentare. I consumatori possono così avere maggiore fiducia nei prodotti che scelgono, conoscendo in tempo reale le condizioni degli alimenti. Inoltre, l'adozione di biosensori rappresenta un passo avanti significativo nell'innovazione tecnologica nel settore degli imballaggi.

Questa integrazione apre la strada a nuove applicazioni e prodotti, stimolando la ricerca e lo sviluppo.

## **7.1 Progettazione preliminare per la realizzazione di un sensore colorimetrico**

La progettazione di un sensore colorimetrico sensibile al pH per un imballaggio rappresenta un'innovativa soluzione per monitorare le condizioni ambientali e garantire la qualità del prodotto confezionato. Questo tipo di sensore è in grado di rilevare variazioni nel pH attraverso cambiamenti di colore, offrendo un metodo semplice, economico e visivamente immediato per monitorare l'acidità o l'alcalinità all'interno dell'imballaggio. La sua applicazione è particolarmente utile per imballaggi destinati ad alimenti, dove il controllo delle condizioni interne è fondamentale per preservare la freschezza, la sicurezza e l'efficacia del prodotto. Il cambiamento del pH all'interno dell'imballaggio è strettamente legato alla produzione di anidride carbonica, un gas che viene rilasciato durante i processi di deterioramento dei cibi, come la fermentazione o la decomposizione. Quando il cibo si deteriora, infatti, si verifica una reazione chimica che porta alla produzione di anidride carbonica, la quale modifica il pH dell'ambiente circostante. Pertanto, un sensore colorimetrico sensibile al pH risulta utile non solo per monitorare l'acidità o l'alcalinità, ma anche per rilevare il cambiamento nelle condizioni interne dell'imballaggio, segnalando un possibile inizio di degradazione del prodotto. In questo modo, il sensore diventa un indicatore immediato e visibile della qualità e freschezza del cibo, con l'obiettivo di garantire la sicurezza alimentare.

Per la creazione della soluzione destinata alla realizzazione del biosensore colorimetrico da applicare all'imballaggio, è stato utilizzato il rosso di metile. Questa sostanza è stata impiegata per preparare la soluzione che, successivamente, può essere utilizzata nella produzione della carta tornasole, fondamentale per il funzionamento del sensore. Il biosensore colorimetrico così ottenuto è in grado di rilevare variazioni di pH, offrendo un indicatore visivo della possibile degradazione del prodotto confezionato.

### 7.1.1 Materiali e metodi

La soluzione indicatrice di rosso di metile è stata preparata al 0,01% w/v e successivamente filtrata attraverso una carta filtro. Come supporto per la cartina tornasole è stato utilizzato il bilayer precedentemente preparato, che è stato immerso nella soluzione per 10 minuti per consentire un completo assorbimento del colorante. Dopo questa immersione, il bilayer è stato lasciato asciugare in un ambiente asciutto e protetto dalla luce, al fine di preservare la stabilità dell'indicatore.

A questo punto, il bilayer trattato rappresenta la cartina tornasole, pronta per essere utilizzata. La cartina così preparata può essere successivamente inserita all'interno dell'imballaggio alimentare, dove agisce come sensore colorimetrico. A contatto con l'anidride carbonica (CO<sub>2</sub>) presente all'interno dell'imballaggio, la cartina cambierà colore in risposta al cambiamento del pH, fornendo un'indicazione visiva delle condizioni del prodotto imballato.

In sintesi, la realizzazione di una cartina tornasole per il rilevamento della CO<sub>2</sub> negli imballaggi alimentari fornisce un metodo semplice, economico e immediato per monitorare la qualità e la freschezza degli alimenti, garantendo che l'atmosfera all'interno dell'imballaggio rimanga stabile e adatta alla conservazione.

Utilizzare una cartina tornasole come sensore colorimetrico è un metodo semplice, economico e sostenibile. La cartina può, difatti, essere realizzata con materiali non tossici e facilmente smaltibili, come nel caso del bilayer realizzato, riducendo il bisogno di tecnologie costose.

## Conclusioni

In conclusione, la ricerca svolta ha messo in evidenza come i biopolimeri rappresentino una valida e promettente alternativa alla plastica tradizionale per la realizzazione di imballaggi alimentari. Le proprietà dei biopolimeri, in particolare la loro capacità di garantire una protezione efficace degli alimenti e di ridurre l'impatto ambientale, si sono rivelate, nel corso dello studio, paragonabili, se non addirittura superiori, a quelle dei polimeri sintetici tradizionali. Questo aspetto rappresenta un passo fondamentale nella transizione verso soluzioni più sostenibili e rispettose dell'ambiente, rispondendo alle esigenze crescenti di ridurre l'uso della plastica monouso e di minimizzare l'inquinamento da rifiuti plastici.

Un punto cruciale è la crescente attenzione dei commercianti e delle aziende del settore alimentare verso le alternative ecologiche; infatti, molti operatori del mercato sono entusiasti di questa novità, riconoscendo non solo il valore ambientale dei bio-imballaggi, ma anche il loro potenziale in termini di salute e sicurezza per i consumatori. L'adozione di biopolimeri, infatti, non solo risponde alle necessità di tutela dell'ambiente, ma anche alle nuove normative e alle aspettative dei consumatori sempre più sensibili ai temi legati alla salute e alla sostenibilità. Gli imballaggi realizzati con biopolimeri e materiali di scarto, si configurano quindi come una scelta win-win, capace di coniugare efficienza, ecologia e benessere.

Il lavoro di ottimizzazione degli esperimenti, insieme all'accurata analisi dei costi realizzato in collaborazione con l'azienda partner, ha permesso di trovare un equilibrio tra le necessità produttive e le opportunità offerte dai materiali utilizzati. È stato possibile definire un modello produttivo che non solo ha rispettato i requisiti di qualità e funzionalità per l'imballaggio alimentare, ma ha anche reso competitivo il costo del prodotto finale, con risultati promettenti per l'ingresso sul mercato.

Un ulteriore elemento di innovazione, integrato nel presente progetto di ricerca, riguarda il sensore colorimetrico inserito nell'imballaggio, destinato a monitorare la freschezza e la sicurezza alimentare.

Sebbene si tratti di uno studio preliminare, i primi risultati sono estremamente promettenti e pongono le basi per una futura applicazione tecnologica che potrebbe rivoluzionare il settore degli imballaggi alimentari. Il sensore rappresenta un potenziale passo avanti nell'evoluzione degli imballaggi intelligenti, che non solo proteggono il prodotto, ma contribuiscono anche alla tracciabilità e alla qualità del cibo, un aspetto sempre più rilevante nel panorama alimentare globale. La tecnologia, se adeguatamente sviluppata, ha il potenziale di ridurre sprechi alimentari, migliorare la sicurezza dei consumatori e rendere l'intero processo di conservazione e distribuzione alimentare più trasparente e affidabile.

In sintesi, il presente studio ha confermato che i biopolimeri non sono solo una valida alternativa alla plastica, ma rappresentano anche un'opportunità concreta per un'industria alimentare più verde, sicura ed efficiente. L'approccio multidisciplinare adottato, che ha integrato la ricerca sui materiali con l'analisi economica e la sperimentazione sul campo, ha fornito risposte tangibili alle sfide attuali del settore, indicando la strada verso un futuro in cui sostenibilità e innovazione si intrecciano in modo proficuo. In un mondo sempre più attento alla salvaguardia dell'ambiente e alla salute dei consumatori, i biopolimeri, insieme alle tecnologie emergenti come i sensori colorimetrici, costituiscono una risposta efficace alle sfide del futuro.

