

Capitolo 9

Materiali e imballaggi prodotti a partire da biopolimeri

La progettazione e la realizzazione di imballaggi per alimenti non possono prescindere dalla logica dello sviluppo sostenibile, che – seppure non esclusivamente basata sul ruolo dei materiali e sulla loro eco-compatibilità – deve considerare il destino dell’imballaggio al termine del suo ciclo di vita. Negli ultimi anni diverse problematiche, quali il costo del petrolio e la sua disponibilità limitata, il volume dei rifiuti da imballaggio e le difficoltà legate allo smaltimento, hanno rappresentato le forze motrici per l’individuazione di soluzioni concrete, in grado di fornire un contributo alla sostenibilità ambientale. Tra queste, l’impiego di biopolimeri come base di partenza per la realizzazione di materiali e imballaggi rappresenta una delle sfide più innovative e competitive.

L’interesse verso tali materiali è molto cresciuto negli ultimi tempi e tenderà ulteriormente ad aumentare, come si può osservare nella figura 9.1, che riporta la produzione mondiale

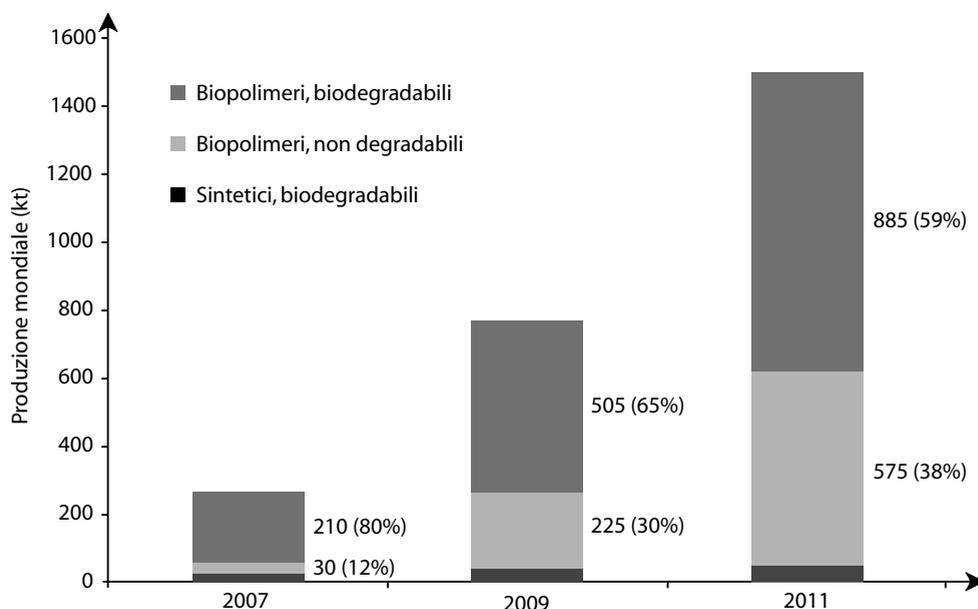


Figura 9.1 Produzione mondiale di materiali biopolimerici. (Da European Bioplastics Association)

di materiali biopolimerici e la previsione di crescita per il 2011. È inoltre interessante osservare che secondo la European Bioplastics Association la crescita sarà maggiore per i biopolimeri non degradabili rispetto a quelli biodegradabili. Tali previsioni sono da ricondurre a due principali fattori:

- la prevista ottimizzazione delle caratteristiche dei biopolimeri per specifiche applicazioni e al conseguente loro sviluppo;
- la messa a punto di tecniche di riciclo che consentano un prolungamento della vita utile dei biopolimeri, rispetto al compostaggio.

Sebbene le prospettive di sviluppo di questa categoria di materiali siano ottimistiche, un loro impiego diffuso nel settore del food packaging sarà possibile solo se le prestazioni funzionali saranno tali da competere con quelle degli attuali materiali, non solo in termini di economicità, ma anche di adeguatezza nella protezione degli alimenti più sensibili per le applicazioni di food packaging.

9.1 Origine e definizione di biopolimero

I biopolimeri appartengono alla categoria dei cosiddetti *bio-based materials*, ossia materiali organici nei quali il carbonio deriva esclusivamente da risorse biologiche rinnovabili. Più specificamente, per biopolimero si intende un materiale polimerico estratto direttamente o prodotto indirettamente da biomassa. Tali materiali non sono necessariamente commestibili, né obbligatoriamente del tutto biodegradabili secondo le definizioni ufficiali, ma il loro principale vantaggio consiste nella facilità con cui possono essere eliminati (compostabili) e nel basso impatto ambientale legato al non depauperamento di risorse energetiche non rinnovabili.

Si è soliti associare ai biopolimeri i concetti di biodegradabilità e di compostabilità. Spesso la solubilità in acqua è erroneamente considerata sinonimo di biodegradabilità e la biodegradabilità sinonimo di compostabilità. La differenza tra tali concetti (introdotti nel paragrafo 2.2.4.1 e approfonditi nel paragrafo 9.2.3) è sinteticamente riportata di seguito.

Biodegradabilità È la decomposizione di una sostanza organica per azione di microrganismi ed enzimi presenti in natura. Si parla di biodegradazione completa o mineralizzazione quando la sostanza organica è degradata fino a CO₂, H₂O, sali minerali e altri prodotti a basso peso molecolare. L'arco temporale della biodegradazione è connesso a molteplici fattori – quali temperatura, umidità, ossigenazione e concentrazione di microrganismi ed enzimi – ed è, di conseguenza, difficilmente quantificabile. Un imballaggio risulta biodegradabile se viene coinvolto in questo processo ovunque esso capiti, ovunque si trovi e se non ha bisogno di nessuna azione “artificiale” per l'induzione all'avvio dello stesso. In altre parole, la biodegradabilità implica strettamente il concetto di naturalezza nei tempi, nella spontaneità, nello svolgimento e nello sviluppo del processo.

Compostabilità È la possibilità di controllare artificialmente i parametri che influenzano la biodegradabilità, al fine di aumentarne la velocità in regime di condizioni controllate in apposite strutture destinate a tale funzione. I requisiti richiesti dalla normativa vigente in materia di compostabilità (descritti al paragrafo 9.2.3) consentono, di fatto, di discriminare tra materiali biodegradabili e compostabili. Si può comprendere per quale ragione un materiale biodegradabile può, di fatto, non degradarsi completamente in un tempo breve. È inoltre im-

portante sottolineare che, mentre alcuni biopolimeri possono essere biodegradabili, non tutti i materiali biodegradabili derivano da sostanze naturali.

A seconda dell'origine, i biopolimeri sono classificati in tre principali categorie (figura 9.2).

1. Polimeri direttamente ottenuti da fonti naturali, vegetali o animali; per esempio polisaccaridi, come amido e cellulosa, o proteine, come caseina e glutine.
2. Polimeri prodotti per via sintetica a partire da monomeri bio-derivati; un esempio è il polilattato, un bio-poliestere ottenuto da acido lattico di fermentazione
3. Polimeri ottenuti da microrganismi anche geneticamente modificati; per esempio il pullulano e molti poliesteri non aromatici come i poliidrossialcanoati.

9.1.1 Biopolimeri direttamente estratti da fonti naturali

I biopolimeri più comunemente disponibili per questa prima categoria sono estratti principalmente da piante e animali. Ne sono esempio polisaccaridi come cellulosa, amido, pectine e chitine e proteine come caseina, proteine del siero, collagene e proteine della soia. Per loro natura, molti di questi polimeri sono sensibili all'umidità e talvolta cristallini, caratteristiche all'origine di problemi di performance e processabilità.

9.1.1.1 Cellulosa

Tra i biopolimeri di origine polisaccaridica, un ruolo importante spetta alla *cellulosa*: il più abbondante polimero naturale presente sulla Terra e, ovviamente, il meno costoso. La cellulosa rappresenta, ormai da secoli, la materia prima per la produzione di carta e cartone; tuttavia – a causa della natura idrofilica, dell'insolubilità e della struttura cristallina – è difficile da utilizzare come materiale per la produzione di imballaggi alimentari. A ciò si aggiunge la bassa resistenza termica, che non la rende adatta alla produzione di materiali e manufatti attraverso le tradizionali tecniche di trasformazione (estrusione, stampaggio ecc.): la sua temperatura di fusione teorica è, infatti, superiore a quella di degradazione. Tuttavia, con alcuni accorgimenti, la cellulosa può essere modellata con tecnologie diverse da quelle tradizionali (vedi par. 7.6) per ottenere imballaggi dalle forme più varie.