## Bibliografia

- [1] G. Chen *et al.*, “Replacing Traditional Plastics with Biodegradable Plastics: Impact on Carbon Emissions,” *Engineering*, vol. 32, pp. 152–162, Jan. 2024, doi: 10.1016/J.ENG.2023.10.002.
- [2] E. D. Okoffo *et al.*, “Plastics in biosolids from 1950 to 2016: A function of global plastic production and consumption,” *Water Res*, vol. 201, p. 117367, Aug. 2021, doi: 10.1016/J.WATRES.2021.117367.
- [3] “Un mondo di plastica - OggiScienza.” Accessed: Oct. 01, 2024. [Online]. Available: <https://oggiscienza.it/2013/08/12/un-mondo-di-plastica/index.html>
- [4] D. Alkan and A. Yemenicioğlu, “Potential application of natural phenolic antimicrobials and edible film technology against bacterial plant pathogens,” *Food Hydrocoll*, vol. 55, pp. 1–10, Apr. 2016, doi: 10.1016/J.FOODHYD.2015.10.025.
- [5] M. Asgher, S. A. Qamar, M. Bilal, and H. M. N. Iqbal, “Bio-based active food packaging materials: Sustainable alternative to conventional petrochemical-based packaging materials,” *Food Research International*, vol. 137, p. 109625, Nov. 2020, doi: 10.1016/J.FOODRES.2020.109625.
- [6] O. M. Atta *et al.*, “Development and Characterization of Yeast-Incorporated Antimicrobial Cellulose Biofilms for Edible Food Packaging Application,” *Polymers 2021, Vol. 13, Page 2310*, vol. 13, no. 14, p. 2310, Jul. 2021, doi: 10.3390/POLYM13142310.
- [7] M. A. Abdelwahab, A. Flynn, B. Sen Chiou, S. Imam, W. Orts, and E. Chiellini, “Thermal, mechanical and morphological characterization of plasticized PLA–PHB blends,” *Polym Degrad Stab*, vol. 97, no. 9, pp. 1822–1828, Sep. 2012, doi: 10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2012.05.036.
- [8] H. A. Aisyah *et al.*, “A Comprehensive Review on Advanced Sustainable Woven Natural Fibre Polymer Composites,” *Polymers 2021, Vol. 13, Page 471*, vol. 13, no. 3, p. 471, Feb. 2021, doi: 10.3390/POLYM13030471.
- [9] G. Al, D. Aydemir, B. Kaygin, N. Ayrilmis, and G. Gunduz, “Preparation and characterization of biopolymer nanocomposites from cellulose nanofibrils and nanoclays,” *J Compos Mater*, vol. 52, no. 5, pp. 689–700, Mar. 2018, doi: 10.1177/0021998317713589.
- [10] A. Alengebawy, S. T. Abdelkhalek, S. R. Qureshi, and M. Q. Wang, “Heavy Metals and Pesticides Toxicity in Agricultural Soil and Plants: Ecological Risks and Human Health Implications,” *Toxics*, vol. 9, no. 3, pp. 1–34, Mar. 2021, doi: 10.3390/TOXICS9030042.
- [11] P. R. Yaashikaa, P. Senthil Kumar, and S. Karishma, “Review on biopolymers and composites – Evolving material as adsorbents in removal of environmental pollutants,” *Environ Res*, vol. 212, p. 113114, Sep. 2022, doi: 10.1016/J.ENVRES.2022.113114.
- [12] R. K. Gupta, P. Guha, and P. P. Srivastav, “Natural polymers in bio-degradable/edible film: A review on environmental concerns, cold plasma technology and nanotechnology application on food packaging- A recent trends,” *Food Chemistry Advances*, vol. 1, p. 100135, Oct. 2022, doi: 10.1016/J.FOCHA.2022.100135.
- [13] P. Gregory, S. Banerjee, C. Du, and M. Thuo, “Introduction: Biopolymers and biocomposites,” *Biopolymers and Composites: Processing and Characterization*, pp. 1–26, Jan. 2021, doi: 10.1515/9781501521942-001/MACHINEREADABLECITATION/RIS.
- [14] A. Lisitsyn *et al.*, “Approaches in Animal Proteins and Natural Polysaccharides Application for Food Packaging: Edible Film Production and Quality Estimation,” *Polymers 2021, Vol. 13, Page 1592*, vol. 13, no. 10, p. 1592, May 2021, doi: 10.3390/POLYM13101592.
- [15] T. Russo, P. Fucile, R. Giacometti, and F. Sannino, “Sustainable Removal of Contaminants by Biopolymers: A Novel Approach for Wastewater Treatment. Current State and Future

- Perspectives,” *Processes* 2021, Vol. 9, Page 719, vol. 9, no. 4, p. 719, Apr. 2021, doi: 10.3390/PR9040719.
- [16] G. Machado *et al.*, “Biopolymers from Lignocellulosic Biomass,” *Lignocellulosic Biorefining Technologies*, pp. 125–158, Jan. 2020, doi: 10.1002/9781119568858.CH7.
- [17] M. Mujtaba *et al.*, “Lignocellulosic biomass from agricultural waste to the circular economy: a review with focus on biofuels, biocomposites and bioplastics,” *J Clean Prod*, vol. 402, p. 136815, May 2023, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2023.136815.
- [18] G. Kumari *et al.*, “Lignocellulosic biopolymers as potential biosorbents,” *Biomass, Biofuels, Biochemicals: Biochemicals and Materials Production from Sustainable Biomass Resources*, pp. 391–429, Jan. 2022, doi: 10.1016/B978-0-12-824419-7.00022-4.
- [19] L. Alessandroni *et al.*, “A shelf-life study for the evaluation of a new biopackaging to preserve the quality of organic chicken meat,” *Food Chem*, vol. 371, p. 131134, Mar. 2022, doi: 10.1016/J.FOODCHEM.2021.131134.
- [20] O. Abdelhedi, A. Salem, R. Nasri, M. Nasri, and M. Jridi, “Food applications of bioactive marine gelatin films,” *Curr Opin Food Sci*, vol. 43, pp. 206–215, Feb. 2022, doi: 10.1016/J.COFS.2021.12.005.
- [21] L. Alessandroni *et al.*, “A shelf-life study for the evaluation of a new biopackaging to preserve the quality of organic chicken meat,” *Food Chem*, vol. 371, p. 131134, Mar. 2022, doi: 10.1016/J.FOODCHEM.2021.131134.
- [22] H. Moustafa, A. M. Youssef, N. A. Darwish, and A. I. Abou-Kandil, “Eco-friendly polymer composites for green packaging: Future vision and challenges,” *Compos B Eng*, vol. 172, pp. 16–25, Sep. 2019, doi: 10.1016/J.COMPOSITESB.2019.05.048.
- [23] K. B. Biji, C. N. Ravishankar, C. O. Mohan, and T. K. Srinivasa Gopal, “Smart packaging systems for food applications: a review,” *J Food Sci Technol*, vol. 52, no. 10, pp. 6125–6135, Oct. 2015, doi: 10.1007/S13197-015-1766-7.
- [24] L. A. Ouahioune, M. Wrona, C. Nerín, and D. Djenane, “Novel active biopackaging incorporated with macerate of carob (*Ceratonia siliqua* L.) to extend shelf-life of stored Atlantic salmon fillets (*Salmo salar* L.),” *LWT*, vol. 156, p. 113015, Feb. 2022, doi: 10.1016/J.LWT.2021.113015.
- [25] C. Rodrigues, V. G. L. Souza, I. Coelho, and A. L. Fernando, “Bio-Based Sensors for Smart Food Packaging—Current Applications and Future Trends,” *Sensors* 2021, Vol. 21, Page 2148, vol. 21, no. 6, p. 2148, Mar. 2021, doi: 10.3390/S21062148.
- [26] T. S. Parreidt, K. Müller, and M. Schmid, “Alginate-based edible films and coatings for food packaging applications,” Oct. 01, 2018, *MDPI Multidisciplinary Digital Publishing Institute*. doi: 10.3390/foods7100170.
- [27] Y. Liu *et al.*, “A review of cellulose and its derivatives in biopolymer-based for food packaging application,” Jun. 01, 2021, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.tifs.2021.04.016.
- [28] S. Mangaraj, A. Yadav, L. M. Bal, S. K. Dash, and N. K. Mahanti, “Application of Biodegradable Polymers in Food Packaging Industry: A Comprehensive Review,” *J Packag Technol Res*, vol. 3, no. 1, pp. 77–96, Mar. 2019, doi: 10.1007/s41783-018-0049-y.
- [29] H. Chen *et al.*, “Application of protein-based films and coatings for food packaging: A review,” *Polymers (Basel)*, vol. 11, no. 12, Dec. 2019, doi: 10.3390/polym11122039.
- [30] J. R. V. Matheus *et al.*, “Biopolymers as green-based food packaging materials: A focus on modified and unmodified starch-based films,” *Compr Rev Food Sci Food Saf*, vol. 22, no. 2, pp. 1148–1183, Mar. 2023, doi: 10.1111/1541-4337.13107.
- [31] J. Nilsen-Nygaard *et al.*, “Current status of biobased and biodegradable food packaging materials: Impact on food quality and effect of innovative processing technologies,” Mar. 01, 2021, *Blackwell Publishing Inc*. doi: 10.1111/1541-4337.12715.
- [32] G. Coppola, M. T. Gaudio, C. G. Lopresto, V. Calabro, S. Curcio, and S. Chakraborty, “Bioplastic from Renewable Biomass: A Facile Solution for a Greener Environment,” *Earth Systems and Environment*, no. 0123456789, 2021, doi: 10.1007/s41748-021-00208-7.

- [33] L. Kumar, D. Ramakanth, K. Akhila, and K. K. Gaikwad, "Edible films and coatings for food packaging applications: a review," Feb. 01, 2022, *Springer Science and Business Media Deutschland GmbH*. doi: 10.1007/s10311-021-01339-z.
- [34] X. Zhao, K. Cornish, and Y. Vodovotz, "Narrowing the Gap for Bioplastic Use in Food Packaging: An Update," Apr. 21, 2020, *NLM (Medline)*. doi: 10.1021/acs.est.9b03755.
- [35] T. Huang, Y. Qian, J. Wei, and C. Zhou, "Polymeric Antimicrobial food packaging and its applications," Mar. 01, 2019, *MDPI AG*. doi: 10.3390/polym11030560.
- [36] S. A. A. Mohamed, M. El-Sakhawy, and M. A. M. El-Sakhawy, "Polysaccharides, Protein and Lipid -Based Natural Edible Films in Food Packaging: A Review," Jun. 15, 2020, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.carbpol.2020.116178.
- [37] B. Hassan, S. A. S. Chatha, A. I. Hussain, K. M. Zia, and N. Akhtar, "Recent advances on polysaccharides, lipids and protein based edible films and coatings: A review," Apr. 01, 2018, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.ijbiomac.2017.11.097.
- [38] M. Taherimehr, H. YousefniaPasha, R. Tabatabaeekolor, and E. Pesaranhajiabbas, "Trends and challenges of biopolymer-based nanocomposites in food packaging," Nov. 01, 2021, *John Wiley and Sons Inc*. doi: 10.1111/1541-4337.12832.
- [39] C. Vilela *et al.*, "A concise guide to active agents for active food packaging," Oct. 01, 2018, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.tifs.2018.08.006.
- [40] M. Guo, X. Zhang, and Z. T. Jin, "Active Food Packaging," in *Encyclopedia of Food Safety*, Second Edition., Geoffrey W. Smithers, Ed., Elsevier, 2023. doi: 10.1016/B978-0-12-822521-9.00078-2.
- [41] O. M. Atta, S. Manan, A. Shahzad, M. Ul-Islam, M. W. Ullah, and G. Yang, "Biobased materials for active food packaging: A review," *Food Hydrocoll*, vol. 125, Apr. 2022, doi: 10.1016/j.foodhyd.2021.107419.
- [42] S. Sharma, S. Barkauskaite, A. K. Jaiswal, and S. Jaiswal, "Essential oils as additives in active food packaging," May 01, 2021, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.foodchem.2020.128403.
- [43] V. M. Rangaraj, K. Rambabu, F. Banat, and V. Mittal, "Natural antioxidants-based edible active food packaging: An overview of current advancements," Oct. 01, 2021, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.fbio.2021.101251.
- [44] N. Omerović *et al.*, "Antimicrobial nanoparticles and biodegradable polymer composites for active food packaging applications," *Compr Rev Food Sci Food Saf*, vol. 20, no. 3, pp. 2428–2454, May 2021, doi: 10.1111/1541-4337.12727.
- [45] M. Asgher, S. A. Qamar, M. Bilal, and H. M. N. Iqbal, "Bio-based active food packaging materials: Sustainable alternative to conventional petrochemical-based packaging materials," Nov. 01, 2020, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.foodres.2020.109625.
- [46] S. Yildirim *et al.*, "Active Packaging Applications for Food," Jan. 01, 2018, *Blackwell Publishing Inc*. doi: 10.1111/1541-4337.12322.
- [47] R. Chawla, S. Sivakumar, and H. Kaur, "Antimicrobial edible films in food packaging: Current scenario and recent nanotechnological advancements- a review," Dec. 25, 2021, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.carpta.2020.100024.
- [48] A. Bahrami, R. Delshadi, E. Assadpour, S. M. Jafari, and L. Williams, "Antimicrobial-loaded nanocarriers for food packaging applications," *Adv Colloid Interface Sci*, vol. 278, p. 102140, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.cis.2020.102140.
- [49] P. Shao *et al.*, "An overview of intelligent freshness indicator packaging for food quality and safety monitoring," Dec. 01, 2021, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.tifs.2021.10.012.
- [50] A. Trajkovska Petkoska, D. Daniloski, N. M. D'Cunha, N. Naumovski, and A. T. Broach, "Edible packaging: Sustainable solutions and novel trends in food packaging," Feb. 01, 2021, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.foodres.2020.109981.
- [51] H. Yousefi, H. M. Su, S. M. Imani, K. Alkhaldi, C. D. Filipe, and T. F. Didar, "Intelligent Food Packaging: A Review of Smart Sensing Technologies for Monitoring Food Quality," Apr. 26, 2019, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/acssensors.9b00440.

- [52] H. Cheng *et al.*, “Recent advances in intelligent food packaging materials: Principles, preparation and applications,” May 01, 2022, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.foodchem.2021.131738.
- [53] R. Priyadarshi, P. Ezati, and J. W. Rhim, “Recent Advances in Intelligent Food Packaging Applications Using Natural Food Colorants,” Mar. 19, 2021, *American Chemical Society.* doi: 10.1021/acsfoodscitech.0c00039.
- [54] C. Rodrigues, V. G. L. Souza, I. Coelho, and A. L. Fernando, “Bio-based sensors for smart food packaging—current applications and future trends,” Mar. 02, 2021, *MDPI AG.* doi: 10.3390/s21062148.
- [55] S. Khan, J. K. Monteiro, A. Prasad, C. D. M. Filipe, Y. Li, and T. F. Didar, “Material Breakthroughs in Smart Food Monitoring: Intelligent Packaging and On-Site Testing Technologies for Spoilage and Contamination Detection,” Jan. 04, 2024, *John Wiley and Sons Inc.* doi: 10.1002/adma.202300875.
- [56] A. Ozcan, “New approaches in smart packaging technologies,” in *International Symposium on Graphic Engineering and Design*, University of Novi Sad - Faculty of Technical Sciences, Department of Graphic Engineering and Design, 2020, pp. 21–34. doi: 10.24867/GRID-2020-p1.
- [57] E. Osmólska, M. Stoma, and A. Starek-Wójcicka, “Application of Biosensors, Sensors, and Tags in Intelligent Packaging Used for Food Products—A Review,” Dec. 01, 2022, *MDPI.* doi: 10.3390/s22249956.
- [58] N. Halonen *et al.*, “Bio-Based Smart Materials for Food Packaging and Sensors – A Review,” Apr. 15, 2020, *Frontiers Media S.A.* doi: 10.3389/fmats.2020.00082.
- [59] M. Weston, S. Geng, and R. Chandrawati, “Food Sensors: Challenges and Opportunities,” May 01, 2021, *John Wiley and Sons Inc.* doi: 10.1002/admt.202001242.
- [60] A. Doderó, A. Escher, S. Bertucci, M. Castellano, and P. Lova, “Intelligent packaging for real-time monitoring of food-quality: Current and future developments,” *Applied Sciences (Switzerland)*, vol. 11, no. 8, Apr. 2021, doi: 10.3390/app11083532.
- [61] S. Kalpana, S. R. Priyadarshini, M. Maria Leena, J. A. Moses, and C. Anandharamakrishnan, “Intelligent packaging: Trends and applications in food systems,” Nov. 01, 2019, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.tifs.2019.09.008.
- [62] A. Konala and K. K. Gaikwad, “Recent Developments in Intelligent Packaging Systems for Food Processing Industry: A Review,” 2021. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/354167625>
- [63] J. W. Han, L. Ruiz-Garcia, J. P. Qian, and X. T. Yang, “Food Packaging: A Comprehensive Review and Future Trends,” Jul. 01, 2018, *Blackwell Publishing Inc.* doi: 10.1111/1541-4337.12343.
- [64] I. Majid, G. Ahmad Nayik, S. Mohammad Dar, and V. Nanda, “Novel food packaging technologies: Innovations and future prospective,” Oct. 01, 2018, *King Saud University.* doi: 10.1016/j.jssas.2016.11.003.
- [65] M. Soltani Firouz, K. Mohi-Alden, and M. Omid, “A critical review on intelligent and active packaging in the food industry: Research and development,” Mar. 01, 2021, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.foodres.2021.110113.
- [66] F. Mustafa and S. Andreescu, “Chemical and biological sensors for food-quality monitoring and smart packaging,” Oct. 01, 2018, *MDPI Multidisciplinary Digital Publishing Institute.* doi: 10.3390/foods7100168.
- [67] E. Drago, R. Campardelli, M. Pettinato, and P. Perego, “Innovations in smart packaging concepts for food: An extensive review,” Nov. 01, 2020, *MDPI AG.* doi: 10.3390/foods9111628.
- [68] S. S. Ali *et al.*, “Bioplastic production in terms of life cycle assessment: A state-of-the-art review,” *Environmental Science and Ecotechnology*, vol. 15, p. 100254, Jul. 2023, doi: 10.1016/J.ESE.2023.100254.