Le tecnologie per trasformare la cellulosa e renderla utilizzabile come materia prima per imballaggi flessibili alimentari diversi dalla carta sono note da circa un secolo; la conversione in Cellophane (cellulosa rigenerata) è quella che ha avuto maggiore successo, ma le drastiche, complesse e costose condizioni di trasformazione, basate sull'impiego di reagenti chimici concentrati (acidi e basi forti, sali ecc), non consentono a tale materiale di rientrare a pieno titolo nella categoria dei biopolimeri. Inoltre, è bene tenere presente che in fase di produzione vengono utilizzati coadiuvanti diversi, come tensioattivi, stabilizzanti ecc., fondamentali per la buona riuscita del processo e per l'ottenimento di cellulosa rigenerata con prestazioni interessanti per le applicazioni di food packaging. Trovare reagenti e coadiuvanti di processo alternativi a quelli impiegati per la rigenerazione della cellulosa non è facile, poiché le elevate forze di interazione presenti nella catena polimerica – che ne rendono unica la struttura – ne impediscono anche la dissoluzione nei comuni solventi polari.

9.1.1.2 Amido

Il biopolimero di natura polisaccaridica più promettente, appartenente a questa categoria è l'*amido*. Il costo ridotto, l'ampia disponibilità e la rinnovabilità hanno determinato un forte

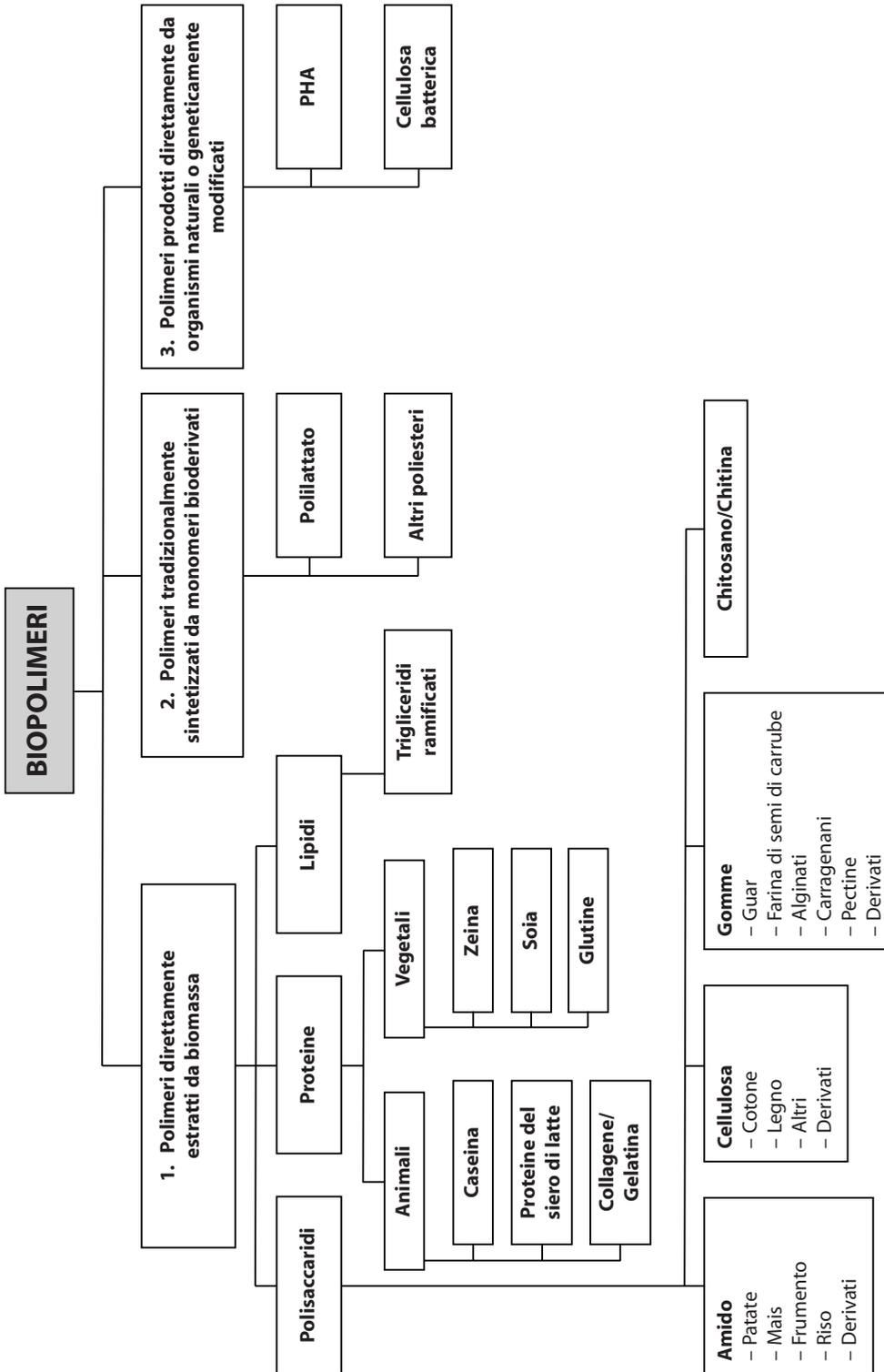


Figura 9.2 Principali tipologie di biopolimeri. (Modificato da van Tuil et al., 2000)

interesse verso la possibilità di ottenere materiali e oggetti a base amido come alternativa ai polimeri sintetici. L'amido è biodegradabile in condizioni ambientali anche molto diverse e, teoricamente, consente di produrre oggetti totalmente biodegradabili.

Le fonti più importanti di amido sono: mais, frumento, patata, tapioca e riso. Qualunque sia il vegetale da cui origina, l'amido risulta sempre costituito da una miscela di amilosio (polimero lineare del glucosio) e di amilopectina (polimero ramificato del glucosio), le cui proporzioni relative possono influenzare fortemente le condizioni di trasformazione e il prodotto finale. L'amido, in natura, è cristallino e si presenta in forma di granuli dell'ordine di 15-100 micron di diametro; le corte e ramificate catene dell'amilopectina sono, infatti, in grado di formare strutture elicoidali che cristallizzano, ossia si dispongono nello spazio in modo molto ordinato. I granuli di amido sono caratterizzati da elevata idrofilicità e da associazioni intermolecolari molto forti, dovute all'elevato numero di legami idrogeno che si formano tra i gruppi idrossilici della superficie del granulo. Il punto di fusione dell'amido nativo è molto più alto della sua temperatura di decomposizione termica; pertanto, la scarsa stabilità termica dell'amido nativo e le sue modeste proprietà meccaniche rendono necessari interventi di modificazione per ottenere materiali con le caratteristiche desiderate.

La struttura cristallina dell'amido nativo può essere distrutta dall'azione della pressione, del calore, del lavoro meccanico oppure mediante l'aggiunta di molecole con funzione plasticizzante, che abbassano l'attività dell'acqua e quindi limitano la crescita microbica. I più comuni agenti plasticizzanti sono glicerolo, urea, zucchero invertito, gelatina, olio di soia e propilenglicole. In questo modo i granuli di amido cristallino possono essere trasformati in amido termoplastico, utilizzabile per la produzione di materiali e oggetti anche destinati al settore del packaging alimentare.

La destrutturazione termica dell'amido si realizza riscaldandolo in un mezzo acquoso fino a temperature superiori a quella di transizione vetrosa (T_g) e di fusione (T_m). Il granulo si rigonfia, assorbendo acqua, e perde il suo stato cristallino; tale fenomeno, noto come gelatinizzazione, è una transizione da uno stato ordinato a uno disordinato. Il riscaldamento e la progressiva idratazione del granulo indeboliscono la struttura dell'amido, provocandone la rottura e trasformando il mezzo acquoso in soluzione, con una conseguente riduzione di viscosità. Durante il raffreddamento e il successivo riposo della soluzione, le molecole di amilosio adiacenti presentano una forte tendenza ad associarsi attraverso la formazione di legami idrogeno. Il fenomeno, conosciuto come retrogradazione, si manifesta con la formazione di un precipitato o di un gel, a seconda delle condizioni di raffreddamento. La retrogradazione (detta anche ricristallizzazione) ha luogo facilmente anche quando l'amido gelatinizzato è conservato in presenza di alti valori di umidità relativa o di elevate concentrazioni di plasticizzante. Proprio per queste proprietà, l'amido è adatto alla formazione di film e di coating che trovano applicazione nel settore del packaging alimentare; si presta anche alla tecnica dell'estrusione, durante la quale – per l'azione termica e meccanica – viene convertito in amido termoplastico. Da solo, tuttavia, questo polimero non forma materiali con sufficienti proprietà meccaniche ed è necessario modificarlo profondamente aggiungendo sostanze plasticizzanti.

È stato dimostrato che la conformazione nativa dell'amido può essere destrutturata anche mediante additivazione di sostanze di sintesi. L'aggiunta di alcol polivinilico o di policaprolattone, come pure la copolimerizzazione con acrilonitrile e metacrilato, conducono alla produzione di materiali comunque completamente biodegradabili in fase di compostaggio.

Miscele di amido, glicerolo e pectine ottenute da agrumi hanno portato alla produzione di pellicole flessibili e resistenti, stabili fino a 180 °C, le cui buone caratteristiche meccaniche possono essere spiegate dalle interazioni tra amilosio e pectine e tra pectine e glicerolo.