- [69] P. Tennakoon, P. Chandika, M. Yi, and W. K. Jung, “Marine-derived biopolymers as potential bioplastics, an eco-friendly alternative,” *iScience*, vol. 26, no. 4, p. 106404, Apr. 2023, doi: 10.1016/J.ISCI.2023.106404.
- [70] I. Gan and W. S. Chow, “Antimicrobial poly(lactic acid)/cellulose bionanocomposite for food packaging application: A review,” *Food Packag Shelf Life*, vol. 17, pp. 150–161, Sep. 2018, doi: 10.1016/J.FPSL.2018.06.012.
- [71] P. Terzioğlu, F. Güney, F. N. Parin, İ. Şen, and S. Tuna, “Biowaste orange peel incorporated chitosan/polyvinyl alcohol composite films for food packaging applications,” *Food Packag Shelf Life*, vol. 30, Dec. 2021, doi: 10.1016/J.FPSL.2021.100742.
- [72] J. S. Yaradoddi *et al.*, “Bio-based material from fruit waste of orange peel for industrial applications,” *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, doi: 10.1016/J.JMRT.2021.09.016.
- [73] L. Claudia Leites, P. Julia Menegotto Frick, and T. Isabel Cristina, “Influence of the incorporation form of waste from the production of orange juice in the properties of cassava starch-based films,” *Food Hydrocoll*, vol. 117, p. 106730, Aug. 2021, doi: 10.1016/J.FOODHYD.2021.106730.
- [74] S. Min and J. M. Krochta, “Antimicrobial films and coatings for fresh fruit and vegetables,” *Improving the Safety of Fresh Fruit and Vegetables*, pp. 454–492, Jan. 2005, doi: 10.1533/9781845690243.3.454.
- [75] N. R. L. Pereira *et al.*, “Bio-packaging based on cellulose acetate from banana pseudostem and containing *Butia catarinensis* extracts,” *Int J Biol Macromol*, vol. 194, pp. 32–41, Jan. 2022, doi: 10.1016/J.IJBIOMAC.2021.11.179.
- [76] D. Bajer, K. Janczak, and K. Bajer, “Novel Starch/Chitosan/Aloe Vera Composites as Promising Biopackaging Materials,” *J Polym Environ*, vol. 28, no. 3, pp. 1021–1039, Mar. 2020, doi: 10.1007/S10924-020-01661-7/TABLES/6.
- [77] E. Díaz-Montes, J. Yáñez-Fernández, and R. Castro-Muñoz, “Dextran/chitosan blend film fabrication for bio-packaging of mushrooms (*Agaricus bisporus*),” *J Food Process Preserv*, vol. 45, no. 6, p. e15489, Jun. 2021, doi: 10.1111/JFPP.15489.
- [78] D. Alkan and A. Yemencioğlu, “Potential application of natural phenolic antimicrobials and edible film technology against bacterial plant pathogens,” *Food Hydrocoll*, vol. 55, pp. 1–10, Apr. 2016, doi: 10.1016/J.FOODHYD.2015.10.025.
- [79] P. Farshi, S. N. Mirmohammadali, B. Rajpurohit, J. S. Smith, and Y. Li, “Pea protein and starch: Functional properties and applications in edible films,” *J Agric Food Res*, vol. 15, p. 100927, Mar. 2024, doi: 10.1016/J.JAFR.2023.100927.
- [80] V. Chaudhary *et al.*, “Milk protein-based active edible packaging for food applications: An eco-friendly approach,” *Front Nutr*, vol. 9, Jul. 2022, doi: 10.3389/FNUT.2022.942524.
- [81] D. Daniloski *et al.*, “Active edible packaging based on milk proteins: A route to carry and deliver nutraceuticals,” *Trends Food Sci Technol*, vol. 111, pp. 688–705, May 2021, doi: 10.1016/J.TIFS.2021.03.024.
- [82] P. Koirala *et al.*, “Nano-engineered edible films and coatings for seafood products,” *Food Packag Shelf Life*, vol. 38, p. 101135, Sep. 2023, doi: 10.1016/J.FPSL.2023.101135.
- [83] S. Roy and J. W. Rhim, “New insight into melanin for food packaging and biotechnology applications,” *Crit Rev Food Sci Nutr*, vol. 62, no. 17, pp. 4629–4655, 2022, doi: 10.1080/10408398.2021.1878097.
- [84] X. Zhang, H. Wen, and X. Shao, “Understanding consumers’ acceptance of edible food packaging: The role of consumer innovativeness,” *Journal of Retailing and Consumer Services*, vol. 80, Sep. 2024, doi: 10.1016/j.jretconser.2024.103903.
- [85] M. Primožič, Ž. Knez, and M. Leitgeb, “(Bio)nanotechnology in Food Science-Food Packaging,” *Nanomaterials (Basel)*, vol. 11, no. 2, pp. 1–31, Feb. 2021, doi: 10.3390/NANO11020292.

- [86] J. R. V. Matheus *et al.*, “Biopolymers as green-based food packaging materials: A focus on modified and unmodified starch-based films,” *Compr Rev Food Sci Food Saf*, vol. 22, no. 2, pp. 1148–1183, Mar. 2023, doi: 10.1111/1541-4337.13107.
- [87] H. Chen *et al.*, “Application of Protein-Based Films and Coatings for Food Packaging: A Review,” *Polymers 2019, Vol. 11, Page 2039*, vol. 11, no. 12, p. 2039, Dec. 2019, doi: 10.3390/POLYM11122039.
- [88] O. M. Atta, S. Manan, A. Shahzad, M. Ul-Islam, M. W. Ullah, and G. Yang, “Biobased materials for active food packaging: A review,” *Food Hydrocoll*, vol. 125, Apr. 2022, doi: 10.1016/J.FOODHYD.2021.107419.
- [89] L. Kumar, D. Ramakanth, K. Akhila, and K. K. Gaikwad, “Edible films and coatings for food packaging applications: a review,” *Environ Chem Lett*, vol. 20, no. 1, pp. 875–900, Feb. 2022, doi: 10.1007/S10311-021-01339-Z.
- [90] S. Yildirim *et al.*, “Active Packaging Applications for Food,” *Compr Rev Food Sci Food Saf*, vol. 17, no. 1, pp. 165–199, Jan. 2018, doi: 10.1111/1541-4337.12322.
- [91] J. Gómez-Estaca, C. López-de-Dicastillo, P. Hernández-Muñoz, R. Catalá, and R. Gavara, “Advances in antioxidant active food packaging,” *Trends Food Sci Technol*, vol. 35, no. 1, pp. 42–51, Jan. 2014, doi: 10.1016/J.TIFS.2013.10.008.
- [92] N. S. Said, N. K. Howell, and N. M. Sarbon, “A Review on Potential Use of Gelatin-based Film as Active and Smart Biodegradable Films for Food Packaging Application,” *Food Reviews International*, vol. 39, no. 2, pp. 1063–1085, 2023, doi: 10.1080/87559129.2021.1929298.
- [93] O. M. Atta *et al.*, “Development and Characterization of Yeast-Incorporated Antimicrobial Cellulose Biofilms for Edible Food Packaging Application,” *Polymers 2021, Vol. 13, Page 2310*, vol. 13, no. 14, p. 2310, Jul. 2021, doi: 10.3390/POLYM13142310.
- [94] F. Garavand *et al.*, “A comprehensive review on the nanocomposites loaded with chitosan nanoparticles for food packaging,” *Crit Rev Food Sci Nutr*, vol. 62, no. 5, pp. 1383–1416, 2022, doi: 10.1080/10408398.2020.1843133.
- [95] A. M. Youssef and S. M. El-Sayed, “Bionanocomposites materials for food packaging applications: Concepts and future outlook,” *Carbohydr Polym*, vol. 193, pp. 19–27, Aug. 2018, doi: 10.1016/J.CARBPOL.2018.03.088.
- [96] A. Bahrami, R. Delshadi, E. Assadpour, S. M. Jafari, and L. Williams, “Antimicrobial-loaded nanocarriers for food packaging applications,” *Adv Colloid Interface Sci*, vol. 278, Apr. 2020, doi: 10.1016/J.CIS.2020.102140.
- [97] C. Vilela *et al.*, “A concise guide to active agents for active food packaging,” *Trends Food Sci Technol*, vol. 80, pp. 212–222, Oct. 2018, doi: 10.1016/J.TIFS.2018.08.006.
- [98] C. Sharma, R. Dhiman, N. Rokana, and H. Panwar, “Nanotechnology: An untapped resource for food packaging,” *Front Microbiol*, vol. 8, no. SEP, p. 243298, Sep. 2017, doi: 10.3389/FMICB.2017.01735/BIBTEX.
- [99] M. Pereda, N. E. Marcovich, and M. R. Ansorena, “Nanotechnology in Food Packaging Applications: Barrier Materials, Antimicrobial Agents, Sensors, and Safety Assessment,” *Handbook of Ecomaterials*, vol. 3, pp. 2035–2056, Feb. 2019, doi: 10.1007/978-3-319-68255-6\_30.
- [100] C. A. dos Santos, A. P. Ingle, and M. Rai, “The emerging role of metallic nanoparticles in food,” *Appl Microbiol Biotechnol*, vol. 104, no. 6, pp. 2373–2383, Mar. 2020, doi: 10.1007/S00253-020-10372-X.
- [101] A. Sobhan, K. Muthukumarappan, and L. Wei, “Biosensors and biopolymer-based nanocomposites for smart food packaging: Challenges and opportunities,” *Food Packag Shelf Life*, vol. 30, p. 100745, Dec. 2021, doi: 10.1016/J.FPSL.2021.100745.
- [102] Y. W. Park, S. M. Kim, J. Y. Lee, and W. Jang, “Application of biosensors in smart packaging,” *Mol Cell Toxicol*, vol. 11, no. 3, pp. 277–285, Sep. 2015, doi: 10.1007/S13273-015-0027-1/METRICS.

- [103] K. Wang, X. Lin, M. Zhang, Y. Li, C. Luo, and J. Wu, "Review of Electrochemical Biosensors for Food Safety Detection," *Biosensors (Basel)*, vol. 12, no. 11, Nov. 2022, doi: 10.3390/BIOS12110959.
- [104] G. Sriramulu *et al.*, "Self-assembled copper oxide nanoflakes for highly sensitive electrochemical xanthine detection in fish-freshness biosensors," *J Mol Struct*, vol. 1304, May 2024, doi: 10.1016/J.MOLSTRUC.2024.137640.
- [105] S. Forghani, H. Almasi, and M. Moradi, "Electrospun nanofibers as food freshness and time-temperature indicators: A new approach in food intelligent packaging," *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, vol. 73, p. 102804, Oct. 2021, doi: 10.1016/J.IFSET.2021.102804.
- [106] E. Mohammadian, M. Alizadeh-Sani, S. Mahdi Jafari, A. Mohammadian, and A.-S. contributed equally, "Smart monitoring of gas/temperature changes within food packaging based on natural colorants," *Compr Rev Food Sci Food Saf*, vol. 19, no. 6, pp. 2885–2931, Nov. 2020, doi: 10.1111/1541-4337.12635.
- [107] M. Koval, M. Havlíček, and J. Tesař, "General Sensor Network application approach," *Acta IMEKO*, vol. 12, no. 1, pp. 1–5, Mar. 2023, doi: 10.21014/ACTAIMEKO.V12I1.1409.
- [108] T. Sanponpute and C. Wattong, "Torque transducer with check standard combination," *Acta IMEKO*, vol. 6, no. 2, pp. 59–64, Jul. 2017, doi: 10.21014/ACTA\_IMEKO.V6I2.404.
- [109] S. Vigneshvar, C. C. Sudhakumari, B. Senthilkumaran, and H. Prakash, "Recent advances in biosensor technology for potential applications - an overview," *Front Bioeng Biotechnol*, vol. 4, no. FEB, p. 177235, Feb. 2016, doi: 10.3389/FBIOE.2016.00011/BIBTEX.
- [110] A. Curulli, "Electrochemical Biosensors in Food Safety: Challenges and Perspectives," *Molecules 2021, Vol. 26, Page 2940*, vol. 26, no. 10, p. 2940, May 2021, doi: 10.3390/MOLECULES26102940.
- [111] U. Farooq, Q. Yang, M. W. Ullah, and S. Wang, "Bacterial biosensing: Recent advances in phage-based bioassays and biosensors," *Biosens Bioelectron*, vol. 118, pp. 204–216, Oct. 2018, doi: 10.1016/J.BIOS.2018.07.058.
- [112] N. Xia *et al.*, "The detection of mercury ion using DNA as sensors based on fluorescence resonance energy transfer," *Talanta*, vol. 192, pp. 500–507, Jan. 2019, doi: 10.1016/J.TALANTA.2018.08.086.
- [113] U. Farooq *et al.*, "High-density phage particles immobilization in surface-modified bacterial cellulose for ultra-sensitive and selective electrochemical detection of *Staphylococcus aureus*," *Biosens Bioelectron*, vol. 157, Jun. 2020, doi: 10.1016/J.BIOS.2020.112163.
- [114] N. H. Azman, W. M. Khairul, and N. M. Sarbon, "A comprehensive review on biocompatible film sensor containing natural extract: Active/intelligent food packaging," *Food Control*, vol. 141, p. 109189, Nov. 2022, doi: 10.1016/J.FOODCONT.2022.109189.
- [115] J. Ashiq, U. Saeed, Z. Li, and M. H. Nawaz, "Advances in meat spoilage detection: A review of methods involving 2D-based nanomaterials for detection of spoiled meat," *Journal of Food Composition and Analysis*, vol. 132, p. 106295, Aug. 2024, doi: 10.1016/J.JFCA.2024.106295.
- [116] S. B. H. Hashim *et al.*, "Intelligent colorimetric pH sensing packaging films based on sugarcane wax/agar integrated with butterfly pea flower extract for optical tracking of shrimp freshness," *Food Chem*, vol. 373, p. 131514, Mar. 2022, doi: 10.1016/J.FOODCHEM.2021.131514.
- [117] H. Hashemian *et al.*, "Cellulose acetate/MOF film-based colorimetric ammonia sensor for non-destructive remote monitoring of meat product spoilage," *Int J Biol Macromol*, vol. 249, p. 126065, Sep. 2023, doi: 10.1016/J.IJBIOMAC.2023.126065.
- [118] S. Sutthasupa, C. Padungkit, and S. Suriyong, "Colorimetric ammonia (NH<sub>3</sub>) sensor based on an alginate-methylcellulose blend hydrogel and the potential opportunity for the development of a minced pork spoilage indicator," *Food Chem*, vol. 362, p. 130151, Nov. 2021, doi: 10.1016/J.FOODCHEM.2021.130151.