9.1.1.3 Altri polisaccaridi

Le *pectine* sono polimeri dell'acido galatturonico che possono essere parzialmente esterificati con alcol metilico. I polisaccaridi solubili in acqua, come le pectine, tendono a formare film che possono essere impiegati nella realizzazione di sottili strati commestibili (*edible coating*) applicabili sulla superficie di un alimento o tra strati diversi dello stesso prodotto. Attualmente, il principale ruolo che rivestono i film a base di pectina è quello di proteggere l'alimento e consentire, ove richiesto, la modulazione dei fenomeni respiratori (soprattutto nel caso di vegetali freschi), il rilascio di sostanze con azione specifica (per esempio antiossidanti e antimicrobici) oppure il rallentamento di fenomeni di diffusione di acqua tra componenti dello stesso alimento preservando le caratteristiche di consistenza delle diverse fasi a contatto. Sebbene si tratti di biomateriali a contatto diretto con gli alimenti, i film a base di pectina attualmente non trovano nel settore del food packaging applicazioni che le rendano simili ai polimeri tradizionali.

Il *chitosano* è una macromolecola naturale che si ottiene per parziale deacetilazione della chitina, una sostanza polisaccaridica contenuta nell'esoscheletro di numerosi invertebrati. Chimicamente si tratta di un copolimero delle unità (1-4)-2-ammino-2-deossi-beta-D-glucopiranosio e di (1-4)-2-acetammide-2-deossi-beta-D-glucopiranosio. Il chitosano si presenta con una conformazione a doppia elica stabilizzata da legami idrogeno intramolecolari. (per la struttura, vedi cap. 2).

In generale il chitosano è utilizzato per diverse applicazioni: come flocculante e chiarificante, nella produzione di membrane gas-selettive, come antimicrobico ecc. L'interesse per il chitosano nell'ambito dei biopolimeri nasce dalla sua capacità di formare film e, in generale, materiali con barriera ai gas molto bassa; è inoltre largamente utilizzato per produrre rivestimenti per altri bio-materiali al fine di compensarne le proprietà di barriera ai gas. Tuttavia, come gli altri biopolimeri di origine polisaccaridica, è sensibile all'umidità.

Le proprietà cationiche del chitosano offrono buone e interessanti opportunità di interazione elettrica con numerosi composti, che possono essere utilmente incorporati nella matrice al fine di conferire al materiale specifiche caratteristiche; la presenza di cariche può infatti essere utilizzata per incorporare e/o rilasciare sostanze attive in modo controllato.

Come già accennato, il chitosano presenta proprietà antimicrobiche probabilmente da ascrivere alla sua carica positiva, che si oppone a quella negativa delle membrane cellulari; numerose sperimentazioni ne hanno infatti dimostrato l'efficacia nel rallentare la proliferazione microbica in diversi alimenti, con conseguente prolungamento della shelf life di questi ultimi. Un'altra interessante proprietà del chitosano è la capacità di assorbire ioni metallici e quindi di rallentare i fenomeni di ossidazione dei prodotti alimentari confezionati.

9.1.1.4 Proteine

Le *proteine* sono copolimeri random di amminoacidi; per la loro natura chimica e le molteplici strutture tridimensionali che possono assumere, si prestano molto bene a modificazioni chimiche che ne consentono l'impiego come materiali strutturali. Quelle di maggiore interesse per il food packaging possono essere di origine sia vegetale (per esempio, glutine, proteine della soia e della patata) sia animale (caseine, collagene, gelatina e cheratina). Tali proteine, infatti, si prestano a essere filmate; a oggi, le maggiori applicazioni in campo alimentare sono da ricercarsi nell'impiego quali materiali commestibili (*edible film*).

In termini molto generali, i film a base di proteine naturali presentano discrete caratteristiche meccaniche e buona resistenza alla trasmissione di ossigeno e anidride carbonica, ma

elevata permeabilità e sensibilità al vapor d'acqua. Per ovviare a questo inconveniente, i film proteici possono essere laminati con altri materiali oppure miscelati con biopolimeri caratterizzati da maggiore resistenza all'umidità. Ulteriori soluzioni per ottenere specifiche proprietà possono essere trovate nella modificazione chimica ed enzimatica dei gruppi funzionali delle proteine stesse.

Oltre agli impieghi come film, le proteine trovano applicazione anche in formulazioni che comprendono biopolimeri di natura polisaccaridica. L'irrigidimento del reticolo di queste matrici – ottenuto tramite incorporazione di proteine atte alla formazione di network strutturali, caratterizzati da maggiore rigidità e minore permeabilità – può, infatti, rappresentare una soluzione semplice e perfettamente biocompatibile per modulare le proprietà del prodotto. In generale, i materiali di natura proteica offrono ampie prospettive di utilizzo come biopolimeri nel settore del packaging; tuttavia, nonostante questa potenzialità, le concrete possibilità di ottenere materiali di packaging da proteine sono attualmente minori di quelle offerte dai biopolimeri di natura polisaccaridica, principalmente a causa del loro costo ancora troppo elevato.

Tra le proteine di maggiore interesse quali biopolimeri vi sono le *caseine*, proteine derivate dal latte. La lavorazione delle caseine addizionate con opportuni plasticizzanti, a temperature intorno a 80-100 °C, consente di ottenere materiali con proprietà meccaniche variabili da rigide e fragili a elastiche e flessibili. Le caseine si prestano anche alla lavorazione di film a bolla e di film estensibili, che sono però spesso opachi. Le caseine non si dissolvono direttamente in acqua, ma in 24 ore tendono ad assorbirne il 50% in peso. Per le sue eccellenti proprietà adesive la caseina è a oggi utilizzata come colla per etichette.

Si presta alla produzione di biopolimeri anche il *glutine*, un complesso alimentare costituito essenzialmente dalle principali proteine di riserva (80-90%) delle cariossidi di alcuni cereali: gliadine e glutenine.

Il glutine si forma impastando con acqua la farina di alcuni cereali: nelle macromolecole proteiche la presenza di acqua provoca, inevitabilmente, una nuova disposizione tridimensionale, nella quale le zone idrofiliche vengono esposte all'esterno verso il solvente, mentre quelle idrofobiche vengono nascoste e protette verso l'interno. Questa particolare situazione favorisce l'interazione tra le singole catene proteiche. I trattamenti meccanici del glutine portano alla formazione di ponti disolfuro tra i residui dell'amminoacido cisteina, che è relativamente abbondante nel glutine; l'impasto che si ottiene si presenta come un reticolo viscoelastico, capace di coniugare coesione ed elasticità. Essendo un co-prodotto dell'industria dell'amido di frumento, il glutine è disponibile in grandi quantità e a costi relativamente bassi; tali aspetti, uniti alle sue caratteristiche intrinseche, ne fanno un candidato ideale per la conversione in materiali bio-based.

La processabilità del glutine, strettamente correlata alle sue proprietà termo-meccaniche, è però difficoltosa e richiede la riduzione con opportuni agenti dei ponti disolfuro. In presenza di tali agenti, le temperature di lavorazione del glutine sono comprese tra 70 e 100 °C. I materiali a base di glutine presentano valori di brillantezza (*gloss*) molto elevati, simili a quelli del polipropilene. Inoltre il glutine ha buona resistenza all'acqua, poiché non si dissolve in essa, ma ha tendenza ad assorbirla se vi è immerso.

La *zeina* comprende un gruppo di proteine solubili in alcol (prolammine) presenti nell'endosperma delle cariossidi di mais. La zeina commerciale è un sottoprodotto dell'industria di macinazione del mais; è da tempo utilizzata per il rivestimento di formulazioni alimentari e farmaceutiche. Nel settore del packaging alimentare la capacità filmogena di tale proteina è ben conosciuta: infatti si realizzano film con tecniche di casting ed estrusione; poiché i film ottenuti sono generalmente fragili, è necessario utilizzare agenti plasticizzanti.

9.1.2 Biopolimeri prodotti per sintesi chimica a partire da monomeri naturali

I biopolimeri che appartengono a questa categoria sono ancora poco numerosi; quello con le applicazioni commerciali più numerose e con le maggiori prospettive di sviluppo è, probabilmente, il PLA (polilattato). I biopolimeri di questa classe non sono ottenuti come tali da fonti naturali; la loro produzione richiede, infatti, l'intervento delle biotecnologie, o più semplicemente della natura, sulle sostanze di partenza. Nel caso del PLA, per esempio, il monomero è l'acido lattico prodotto per fermentazione di substrati ricchi di carboidrati, di origine sia vegetale (melasse, amido di mais, succhi vegetali ecc.) sia animale (come il siero di caseificazione). Essendo una molecola chirale, esistono due enantiomeri di acido lattico: L- e D-acido lattico; come conseguenza, i polimeri derivanti dall'esterificazione delle due forme (PLLA e PDLA) hanno caratteristiche ottiche diverse, pur essendo entrambi semicristallini; la miscela delle due forme (PDLLA), di riscontro più frequente, si presenta invece come un polimero più o meno amorfo o cristallino, che può essere usato a contatto con gli alimenti in quanto generalmente riconosciuto come sicuro (GRAS, *generally recognized as safe*).