- [119] Z. Yang *et al.*, “Bilayer pH-sensitive colorimetric films with light-blocking ability and electrochemical writing property: Application in monitoring crucian spoilage in smart packaging,” *Food Chem*, vol. 336, p. 127634, Jan. 2021, doi: 10.1016/J.FOODCHEM.2020.127634.
- [120] X. Zhai *et al.*, “Extruded low density polyethylene-curcumin film: A hydrophobic ammonia sensor for intelligent food packaging,” *Food Packag Shelf Life*, vol. 26, p. 100595, Dec. 2020, doi: 10.1016/J.FPSL.2020.100595.
- [121] S. Naghdi, M. Rezaei, and M. Abdollahi, “A starch-based pH-sensing and ammonia detector film containing betacyanin of paperflower for application in intelligent packaging of fish,” *Int J Biol Macromol*, vol. 191, pp. 161–170, Nov. 2021, doi: 10.1016/J.IJBIOMAC.2021.09.045.
- [122] H. Hashemian *et al.*, “Cellulose acetate/MOF film-based colorimetric ammonia sensor for non-destructive remote monitoring of meat product spoilage,” *Int J Biol Macromol*, vol. 249, p. 126065, Sep. 2023, doi: 10.1016/J.IJBIOMAC.2023.126065.
- [123] S. Sutthasupa, C. Padungkit, and S. Suriyong, “Colorimetric ammonia (NH<sub>3</sub>) sensor based on an alginate-methylcellulose blend hydrogel and the potential opportunity for the development of a minced pork spoilage indicator,” *Food Chem*, vol. 362, p. 130151, Nov. 2021, doi: 10.1016/J.FOODCHEM.2021.130151.
- [124] S. B. H. Hashim *et al.*, “Intelligent colorimetric pH sensing packaging films based on sugarcane wax/agar integrated with butterfly pea flower extract for optical tracking of shrimp freshness,” *Food Chem*, vol. 373, p. 131514, Mar. 2022, doi: 10.1016/J.FOODCHEM.2021.131514.
- [125] Y. Zhang and L. T. Lim, “Colorimetric array indicator for NH<sub>3</sub> and CO<sub>2</sub> detection,” *Sens Actuators B Chem*, vol. 255, pp. 3216–3226, Feb. 2018, doi: 10.1016/J.SNB.2017.09.148.
- [126] M. R. Chia, I. Ahmad, and S. W. Phang, “Starch/Polyaniline Biopolymer Film as Potential Intelligent Food Packaging with Colourimetric Ammonia Sensor,” *Polymers 2022, Vol. 14, Page 1122*, vol. 14, no. 6, p. 1122, Mar. 2022, doi: 10.3390/POLYM14061122.
- [127] L. H. Nguyen, S. Naficy, R. McConchie, F. Dehghani, and R. Chandrawati, “Polydiacetylene-based sensors to detect food spoilage at low temperatures,” *J Mater Chem C Mater*, vol. 7, no. 7, pp. 1919–1926, Feb. 2019, doi: 10.1039/C8TC05534C.
- [128] Z. Yang *et al.*, “Bilayer pH-sensitive colorimetric films with light-blocking ability and electrochemical writing property: Application in monitoring crucian spoilage in smart packaging,” *Food Chem*, vol. 336, p. 127634, Jan. 2021, doi: 10.1016/J.FOODCHEM.2020.127634.
- [129] S. Matindoust, A. Farzi, M. Baghaei Nejad, M. H. Shahrokh Abadi, Z. Zou, and L. R. Zheng, “Ammonia gas sensor based on flexible polyaniline films for rapid detection of spoilage in protein-rich foods,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 28, no. 11, pp. 7760–7768, Jun. 2017, doi: 10.1007/S10854-017-6471-Z/TABLES/1.
- [130] I. M. Perez De Vargas-Sansalvador, M. M. Erenas, A. Martínez-Olmos, M. Dolores Fernández-Ramos, and L. Fermin Capitán-Vallvey, “Carbon dioxide sensors for food packaging”.
- [131] C. Rukchon, A. Nopwinyuwong, S. Trevanich, T. Jinkarn, and P. Suppakul, “Development of a food spoilage indicator for monitoring freshness of skinless chicken breast,” *Talanta*, vol. 130, pp. 547–554, Dec. 2014, doi: 10.1016/J.TALANTA.2014.07.048.
- [132] Y. Zhang and L. T. Lim, “Colorimetric array indicator for NH<sub>3</sub> and CO<sub>2</sub> detection,” *Sens Actuators B Chem*, vol. 255, pp. 3216–3226, Feb. 2018, doi: 10.1016/J.SNB.2017.09.148.
- [133] H. zhi Chen, M. Zhang, B. Bhandari, and Z. Guo, “Applicability of a colorimetric indicator label for monitoring freshness of fresh-cut green bell pepper,” *Postharvest Biol Technol*, vol. 140, pp. 85–92, Jun. 2018, doi: 10.1016/J.POSTHARVBIO.2018.02.011.
- [134] S. Baek, M. Maruthupandy, K. Lee, D. Kim, and J. Seo, “Preparation and characterization of a poly(ether-block-amide) film-based CO<sub>2</sub> indicator for monitoring kimchi quality,” *React*

- Funct Polym*, vol. 131, pp. 75–83, Oct. 2018, doi: 10.1016/J.REACTFUNCTPOLYM.2018.07.007.
- [135] P. Tabar, H. Hashemi-Moghaddam, H. Baghaie, and M. Soylak, “Application of lysine imprinted polymer as carbon dioxide colorimetric indicators for food packaging,” *Journal of Food Measurement and Characterization*, vol. 17, no. 6, pp. 6405–6412, Dec. 2023, doi: 10.1007/S11694-023-02122-0/TABLES/2.
- [136] I. M. Perez de Vargas-Sansalvador, M. M. Erenas, D. Diamond, B. Quilty, and L. F. Capitán-Vallvey, “Water based-ionic liquid carbon dioxide sensor for applications in the food industry,” *Sens Actuators B Chem*, vol. 253, pp. 302–309, 2017, doi: 10.1016/J.SNB.2017.06.047.
- [137] F. Saliu and R. Della Pergola, “Carbon dioxide colorimetric indicators for food packaging application: Applicability of anthocyanin and poly-lysine mixtures,” *Sens Actuators B Chem*, vol. 258, pp. 1117–1124, Apr. 2018, doi: 10.1016/J.SNB.2017.12.007.
- [138] K. Lee, S. Baek, D. Kim, and J. Seo, “A freshness indicator for monitoring chicken-breast spoilage using a Tyvek® sheet and RGB color analysis,” *Food Packag Shelf Life*, vol. 19, pp. 40–46, Mar. 2019, doi: 10.1016/J.FPSL.2018.11.016.
- [139] M. Pávai, J. Mihály, and A. Paszternák, “pH and CO<sub>2</sub> Sensing by Curcumin-Coloured Cellophane Test Strip,” *Food Anal Methods*, vol. 8, no. 9, pp. 2243–2249, Oct. 2015, doi: 10.1007/S12161-015-0102-1/FIGURES/9.
- [140] J. S. Lyu *et al.*, “Development of a BTB–/TBA<sup>+</sup> ion-paired dye-based CO<sub>2</sub> indicator and its application in a multilayered intelligent packaging system,” *Sens Actuators B Chem*, vol. 282, pp. 359–365, Mar. 2019, doi: 10.1016/J.SNB.2018.11.073.
- [141] L. Lochman, P. Zimcik, I. Klimant, V. Novakova, and S. M. Borisov, “Red-emitting CO<sub>2</sub> sensors with tunable dynamic range based on pH-sensitive azaphthalocyanine indicators,” *Sens Actuators B Chem*, vol. 246, pp. 1100–1107, Jul. 2017, doi: 10.1016/J.SNB.2016.10.135.
- [142] A. Mills and D. Yusufu, “Highly CO<sub>2</sub> sensitive extruded fluorescent plastic indicator film based on HPTS,” *Analyst*, vol. 141, no. 3, pp. 999–1008, Feb. 2016, doi: 10.1039/C5AN02239H.
- [143] N. B. Borchert, J. P. Kerry, and D. B. Papkovsky, “A CO<sub>2</sub> sensor based on Pt-porphyrin dye and FRET scheme for food packaging applications,” *Sens Actuators B Chem*, vol. 176, pp. 157–165, Jan. 2013, doi: 10.1016/J.SNB.2012.09.043.
- [144] S. Schutting, T. Jokic, M. Strobl, S. M. Borisov, D. De Beer, and I. Klimant, “NIR optical carbon dioxide sensors based on highly photostable dihydroxy-aza-BODIPY dyes,” *J Mater Chem C Mater*, vol. 3, no. 21, pp. 5474–5483, May 2015, doi: 10.1039/C5TC00346F.
- [145] H. Wang, S. I. Vagin, B. Rieger, and A. Meldrum, “An Ultrasensitive Fluorescent Paper-Based CO<sub>2</sub> Sensor,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 12, no. 18, pp. 20507–20513, May 2020, doi: 10.1021/ACSAMI.0C03405/ASSET/IMAGES/LARGE/AM0C03405\_0006.JPEG.
- [146] M. L. Aguayo-López, L. F. Capitán-Vallvey, and M. D. Fernández-Ramos, “Optical sensor for carbon dioxide gas determination, characterization and improvements,” *Talanta*, vol. 126, pp. 196–201, Aug. 2014, doi: 10.1016/J.TALANTA.2014.03.050.
- [147] I. Choi and J. Han, “Development of a novel on–off type carbon dioxide indicator based on interactions between sodium caseinate and pectin,” *Food Hydrocoll*, vol. 80, pp. 15–23, Jul. 2018, doi: 10.1016/J.FOODHYD.2018.01.028.
- [148] M. Hamer, J. M. Lázaro-Martínez, and I. N. Rezzano, “Fluorescent responsive chlorophyllide-hydrogel for carbon dioxide detection,” *Sens Actuators B Chem*, vol. 237, pp. 905–911, Dec. 2016, doi: 10.1016/J.SNB.2016.06.130.
- [149] S. Suh, X. Meng, and S. Ko, “Proof of concept study for different-sized chitosan nanoparticles as carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) indicators in food quality monitoring,” *Talanta*, vol. 161, pp. 265–270, Dec. 2016, doi: 10.1016/J.TALANTA.2016.08.055.

- [150] J. Jung, K. Lee, P. Puligundla, and S. Ko, "Chitosan-based carbon dioxide indicator to communicate the onset of kimchi ripening," *LWT - Food Science and Technology*, vol. 54, no. 1, pp. 101–106, Nov. 2013, doi: 10.1016/J.LWT.2013.05.004.
- [151] K. Lee and S. Ko, "Proof-of-concept study of a whey protein isolate based carbon dioxide indicator to measure the shelf-life of packaged foods," *Food Sci Biotechnol*, vol. 23, no. 1, pp. 115–120, Feb. 2014, doi: 10.1007/S10068-014-0015-6/METRICS.
- [152] F. Bibi, C. Guillaume, N. Gontard, and B. Sorli, "Wheat gluten, a bio-polymer to monitor carbon dioxide in food packaging: Electric and dielectric characterization," *Sens Actuators B Chem*, vol. 250, pp. 76–84, Oct. 2017, doi: 10.1016/J.SNB.2017.03.164.
- [153] Y. Zhang and L. T. Lim, "Colorimetric array indicator for NH<sub>3</sub> and CO<sub>2</sub> detection," *Sens Actuators B Chem*, vol. 255, pp. 3216–3226, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.snb.2017.09.148.
- [154] H. zhi Chen, M. Zhang, B. Bhandari, and Z. Guo, "Applicability of a colorimetric indicator label for monitoring freshness of fresh-cut green bell pepper," *Postharvest Biol Technol*, vol. 140, pp. 85–92, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.postharvbio.2018.02.011.
- [155] J. S. Lyu *et al.*, "Development of a BTB-/TBA+ ion-paired dye-based CO<sub>2</sub> indicator and its application in a multilayered intelligent packaging system," *Sens Actuators B Chem*, vol. 282, pp. 359–365, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.snb.2018.11.073.
- [156] S. Baek, M. Maruthupandy, K. Lee, D. Kim, and J. Seo, "Preparation and characterization of a poly(ether-block-amide) film-based CO<sub>2</sub> indicator for monitoring kimchi quality," *React Funct Polym*, vol. 131, pp. 75–83, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2018.07.007.
- [157] P. Tabar, H. Hashemi-Moghaddam, H. Baghaie, and M. Soylak, "Application of lysine imprinted polymer as carbon dioxide colorimetric indicators for food packaging," *Journal of Food Measurement and Characterization*, vol. 17, no. 6, pp. 6405–6412, Dec. 2023, doi: 10.1007/s11694-023-02122-0.
- [158] I. M. Perez de Vargas-Sansalvador, M. M. Erenas, D. Diamond, B. Quilty, and L. F. Capitan-Vallvey, "Water based-ionic liquid carbon dioxide sensor for applications in the food industry," *Sens Actuators B Chem*, vol. 253, pp. 302–309, 2017, doi: 10.1016/j.snb.2017.06.047.
- [159] F. Saliu and R. Della Pergola, "Carbon dioxide colorimetric indicators for food packaging application: Applicability of anthocyanin and poly-lysine mixtures," *Sens Actuators B Chem*, vol. 258, pp. 1117–1124, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.snb.2017.12.007.
- [160] K. Lee, S. Baek, D. Kim, and J. Seo, "A freshness indicator for monitoring chicken-breast spoilage using a Tyvek® sheet and RGB color analysis," *Food Packag Shelf Life*, vol. 19, pp. 40–46, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.fpsl.2018.11.016.
- [161] C. Rukchon, A. Nopwinyuwong, S. Trevanich, T. Jinkarn, and P. Suppakul, "Development of a food spoilage indicator for monitoring freshness of skinless chicken breast," *Talanta*, vol. 130, pp. 547–554, Dec. 2014, doi: 10.1016/j.talanta.2014.07.048.
- [162] M. Pávai, J. Mihály, and A. Paszternák, "pH and CO<sub>2</sub> Sensing by Curcumin-Coloured Cellophane Test Strip," *Food Anal Methods*, vol. 8, no. 9, pp. 2243–2249, Oct. 2015, doi: 10.1007/s12161-015-0102-1.
- [163] H. Wang, S. I. Vagin, B. Rieger, and A. Meldrum, "An Ultrasensitive Fluorescent Paper-Based CO<sub>2</sub> Sensor," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 12, no. 18, pp. 20507–20513, May 2020, doi: 10.1021/acsami.0c03405.
- [164] A. Mills and D. Yusufu, "Highly CO<sub>2</sub> sensitive extruded fluorescent plastic indicator film based on HPTS," *Analyst*, vol. 141, no. 3, pp. 999–1008, Feb. 2016, doi: 10.1039/c5an02239h.
- [165] N. B. Borchert, J. P. Kerry, and D. B. Papkovsky, "A CO<sub>2</sub> sensor based on Pt-porphyrin dye and FRET scheme for food packaging applications," *Sens Actuators B Chem*, vol. 176, pp. 157–165, 2013, doi: 10.1016/j.snb.2012.09.043.

- [166] M. L. Aguayo-López, L. F. Capitán-Vallvey, and M. D. Fernández-Ramos, "Optical sensor for carbon dioxide gas determination, characterization and improvements," *Talanta*, vol. 126, pp. 196–201, Aug. 2014, doi: 10.1016/j.talanta.2014.03.050.
- [167] M. D. Fernández-Ramos, M. L. Aguayo-López, I. Pérez de Vargas-Sansalvador, and L. F. Capitán-Vallvey, "Ionic liquids on optical sensors for gaseous carbon dioxide," *Anal Bioanal Chem*, vol. 410, no. 23, pp. 5931–5939, Sep. 2018, doi: 10.1007/s00216-018-1214-4.
- [168] S. Schutting, T. Jokic, M. Strobl, S. M. Borisov, D. De Beer, and I. Klimant, "NIR optical carbon dioxide sensors based on highly photostable dihydroxy-aza-BODIPY dyes," *J Mater Chem C Mater*, vol. 3, no. 21, pp. 5474–5483, Jun. 2015, doi: 10.1039/c5tc00346f.
- [169] S. Anusankari, A. Balaji Ganesh, R. Subasri, and N. Deepa, "Optical determination of carbon dioxide and oxygen by a fluorescent membrane to evaluate the freshness of meat products," *Instrum Sci Technol*, vol. 47, no. 6, pp. 640–665, Nov. 2019, doi: 10.1080/10739149.2019.1622132.
- [170] I. Choi and J. Han, "Development of a novel on-off type carbon dioxide indicator based on interactions between sodium caseinate and pectin," *Food Hydrocoll*, vol. 80, pp. 15–23, Jul. 2018, doi: 10.1016/j.foodhyd.2018.01.028.
- [171] S. Suh, X. Meng, and S. Ko, "Proof of concept study for different-sized chitosan nanoparticles as carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) indicators in food quality monitoring," Dec. 01, 2016, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.talanta.2016.08.055.
- [172] K. Lee and S. Ko, "Proof-of-concept study of a whey protein isolate based carbon dioxide indicator to measure the shelf-life of packaged foods," *Food Sci Biotechnol*, vol. 23, no. 1, pp. 115–120, Feb. 2014, doi: 10.1007/s10068-014-0015-6.
- [173] M. Hamer, J. M. Lázaro-Martínez, and I. N. Rezzano, "Fluorescent responsive chlorophyllide-hydrogel for carbon dioxide detection," *Sens Actuators B Chem*, vol. 237, pp. 905–911, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.snb.2016.06.130.
- [174] F. Bibi, C. Guillaume, N. Gontard, and B. Sorli, "Wheat gluten, a bio-polymer to monitor carbon dioxide in food packaging: Electric and dielectric characterization," *Sens Actuators B Chem*, vol. 250, pp. 76–84, 2017, doi: 10.1016/j.snb.2017.03.164.
- [175] "Lo spreco alimentare in Europa: la funzione del packaging e il ruolo del retailer." Accessed: Oct. 01, 2024. [Online]. Available: <https://www.foodandtec.com/it-it/sealed-air-analizza-il-fenomeno-dello-spreco-alimentare>
- [176] Y. Qin, D. Yun, F. Xu, D. Chen, J. Kan, and J. Liu, "Smart packaging films based on starch/polyvinyl alcohol and Lycium ruthenicum anthocyanins-loaded nano-complexes: Functionality, stability and application," *Food Hydrocoll*, vol. 119, p. 106850, Oct. 2021, doi: 10.1016/J.FOODHYD.2021.106850.
- [177] S. Kalpana, S. R. Priyadarshini, M. Maria Leena, J. A. Moses, and C. Anandharamakrishnan, "Intelligent packaging: Trends and applications in food systems," *Trends Food Sci Technol*, vol. 93, pp. 145–157, Nov. 2019, doi: 10.1016/J.TIFS.2019.09.008.
- [178] L. García-Guzmán, G. Cabrera-Barjas, C. G. Soria-Hernández, J. Castaño, A. Y. Guadarrama-Lezama, and S. Rodríguez Llamazares, "Progress in Starch-Based Materials for Food Packaging Applications," *Polysaccharides 2022, Vol. 3, Pages 136-177*, vol. 3, no. 1, pp. 136–177, Jan. 2022, doi: 10.3390/POLYSACCHARIDES3010007.
- [179] M. Flórez, E. Guerra-Rodríguez, P. Cazón, and M. Vázquez, "Chitosan for food packaging: Recent advances in active and intelligent films," *Food Hydrocoll*, vol. 124, p. 107328, Mar. 2022, doi: 10.1016/J.FOODHYD.2021.107328.
- [180] P. S. Bakshi, D. Selvakumar, K. Kadirvelu, and N. S. Kumar, "Chitosan as an environment friendly biomaterial – a review on recent modifications and applications," *Int J Biol Macromol*, vol. 150, pp. 1072–1083, May 2020, doi: 10.1016/J.IJBIOMAC.2019.10.113.
- [181] M. Aider, "Chitosan application for active bio-based films production and potential in the food industry: Review," *LWT - Food Science and Technology*, vol. 43, no. 6, pp. 837–842, Jul. 2010, doi: 10.1016/J.LWT.2010.01.021.