I polimeri derivati dall'acido lattico possono essere sintetizzati tramite polimerizzazione per condensazione diretta dell'acido lattico (ottenendo i cosiddetti *poly-lactic acid*) oppure mediante polimerizzazione con apertura dell'anello attraverso il prodotto intermedio lattide (e in questo caso sono detti *poly(lactide)*).

Nella polimerizzazione per condensazione si ha l'eliminazione di acqua con l'uso di un solvente sotto vuoto spinto e a elevata temperatura (figura 9.3). Il polimero finale può essere composto da uno solo dei due stereoisomeri (D- o L-acido lattico), da una combinazione di entrambi in diversi rapporti oppure da una combinazione di acido lattico e altri idrossiacidi. L'acqua che si forma per condensazione è difficile da rimuovere e ciò limita il peso molecolare del polimero finale, che si attesta intorno a valori medio-bassi. Di conseguenza con tale processo si possono ottenere solo polimeri fragili e simili al vetro, inutilizzabili proprio a causa delle scarse proprietà meccaniche. Per ovviare alle difficoltà associate all'eliminazione dei residui di acqua, si utilizzano coadiuvanti che favoriscono l'esterificazione o agenti che favoriscono l'estensione della catena.

La polimerizzazione con apertura dell'anello del lattide prevede un processo a più fasi (figura 9.4). Nella prima fase l'acqua viene rimossa in condizioni moderate (e senza impiego di solventi) per produrre un pre-polimero a basso peso molecolare. Il pre-polimero viene poi depolimerizzato con un catalizzatore per formare una miscela composta dal lattide, un dimero intermedio ciclico; la miscela viene quindi purificata mediante distillazione. Il lattide purificato viene polimerizzato mediante apertura dell'anello senza uso di solventi, ma impiegando un catalizzatore a base di stagno. Il prodotto finale è rappresentato da granuli di polilattide. Al completamento della polimerizzazione, tutti i monomeri residui vengono rimossi

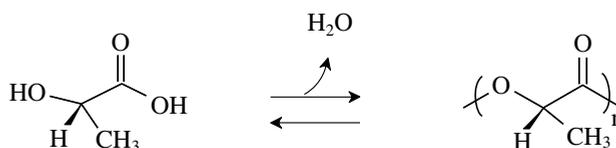


Figura 9.3 Sintesi dei polimeri derivati dall'acido lattico per condensazione diretta.

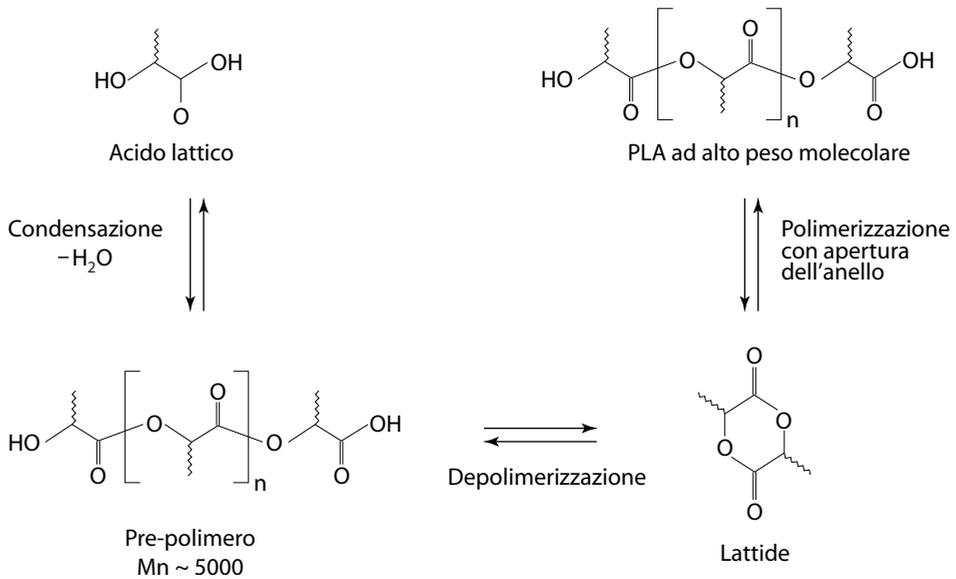


Figura 9.4 Sintesi dei polimeri derivati dall'acido lattico mediante apertura dell'anello.

applicando il vuoto e re-immessi all'inizio del processo. Controllando il grado di purezza del lattide è possibile produrre una vasta gamma di pesi molecolari.

Per essere prodotto su larga scala, l'acido polilattico deve possedere un'adeguata stabilità termica, in modo da mantenere il peso molecolare e le proprietà ed evitare la degradazione, causata soprattutto da fenomeni di idrolisi (a temperature superiori a 200 °C) e di ossidazione. In generale, le proprietà del PLA sono piuttosto interessanti per le applicazioni di packaging: la barriera ai gas è compresa tra quelle del PET e del PS, mentre quella al vapor d'acqua è molto simile a quella della PA6 ed è pertanto ritenuta insufficiente per molte applicazioni. Le caratteristiche di stabilità e degradabilità del PLA sono ben note dalle numerose applicazioni in campo medicale, che hanno preceduto quelle in campo alimentare; in ogni caso questo biopolimero non richiede necessariamente un'azione enzimatica per essere degradato, poiché la sua scissione è un fenomeno di idrolisi chimica che avviene velocemente ad alte temperature e a pH acidi.

La completa degradabilità del PLA non ne preclude comunque l'utilizzo come materiale di packaging e sono già molto numerose le applicazioni in campo alimentare, facilitate dal fatto che il PLA può essere prodotto e trasformato con gli stessi impianti utilizzati per i polimeri di sintesi e a un prezzo competitivo.

9.1.3 Biopolimeri prodotti direttamente da microrganismi

In questa categoria rientrano i poliidrossialcanoati (PHA), composti che vengono sintetizzati da alcuni microrganismi per essere utilizzati come fonte di energia e di carbonio. Alcuni PHA possono essere ottenuti anche per fermentazione; sono totalmente biodegradabili e biocompatibili, ma le loro proprietà dipendono dalla composizione in monomeri, che a sua volta dipende dalla natura della fonte di carbonio utilizzata per la sintesi.

Il processo per la produzione di PHA tramite fermentazione batterica consiste in genere di tre fasi principali: fermentazione, isolamento e purificazione, miscelazione e trasformazione in granuli.

La fermentazione totale richiede di norma 38-48 ore. Per isolare e purificare il PHA, le cellule vengono concentrate, asciugate e sottoposte a estrazione con solvente a caldo. I residui delle cellule vengono rimossi dal solvente, contenente il PHA disciolto, mediante separazione solido-liquido. Il PHA viene quindi fatto precipitare e recuperato attraverso il processo di separazione solido-liquido. Dopo un lavaggio con solvente, per migliorare la qualità, il PHA viene asciugato sotto vuoto a temperature abbastanza elevate. I solventi utilizzati nella fase di isolamento e purificazione vengono distillati e riciclati. A seconda delle applicazioni, il polimero viene infine trasformato in granuli con o senza altri composti polimerici. I costi di produzione sono ancora elevati e ciò ostacola una più ampia diffusione. Tra i PHA, il poliidrossibutirrato (PHB) è il più comune (figura 9.5).

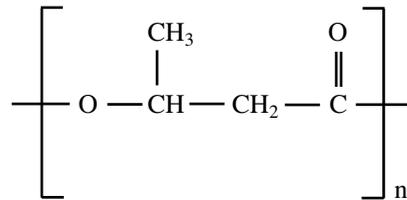


Figura 9.5 Struttura del poliidrossibutirrato (PHB).

I microrganismi coinvolti nella produzione di PHB sono diversi e appartengono ai generi *Alcaligenes*, *Azobacter*, *Bacillus* e *Pseudomonas*. *Alcaligenes eutrophus* (ora *Ralstonia metallidurans*) è il più largamente utilizzato per la sua capacità di accumulare elevate quantità di poliestere (fino all'80% del peso secco). Sebbene i materiali per il packaging a base di PHB siano di grande interesse per le aziende trasformatrici, a oggi sono disponibili solo poche informazioni circa il loro impiego nel settore alimentare.

Tra i polimeri prodotti direttamente da microrganismi naturali si trova anche una miscela di poliesteri, costituita da poliidrossibutirrato e poliidrossivalerato (PHBV) – perfettamente biodegradabile nel suolo e con buone caratteristiche di barriera all'umidità e ai gas – che alcuni microrganismi, come *Alcaligenes eutrophus*, accumulano come sostanza di riserva nelle loro cellule. Un limite di questa famiglia di poliesteri è la tendenza a divenire fragili con l'invecchiamento, tendenza contrastata con l'inserimento di altri comonomeri o con trattamenti termici.

Un altro biopolimero di natura polisaccaridica è il pullulano, che viene estratto dalle cellule di *Aureobasidium pullulans*, *Tremella mesenterica* e *Cyttaria hariatii* e presenta caratteristiche potenzialmente assai utili. Il pullulano ha natura termoplastica (e per tale ragione può essere trasformato con attrezzature convenzionali), presenta elevata resistenza ai grassi, buona barriera ai gas ed è completamente biodegradabile. Chimicamente si tratta di un polimero di maltotrioso e viene solitamente utilizzato in associazione a sorbitolo e acidi grassi esterificati con saccarosio per realizzare rivestimenti edibili, in particolare di frutti. Per la realizzazione di coating biodegradabili vengono anche utilizzati due glucani (α e β glucano), che si ottengono da un polisaccaride simile al pullulano, estratto dal lichene *Teloschistes flavicans*.

9.2 Proprietà dei materiali prodotti a partire da biopolimeri

Affinché i materiali bio-based possano essere utilmente impiegati nel settore del food packaging, devono possedere requisiti funzionali idonei alla protezione richiesta dall'alimento in tutte le sue fasi di vita, nonché costi di produzione contenuti entro range accettabili e competitivi con le materie plastiche di origine sintetica. In questo paragrafo sono descritte le proprietà di barriera ai gas e ai vapori e le proprietà meccaniche dei più comuni biopolimeri, insieme ad alcune tecnologie e soluzioni adottate per migliorarle, rendendole più performanti alle esigenze del prodotto confezionato.

9.2.1 Permeabilità ai gas

Le proprietà di trasporto della maggior parte dei polimeri plastici di natura sintetica sono note da tempo; altrettanto note sono le modalità per misurarle, per cui è facile adattare questi materiali di confezionamento alle esigenze dell'alimento. Meno immediato, invece, è l'utilizzo dei sistemi a basso impatto ambientale, per le scarse prestazioni di barriera e per le maggiori difficoltà che si riscontrano nella determinazione di tali proprietà. Un aspetto importante è che tutte le proprietà di trasporto dei film polimerici di natura idrofilica dipendono dall'attività dell'acqua a monte e a valle del film, come peraltro avviene anche per polimeri sintetici quali PVOH, EVOH e PA. Su queste matrici polimeriche, infatti, non è possibile determinare le proprietà di trasporto ai gas o ai vapori semplicemente valutando il coefficiente di permeabilità del sistema polimero-permeante, poiché le molecole d'acqua aumentano la mobilità macromolecolare della matrice. Questa caratteristica provoca una dipendenza dalla concentrazione di acqua locale sia del coefficiente di solubilità sia di quello di diffusione, e di conseguenza del coefficiente di permeabilità. La determinazione della permeabilità di tali polimeri idrofili richiede, pertanto, uno studio più approfondito, per poter correlare le proprietà di trasporto alle condizioni di umidità in cui viene a trovarsi il film.

La letteratura fornisce alcuni dati relativi alle proprietà di barriera ai gas e ai vapori dei materiali bio-based; tuttavia il confronto tra tali dati non è sempre immediato e spesso neppure possibile, poiché ottenuti da prove condotte in condizioni non comparabili e, soprattutto, su campioni molto diversi tra loro (materiali estrusi, stampati, prodotti a mano eccetera).

9.2.1.1 Permeabilità a O₂ e CO₂

Per quanto riguarda le proprietà di barriera all'ossigeno, i materiali biopolimerici presentano valori diversi ma compresi negli intervalli tipici dei materiali plastici derivati dal petrolio, come si può osservare dalla figura 9.6, nella quale sono riportati i valori di *KP* di diversi materiali. È ovvio che modifiche nelle formulazioni, come pure le tecniche impiegate per la produzione di film e oggetti a partire da biopolimeri, possono indurre modificazioni sostanziali nei valori di permeabilità. Come accade per i polimeri sintetici derivati dal petrolio, numerosi fattori influenzano le proprietà di barriera dei biopolimeri; tali fattori includono la struttura chimica del film, i metodi per la produzione del biopolimero, le condizioni di processo e di lavorazione, il volume libero, la cristallinità, la polarità e la tatticità.

Un approccio convenzionalmente utilizzato per incrementare la barriera ai gas consiste nella laminazione di più materiali (vedi cap. 10): uno dei laminati più diffusi è costituito da uno strato di cartoncino combinato con alluminio e polietilene a bassa densità; in questo modo si ottiene un imballaggio multistrato le cui proprietà finali dipendono dal contributo offerto da ogni singolo strato. Tale approccio potrebbe essere impiegato con successo anche

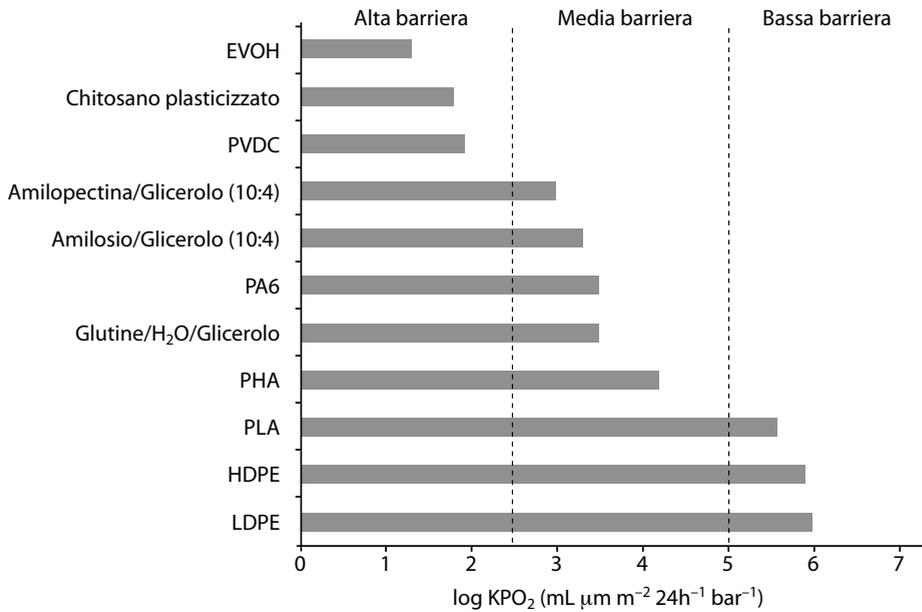


Figura 9.6 Permeabilità all'ossigeno di biopolimeri e di polimeri sintetici (a 23 °C e 50% ΔUR). (Da van Tuil et al., 2000)

nell'ambito dei biopolimeri, per esempio abbinando un film ricavato da proteine o amido con un film di PLA o PHA. Ulteriori sviluppi interessanti per ottenere materiali con le caratteristiche di barriera desiderate potrebbero derivare dai trattamenti superficiali, come la deposizione al plasma (vedi cap. 10) di rivestimenti protettivi, o dall'impiego delle nanotecnologie per inserire nella matrice biopolimerica particelle di dimensioni nanometriche in grado di aumentare la tortuosità del cammino che le molecole di gas devono compiere per attraversare il materiale.

La barriera all'ossigeno offerta da film a base di polisaccaridi idrofilici (per esempio, amido e chitosano) è ritenuta interessante – perché paragonabile a quella offerta da materiali sintetici a media barriera – quando il materiale è mantenuto in condizioni anidre. La presenza di plasticizzanti e un elevato contenuto di umidità, tuttavia, possono causare una diminuzione della cristallinità dei film e un conseguente aumento della permeabilità ai gas. Anche film anidri ottenuti da proteine come il glutine presentano valori di permeabilità all'ossigeno tali da poter essere considerati barriere medio-alte; tuttavia, un aumento dell'umidità relativa fa crescere esponenzialmente la permeabilità di questi film sia all'O₂ sia, in misura maggiore, alla CO₂. La perdita delle proprietà di barriera ad alti valori di umidità relativa è attribuita alla modificazione del network che governa la struttura del glutine, nonché alla maggiore mobilità delle molecole polimeriche. La permeabilità alla CO₂ di film di glutine è generalmente superiore a quella all'O₂; tale comportamento non è da attribuire esclusivamente alla diversa solubilità in acqua di questi gas (la CO₂, infatti, è più solubile in acqua dell'O₂), ma anche alle specifiche interazioni tra la CO₂ e la matrice proteica plasticizzata.

In altre parole, l'umidità relativa del sistema influenza la selettività, ossia il rapporto tra la permeabilità alla CO₂ e quella all'O₂. Questo comportamento si osserva anche per varia-

zioni della temperatura, soprattutto quando l'umidità relativa è elevata. In queste condizioni, infatti, la permeabilità alla CO₂ è maggiormente influenzata dalla temperatura rispetto a quanto avviene per l'O₂. Ciò può essere spiegato con il fatto che un aumento della permeabilità all'O₂ (in seguito, appunto, a un aumento di temperatura) è controbilanciato da una minore solubilità dello stesso gas, mentre l'incremento nella diffusione di CO₂ è più importante rispetto alla diminuzione della sua solubilità.