- [182] M. Flórez, E. Guerra-Rodríguez, P. Cazón, and M. Vázquez, “Chitosan for food packaging: Recent advances in active and intelligent films,” *Food Hydrocoll*, vol. 124, p. 107328, Mar. 2022, doi: 10.1016/J.FOODHYD.2021.107328.
- [183] U. Siripatrawan and B. R. Harte, “Physical properties and antioxidant activity of an active film from chitosan incorporated with green tea extract,” *Food Hydrocoll*, vol. 24, no. 8, pp. 770–775, Nov. 2010, doi: 10.1016/J.FOODHYD.2010.04.003.
- [184] R. Priyadarshi and J. W. Rhim, “Chitosan-based biodegradable functional films for food packaging applications,” *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, vol. 62, p. 102346, Jun. 2020, doi: 10.1016/J.IFSET.2020.102346.
- [185] P. Ezati and J. W. Rhim, “pH-responsive chitosan-based film incorporated with alizarin for intelligent packaging applications,” *Food Hydrocoll*, vol. 102, p. 105629, May 2020, doi: 10.1016/J.FOODHYD.2019.105629.
- [186] K. Yang *et al.*, “Effect of syringic acid incorporation on the physical, mechanical, structural and antibacterial properties of chitosan film for quail eggs preservation,” *Int J Biol Macromol*, vol. 141, pp. 876–884, Dec. 2019, doi: 10.1016/J.IJBIOMAC.2019.08.045.
- [187] K. Yang *et al.*, “Effect of syringic acid incorporation on the physical, mechanical, structural and antibacterial properties of chitosan film for quail eggs preservation,” *Int J Biol Macromol*, vol. 141, pp. 876–884, Dec. 2019, doi: 10.1016/J.IJBIOMAC.2019.08.045.
- [188] R. Laureanda Matteo Pierno Lucia Villanova Correlatore Giampaolo Mistura Daniele Filippi, “Plasticità direzionale indotta da canali microfluidici strutturati,” 2018.
- [189] V. Therissa Mangam, D. Narla, R. Kumar Konda, and P. N. Kumar Sarella, “Beyond the Spectrum: Exploring Unconventional Applications of Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy,” *Asian Journal of Pharmaceutical Analysis*, pp. 86–94, May 2024, doi: 10.52711/2231-5675.2024.00016.
- [190] S. Sinha, C. Jeyaseelan, G. Singh, T. Munjal, and D. Paul, “Spectroscopy—Principle, types, and applications,” *Basic Biotechniques for Bioprocess and Bioentrepreneurship*, pp. 145–164, Jan. 2023, doi: 10.1016/B978-0-12-816109-8.00008-8.
- [191] R. Saji, A. Ramani, K. Gandhi, R. Seth, and R. Sharma, “Application of FTIR spectroscopy in dairy products: A systematic review,” *Food and Humanity*, vol. 2, p. 100239, May 2024, doi: 10.1016/J.FOOHUM.2024.100239.
- [192] R. I. M. Almoselhy, “A Comprehensive Review of Characterization and Detection of Adulteration of Extra Virgin Olive Oil”, doi: 10.21694/2378-9018.20003.
- [193] “376\377\000F\000T\000I\000R”.
- [194] “MICROSCOPIA ELETTRONICA A SCANSIONE – SEM.” Accessed: Oct. 01, 2024. [Online]. Available: <https://limeacademy.uniroma3.it/blog/2019/03/03/microscopia-elettronica-a-scansione-sem/>
- [195] A. Iulianelli, F. Russo, F. Galiano, G. Desiderio, A. Basile, and A. Figoli, “PLA Easy Fil – White-based membranes for CO<sub>2</sub> separation,” *Greenhouse Gases: Science and Technology*, vol. 9, no. 2, pp. 360–369, Apr. 2019, doi: 10.1002/GHG.1853.
- [196] “Prove di forza! Utilizziamo il Dinamometro - ARW Misure.” Accessed: Oct. 01, 2024. [Online]. Available: <https://arwmisure.it/corporate/prove-forza-utilizziamo-dinamometro/>
- [197] “La conservazione degli alimenti in atmosfera protettiva | Food Hub.” Accessed: Oct. 10, 2024. [Online]. Available: <https://www.food-hub.it/media/2019/07/19/la-conservazione-degli-alimenti-in-atmosfera-protettiva/>
- [198] “Il ruolo del packaging nella shelf-life degli alimenti.” Accessed: Oct. 10, 2024. [Online]. Available: <https://www.macchinealimentari.it/2023/12/15/ruolo-packaging-shelf-life-alimenti/>
- [199] B. Jannat *et al.*, “Anti-biofilm activity of essential oils in fruit and vegetable: A systematic review,” *Food Control*, vol. 152, p. 109875, Oct. 2023, doi: 10.1016/J.FOODCONT.2023.109875.

- [200] O. Mileti, D. Mammolenti, N. Baldino, F. R. Lupi, and D. Gabriele, “Starch films loaded with tannin: the study of rheological and physical properties,” *Int J Biol Macromol*, vol. 254, p. 127973, Jan. 2024, doi: 10.1016/J.IJBIOMAC.2023.127973.
- [201] C. Tong, Z. Ma, H. Chen, and H. Gao, “Toward an understanding of potato starch structure, function, biosynthesis, and applications,” *Food Front*, vol. 4, no. 3, pp. 980–1000, Sep. 2023, doi: 10.1002/FFT2.223.
- [202] M. George, K. R. Aroom, H. G. Hawes, B. S. Gill, and J. Love, “3D Printed Surgical Instruments: The Design and Fabrication Process,” *World J Surg*, vol. 41, no. 1, pp. 314–319, Jan. 2017, doi: 10.1007/S00268-016-3814-5/FIGURES/4.
- [203] “Dreamer NX User Guide | www.FlashForge.com 2 FlashForge Dreamer NX 3D Printer User Guide Dreamer NX User Guide | www”, Accessed: Oct. 22, 2024. [Online]. Available: <http://www.flashforge.com>