È bene ricordare che la selettività dei principali polimeri sintetici si aggira intorno a valori compresi tra 3 e 7 e che tale rapporto si mantiene costante alle diverse condizioni di umidità relativa e di temperatura, divenendo spesso un ostacolo per la conservazione di prodotti vegetali dotati di metabolismo respiratorio, per i quali il materiale ideale dovrebbe avere valori di selettività vicini a 1. La capacità di film a base di glutine (ma anche di PLA e di amido) di modificare le proprietà di trasporto dei gas in funzione dell'umidità relativa e della temperatura (coprendo intervalli di selettività tra 1 e 7 e, in alcuni casi, tra 1 e 12) potrebbe dunque essere utilmente sfruttata per il confezionamento di alimenti vegetali in atmosfera protettiva.

9.2.1.2 Permeabilità al vapore acqueo

La maggior parte dei materiali bio-based ha un'elevata sensibilità all'acqua, sia liquida sia allo stato di vapore, e ciò rappresenta uno dei principali ostacoli alla loro applicabilità nel settore del food packaging. Dalla figura 9.7 risulta però evidente che è possibile produrre biopolimeri con velocità di trasmissione al vapore acqueo (WVTR) confrontabili con quelle dei polimeri sintetici, sebbene pochi materiali presentino caratteristiche di barriera elevata.

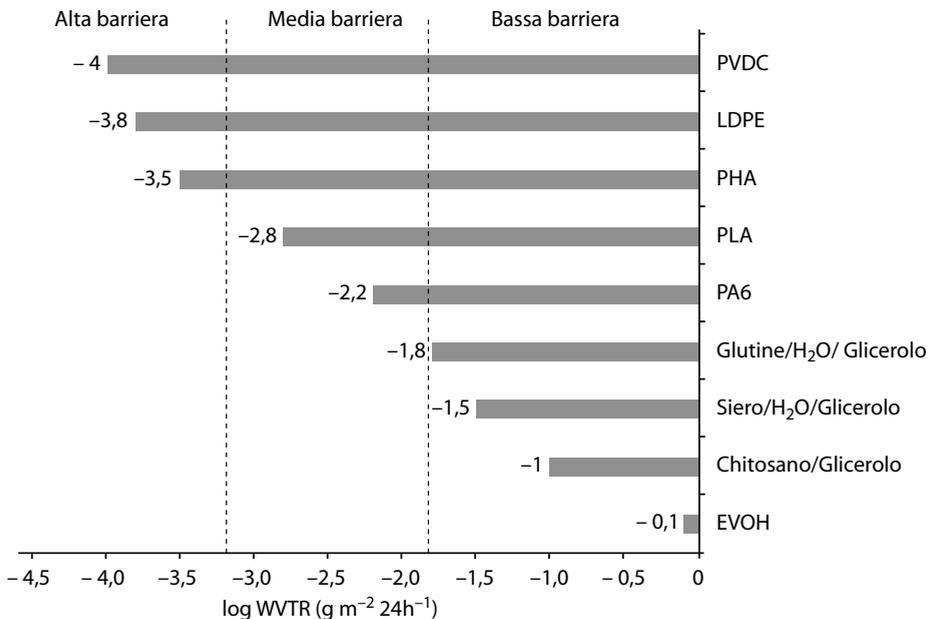


Figura 9.7 Permeabilità al vapore acqueo di biopolimeri e di polimeri sintetici (a 23 °C e 50% ΔUR). (Da van Tuil et al., 2000)

Come si è detto, le molecole d'acqua possono interagire con i gruppi idrossilici delle molecole che costituiscono i biopolimeri, causando la plasticizzazione della struttura e un conseguente aumento di WVTR.

Recentemente, per incrementare le proprietà di barriera all'acqua e/o al vapore acqueo, sono state proposte soluzioni di laminazione o laccatura con materie idrofobiche. È stata infatti dimostrata la possibilità di laminare un film a base di proteine e polisaccaridi con una miscela di componenti idrofobici (lipidi e cere). I materiali così laminati permettono di combinare i vantaggi legati ai diversi componenti: le sostanze lipidiche sono in grado di creare buone barriere all'umidità, mentre gli idrocolloidi – oltre a ridurre il trasferimento dell'ossigeno e dell'anidride carbonica – hanno la capacità di creare un network continuo da cui dipendono anche le proprietà meccaniche del rivestimento.

9.2.1.3 Permeabilità agli aromi

Le proprietà di barriera agli aromi sono importanti specie per i prodotti con particolare tendenza all'assorbimento di sostanze volatili estranee. Allo stesso modo, valori di permeabilità molto elevati possono portare alla perdita di aromi caratteristici del prodotto. A oggi, vi sono scarse informazioni relativamente alla permeabilità agli aromi dei biopolimeri. Alcuni lavori hanno dimostrato che il PLA mostra una buona barriera all'etil acetato e al D-limone; è verosimile, quindi, che abbia in generale buone caratteristiche di barriera agli aromi.

9.2.2 Proprietà termiche e meccaniche

La conoscenza delle proprietà termiche e meccaniche dei biopolimeri è fondamentale per ottimizzare le tecniche di trasformazione in materiali e oggetti destinati al food packaging.

La tabella 9.1 riporta i valori delle principali proprietà termiche e meccaniche di alcuni biopolimeri. Tra questi, il PHB possiede buone proprietà termiche (punto di fusione 180 °C) e può quindi essere processato come i classici materiali termoplastici. Il PHB può inoltre essere impiegato per applicazioni a temperature sia basse sia elevate, dal momento che i manufatti mantengono la loro forma in un intervallo compreso tra -30 e +120 °C; pertanto i manufatti in PHB possono essere sterilizzati in autoclave. Tuttavia questo biopolimero è piuttosto rigido e fragile e questo ne limita le applicazioni.

Le caratteristiche meccaniche dei biopolimeri a base di amido sono, in generale, inferiori rispetto a quelle dei polimeri da fonte petrolchimica. Questi prodotti costituiscono una gamma assai varia, da materiali flessibili e tenaci a materiali rigidi, e non presentano signi-

Tabella 9.1 Proprietà termiche e meccaniche di alcuni biopolimeri*

Materiale	T di transizione vetrosa (°C)	T di fusione (°C)	Modulo di Young (GPa)	Sforzo tensile (MPa)	Allungamento alla rottura (%)
Amido	200	110-115	0,1-0,4	24-30	200-1.000
PLA	40-70	130-180	3,5	48-53	30-240
PHA	-40	70-170	0,7-1,8	18-24	3-25
PHB	0-4	140-180	3,5	25-45	5-8
PHBV	0-30	100-190	0,6-1,0	25-30	7-15

* Da Chiellini, 2009

ficativi segni di invecchiamento dopo un anno di stoccaggio. I polimeri da amido sono abbastanza facili da processare, ma sono sensibili alla degradazione.

Il PLA ha una temperatura di transizione vetrosa relativamente bassa (circa 60 °C), oltre la quale, in condizioni di umidità elevata, degrada rapidamente. A causa della bassa temperatura di rammollimento (intorno a 55 °C), il PLA, a differenza del PET, non è adatto a contenere alimenti liquidi o solidi caldi; la bassa temperatura di rammollimento crea, inoltre, problemi per l'immagazzinamento dei prodotti. La resistenza termica del PLA può essere migliorata accelerando la velocità di cristallizzazione con nucleanti eterogenei o attraverso l'uso di D-lattide, che funziona come germe di cristallizzazione, oppure mediante aggiunta di fibre naturali. Il PLA ha buone proprietà meccaniche, confrontabili con quelle dei materiali termoplastici standard; presenta, infatti, caratteristiche di durezza, rigidità e resistenza all'urto simili a quelli del PET e può pertanto essere impiegato per la produzione di contenitori per bevande. Per la buona resistenza alla torsione, il film orientato in PLA può essere piegato o ripiegato; tali proprietà appartengono generalmente a materiali celluloseici come la carta o il cellophane, mentre non sono tipiche dei film in materiale plastico.

Per la flessibilità e la modulabilità delle loro proprietà termiche e meccaniche, i biopolimeri sono dunque interessanti per le applicazioni nel settore del food packaging. La possibilità di impiegarli in larga scala dipenderà, oltre che da una evoluzione legata al reperimento di materie prime, anche da uno sviluppo formulativo che dovrebbe consentire di ottenere, da un lato, additivi da fonti naturali che potranno essere incorporati direttamente nei biopolimeri e, dall'altro, biomonomeri per la produzione di polimeri utilizzando impianti di trasformazione tradizionali. Solo così sarà possibile produrre biomateriali che siano una valida alternativa ai materiali sintetici

9.2.3 Biodegradabilità e compostabilità

Uno dei prerequisiti dei biopolimeri fa riferimento ai concetti di biodegradabilità e di compostabilità. Le definizioni di tali termini sono già state riportate, ma è utile ricordare che, per essere compostabile, un materiale deve soddisfare i seguenti requisiti:

- deve essere biodegradabile, ovvero convertibile metabolicamente in anidride carbonica;
- deve essere disintegrabile, ovvero frammentabile e non più visibile nel compost finale;
- non deve avere effetti negativi sul processo di compostaggio;
- non deve avere effetti negativi sul compost finale (per esempio, riducendone il valore agronomico o causando effetti tossici sul processo di crescita delle piante).

Secondo la norma europea EN 13432, un materiale è considerato “compostabile”, e pertanto riciclabile attraverso il compostaggio dei rifiuti organici, soltanto se soddisfa i requisiti di biodegradabilità (conversione in acqua, CO₂ e biomassa mediante l'azione di microrganismi), per cui si raggiunge il 90% di biodegradazione in un tempo massimo di sei mesi, e di disintegrabilità, per cui si ottiene una frammentazione e una riduzione delle dimensioni dei residui del materiale tale da determinare la perdita di visibilità nel compost finale. Questi requisiti devono essere soddisfatti, poiché un materiale biodegradabile non è necessariamente compostabile se non si disintegra durante le fasi di compostaggio, così come un materiale che si disintegra in parti microscopiche ma non biodegradabili non può essere definito compostabile.

Il tempo di compostaggio dei diversi materiali rinnovabili e non (tabella 9.2) rappresenta il lasso di tempo richiesto per raggiungere un livello accettabile di disgregazione del ma-

Tabella 9.2 Tempi di compostaggio per alcuni materiali

Materiale	Mesi*
Amido	<1
PHB	1
Proteine	1,5
PLA	0,5-1,5
PHA	1,3
Cellulosa	1,5-3,5
PA	3-6
Carta	3,5-6,0
Legno	4-6

*Si intende un livello tecnologico medio e un processo aerobio

teriale originale, che non deve più essere riconoscibile nel compost finale. Questo tempo non riflette quello necessario per una biodegradazione completa, in quanto il processo può essere completato anche durante l'utilizzo del compost. Il tempo di compostaggio è enormemente influenzato dal livello di tecnologia applicato, così come dalle dimensioni delle particelle del materiale di partenza. Il compostaggio di un materiale dipende molto dalle sue proprietà. Per esempio, il primo passaggio del compostaggio consiste quasi sempre in una idrolisi; la resa di tale fase dipende ovviamente dall'idrofilicità e dalla permeabilità al vapore acqueo del materiale.

Per alcuni imballaggi prodotti da biopolimeri la differenziazione dai rifiuti costituiti da polimeri derivati dal petrolio è un problema preliminare, per certi aspetti, a quello della compostabilità. I volumi attuali di rifiuti da imballaggio, infatti, escludono la possibilità di raccogliere separatamente i materiali e gli oggetti biopolimerici, soprattutto quelli difficilmente riconoscibili e distinguibili dalle plastiche sintetiche. In questo caso, imballaggi come bottiglie e vaschette a base di biopolimeri finirebbero nel sistema di raccolta della plastica e, per poterli avviare a impianti di compostaggio, andrebbero separati con tecniche in grado di distinguere la natura chimica (per esempio, sistemi a infrarossi).

9.3 Processi di produzione di materiali e imballaggi biopolimerici

Le numerose esperienze condotte nel settore degli imballaggi biopolimerici destinati ai prodotti alimentari hanno permesso di definire i requisiti minimi che tali materiali devono possedere. In particolare, i materiali di origine naturale devono:

- essere profondamente e attentamente modificati e formulati per garantire gli stessi standard di sicurezza e di funzionalità dei materiali sintetici oggi disponibili;
- essere realizzabili con le tecnologie in uso già consolidate e impiegabili sugli attuali sistemi di confezionamento;
- non essere eccessivamente più onerosi dei materiali sintetici.

L'aspetto che limita in misura maggiore la diffusione di molti imballaggi biopolimerici è la tecnologia di produzione, che richiede un'ampia conoscenza delle proprietà del materiale di partenza, del prodotto finito e del processo di trasformazione. Infatti, se le proprietà del

polimero nativo non sono identiche a quelle che si vorrebbero per il prodotto finito o se, per esempio, il biopolimero non è termoplastico, è necessario sottoporre la materia prima a una serie di trasformazioni per consentirne la processabilità su impianti possibilmente simili a quelli utilizzati per i materiali sintetici. Tali trasformazioni possono però rendere più difficile e oneroso il processo di produzione di materiali e imballaggi di natura biopolimerica. Inoltre, alcune specifiche proprietà (alta barriera ai gas o elevata resistenza all'acqua) possono non essere presenti nei biopolimeri di partenza e, spesso, sono assenti anche nei biopolimeri sottoposti a particolari trasformazioni. In questo caso, l'unico modo per giungere alle prestazioni desiderate è ricorrere alle tecnologie di laminazione o di coestruzione.

Per ovviare a tali inconvenienti è indispensabile investire nella ricerca e nello sviluppo, da un lato, di biomonomeri per la produzione di biopolimeri secondo tecnologie tradizionali (e quindi meno costose) e, dall'altro di additivi e agenti rinforzanti da fonte naturale che possono essere incorporati nei biopolimeri stessi per migliorarne le prestazioni.

9.3.1 Film ottenuti per estrusione e per colata da soluzione

Le tecniche utilizzate per la produzione dei film biopolimerici sono essenzialmente due: l'estrusione, che sfrutta le proprietà termoplastiche dei materiali biopolimerici quando vengono portati a temperature superiori alla loro temperatura di transizione vetrosa (T_g), e la colata da soluzione, che prevede la preparazione di una soluzione o dispersione filmogena e la strutturazione del film per successiva evaporazione del solvente. La seconda tecnica è preferita quando l'obiettivo è la ricopertura di un oggetto per colatura, immersione o nebulizzazione.

La conoscenza del comportamento reologico delle soluzioni o dispersioni filmogene è indispensabile per la progettazione e l'ottimizzazione del più idoneo sistema di ricopertura, nel caso di coating, oppure di estrusione-iniezione, nel caso di stampaggio.

La tecnologia di estrusione a testa circolare (film a bolla) è largamente utilizzata per produrre film da fonte petrolchimica ed è stata tra le prime applicate a poliesteri biodegradabili. Tra i materiali da fonti rinnovabili, il PLA si è prestato a tale tecnologia di trasformazione con risultati positivi; i film ottenuti presentano, infatti, elevate caratteristiche di trasparenza, proprietà meccaniche simili a quelle dei film di cellophane e discreta affinità per la stampa. Con tale tecnica è inoltre possibile realizzare film coestrusi, che consentono di ottenere prestazioni maggiori in termini di barriera all'acqua e all'ossigeno. In commercio esiste un film coestruso a base di amido termoplastico e PLA, poi rivestito con PHB/V, che ha trovato applicazioni nel settore dei formaggi. Il film presenta valori di permeabilità all'ossigeno simili a quelli dell'EVOH e del PA6. La processabilità del PLA mediante estrusore a testa piana prevede l'utilizzo di linee convenzionali; per favorirne la cristallizzazione, sono però consigliate temperature di rulli e calandra intorno a 80 °C.

L'amido può essere estruso in estrusore a testa piana in presenza di plasticizzanti per produrre un materiale termoplastico con processabilità molto superiore a quella dell'amido granulare. Come si è detto, l'aggiunta di plasticizzanti (come glicerolo e urea) permette, infatti, di ridurre i legami idrogeno intermolecolari e di stabilizzare le proprietà del prodotto. Attraverso una miscelazione, che può precedere l'operazione di estrusione, possono essere aggiunti cariche e additivi per ottenere prodotti finiti con le proprietà desiderate. Durante l'estrusione è invece possibile aggiungere all'amido termoplastico altri polimeri che contribuiranno alle prestazioni del manufatto finale. L'amido è molto sensibile alla temperatura (ovviamente in misura diversa a seconda del tipo di amido): nella fase di miscelazione e di estrusione è quindi consigliabile adottare condizioni che riducano questo fenomeno; per esempio, mantenere un basso profilo di temperatura della vite e un numero limitato di giri della stessa.

9.3.2 Contenitori ottenuti per termoformatura e per iniezione

Alcuni biopolimeri si prestano a essere trasformati per termoformatura utilizzando macchine standard in uso per i polimeri termoplastici che prevedono piccole modifiche per alcune applicazioni. Generalmente per estrusione vengono formati i fogli di materiale, che saranno successivamente sottoposti a termoformatura portandoli a temperature appena superiori alla loro T_g o alla loro T_m .

Si prestano a tale lavorazione materiali come PLA, PHBV, amido e alcuni laminati, ottenendo oggetti di diverso tipo per il confezionamento dei prodotti alimentari (quali vaschette e vassoi) e contenitori usa e getta (come bicchieri e stoviglie). Gli stampi per la termoformatura di biopolimeri richiedono l'impiego di agenti distaccanti e di protezione dello stampo stesso. Per la sua facile processabilità, che consente la termoformatura sia in linea continua (in impianti form fill seal, vedi a tale proposito il paragrafo 11.4) sia *off-line*, uno dei maggiori settori applicativi del PLA è rappresentato da confezioni termoformate per prodotti alimentari. Il PLA può inoltre essere termoformato sulle linee esistenti per il PS e per il PET, avendo proprietà simili a questi polimeri termoplastici sintetici. La gestione degli sfridi (ossia degli scarti di lavorazione che potrebbero essere riprocessati) deve essere accuratamente gestita, poiché – essendo il PLA molto igroscopico – si può avere degradazione del materiale in caso di utilizzo di sfridi non adeguatamente essiccati.

Un'interessante applicazione dei biopolimeri (quali amido e PLA) prevede la loro trasformazione in materiali e oggetti per il food packaging attraverso la tecnica di iniezione, per produrre contenitori cavi di diverso volume. Interessanti soluzioni per il PLA arrivano anche dalla tecnica di iniezione, stiro e soffiaggio che, al momento, consente la realizzazione di bottiglie per liquidi freddi non carbonatati. Tale processo può essere effettuato utilizzando i macchinari per la produzione di bottiglie in PET, adottando condizioni termiche e stampi idonei al PLA.

9.3.3 Contenitori ottenuti da schiume

Seppure di enorme interesse commerciale, i contenitori espansi a base di biopolimeri non sono ancora largamente utilizzati nel settore del food packaging.

Biopolimeri a base di amido non modificato si prestano al processo di trasformazione per espansione: sono infatti usati in alternativa al PS espanso per la produzione di contenitori per l'imballaggio di beni durevoli, ma non vi sono ancora consolidate esperienze nell'imballaggio dei prodotti alimentari. Questo tipo di amido viene addizionato con uno o più polimeri termoplastici per conferire alla massa fusa una maggiore forza di fusione. La formulazione comprende anche nucleanti, lubrificanti, plasticizzanti e ritardanti di fiamma. Per produrre la schiuma, tutti i componenti vengono miscelati in un estrusore in presenza di acqua (contenuto d'acqua nei granuli da 5 a 20%). I granuli vengono quindi estrusi con formazione di schiuma.

Interessanti soluzioni per il contenimento dei prodotti alimentari vengono invece dalla produzione di schiume a base di PLA. Il processo produttivo non è di facile realizzazione e consiste di due estrusioni in serie: nel corso della prima viene inserito il gas espandente per disperderlo in modo uniforme nella massa del PLA; nella seconda estrusione la temperatura viene mantenuta più bassa rispetto a quella della prima e, comunque, vicina alla temperatura di fusione. Questo secondo passaggio ha la funzione di garantire l'ottimale uniformità di temperatura che impedirà la formazione di gel. Particolari accorgimenti devono poi essere adottati a livello della testa di estrusione, nella quale è necessario evitare la formazione di

bolle d'aria che comprometterebbero la qualità del materiale espanso. La foglia che si ottiene ha uno spessore medio di 0,5-2,0 mm e una densità di circa 20-40 kg m⁻³; si presta a successive lavorazioni per termoformatura per la produzione di vassoi, vaschette eccetera, destinate al contatto con alimenti.

9.4 Aspetti legislativi per i biopolimeri

I materiali biodegradabili e compostabili devono essere conformi alla Direttiva 94/62/CE sugli imballaggi e i rifiuti di imballaggio. Inoltre, gli imballaggi alimentari realizzati con biopolimeri devono soddisfare i requisiti di sicurezza previsti dalla normativa vigente sui materiali destinati al contatto con alimenti (Regolamento CE 1935/2004, art. 3). È necessario quindi che tutte le sostanze di partenza siano elencate nella lista delle sostanze autorizzate che possono entrare in contatto con gli alimenti. Nella lista sono inclusi numerosi materiali di partenza dei biopolimeri, come glucosio, saccarosio, acido lattico, albumina, cellulosa e amido; altri componenti possono essere elencati nella lista degli additivi autorizzati (per esempio gelatine, destrine, pectine, derivati della cellulosa, caseine, amido e derivati, acido lattico e derivati). Pur essendo un prerequisito per la valutazione dell'idoneità al contatto con gli alimenti dei materiali di imballaggio, i test di migrazione potrebbero dare risultati sovrastimati o difficilmente interpretabili, poiché molti biopolimeri sono idrofilici e interagiscono con i simulanti alimentari in modo differente rispetto ai polimeri sintetici derivati dal petrolio. Per tale ragione, è auspicabile la messa a punto di metodi di analisi specifici per i biopolimeri. Attualmente la determinazione della sicurezza dei biopolimeri si basa sugli stessi principi adottati per i polimeri convenzionali, ma nella valutazione della conformità compositiva occorre tener conto delle peculiari caratteristiche dei biopolimeri. Allo stesso modo, il comportamento, in termini di migrazione, di alcuni additivi potrebbe essere diverso quando si trovano immersi in una "matrice" biopolimerica rispetto a quando si trovano nei materiali convenzionali. In ogni caso, le attuali applicazioni dei biopolimeri in campo alimentare soddisfano la vigente normativa europea.

Gli esercizi di autovalutazione di questo capitolo si trovano a pagina 520

Bibliografia

- Bastioli C (2001) Global Status of the Production of Biobased Packaging Materials. *Starch/Stärke*, 53(8): 351-355.
- Broglio P (2008) *I biopolimeri e le plastiche additivate: biodegradabilità, degradabilità e compostabilità. Concetti di base, confronti e legislazione* (http://www.italcombiodegradabile.com/files/relazione_congresso.pdf).
- Bucci DZ, Tavares LBB (2007) Biodegradation and physical evaluation of PHB packaging. *Polymer Test*, 26: 908-915.
- Casale A (2008) *Bioplastiche: Un tema di attualità ed una nuova opportunità per lo sviluppo del settore* (<http://images.itt.camcom.it/f/Varie/Ca/Casale.pdf>).
- Cava D, Gimenez E, Gavara R, Lagaron JM (2006) Comparative Performance and Barrier Properties of Biodegradable Thermoplastics and Nanobiocomposites versus PET for Food Packaging Applications. *J Plast Film Sheet*, 22: 265-274.
- Chiellini E (ed) (2009) *Environmentally Compatible Food Packaging*. Woodhead Publishing, Cambridge.

- Comstock K, Farrell D, Godwin C, Xi Y (2004) *Food packaging of the future* (<http://depts.washington.edu/poeweb/students/gradprograms/envmgt/2004symposium/GreenPackagingReport.pdf>).
- Davis G, Song, JH (2006) Biodegradable packaging based on raw materials from crops and their impact on waste management. *Ind Crops Prod*, 23: 147-161.
- European Bioplastics Association (<http://www.european-bioplastics.org>).
- Garaffa C (2004) *I polimeri biodegradabili* (<http://www.assoserver.it/master.ambiente/pdf/CGaraffa.pdf>).
- Haugaard VK, Udsen AM, Mortensen G et al. (2001) Potential Food Applications of Biobased Materials. An EU-Concerted Action Project. *Starch/Stärke*, 53: 189-200.
- Huang SJ (2005) Poly(Lactic Acid) and Copolyesters In: Bastioli (ed) *Handbook of biodegradable Polymers*. Rapra Technology, Shawbury.
- Narayan R (2004) *Drivers & rationale for use of biobased materials based on lyfe cycle assessment (LCA)* (<http://www.sperecycling.org/GPEC/GPEC2004/pdf/files/papers/018.pdf>).
- Otles S, Otles S (2004) Focus on principal properties of bio based packaging materials for the food industry. *Acta Sci Pol Technol Aliment*, 3(2): 5-12.
- Otles S, Otles S (2004) Manufacturing of biobased packaging materials for the food industry. *Acta Sci Pol Technol Aliment*, 3(2): 13-17.
- Perdoncin S (2007) *I biopolimeri per il confezionamento alimentare: stato dell'arte e prospettive dell'acido polilattico*. Tesi di Laurea. Università degli Studi di Padova.
- Petersen K, Nielsen PV, Olsen MB (2001) Physical and Mechanical Properties of Biobased Materials – Starch, Polylactate and Polyhydroxybutyrate. *Starch/Stärke*, 53: 356-361.
- Piergiovanni L, Mascheroni E (2007) Impiego delle biotecnologie per la produzione di imballaggi per alimenti. In: Gigliotti C, Verga R (eds) *Biotecnologie alimentari*. Piccin, Padova.
- Vannini C (2008) *PLA nel packaging: quale futuro?* (http://www.istitutoimballaggio.it/forum_istimba08/upload/Documenti/MATERIALI_BIODEGRADABILI_E_COMPOSTABILI/Atti%20PLA_%2024%2010%202008.pdf)
- Weber CJ, Haugaard V, Festersen R, Bertelsen G (2002) Production and applications of biobased packaging materials for the food industry. *Food Addit Cont*, 19: 172-177.
- Weber CJ (2000) *Biobased Packaging Materials for the Food Industry. Status and Persepectives – A European Concerted Action* (http://crl-fcm.jrc.it/files/biopack_report.pdf).