

ITI Cannizzaro Catania
Anno Scolastico 2008-2009
Classe VA Chimica

Alunni: Milazzo Gabriele, Romeo Erika, Mineo Angelo, Mauceri Antonino, Borgesi Damiano, Maugeri Manlio, Bona Maria Rita, Caruso Agata, Speciale Roberta, Giandinoto Adriano, Marino Cristiano, Frazzetto Valeria

Docenti: Prof.ssa Percolla Angela, Prof. Consoli Salvatore, Prof.ssa Palermo Maria

**Imballaggi alimentari: proteggere gli alimenti e
non contaminarli**



*Azienda Tetrapak
Rubiera –Reggio Emilia*



*Gli allievi dell'ITI Cannizzaro visitano
l'azienda Tetrapak – leader nel settore degli
imballaggi alimentari*



Azienda ECOLIT Srl
Camporotondo Etneo- Catania
Piattaforma per la filiera COREPLA



Recupero plastica proveniente dalla raccolta differenziata di bottiglie in PET.
Uno degli inquinanti maggiormente presente nelle plastiche è l'acetaldeide

Il progetto

Il lavoro sulla sicurezza degli alimenti e il packaging in plastica è stato eseguito da alcuni allievi della classe VA dell'Indirizzo Chimica e si inserisce nel contesto delle iniziative legate alle attività di **Educazione Ambientale** e sensibilizzazione dei giovani nei settori della produzione eco-innovativa e del consumo sostenibile.

L'ITI "Cannizzaro" da anni è impegnato nel campo della sensibilizzazione ambientale; nell'anno 2001-2002, nell'ambito del progetto giovanile "IG Students" è stato prodotto il "compost" ammendante organico ricavato da rifiuti organici selezionati. L'iniziativa ha avuto molto successo ed è stata riproposta nell'anno 2003-2004 mediante il progetto "Compostaggio e biodegradazione" finanziato dal Commissario delegato per l'emergenza rifiuti Regione Sicilia. Con i finanziamenti avuti sono stati acquistati compostiere, biotrituratore e apparecchiature di analisi strumentale per l'analisi del compost di qualità prodotto a scuola.

Nell'anno scolastico 2004-2005 la scuola è diventata coordinatrice del progetto Helianthus II, progetto di Educazione Ambientale che ha visto lavorare in rete 6 Istituti di Scuola Secondaria Superiore, 10 Scuole Elementari e 10 Scuole Medie.

Nel 2005-2006 alcuni allievi delle quarte classi hanno svolto uno stage di 15 giorni presso i laboratori di biotecnologia dell'AID – Agroindustry Advanced Technologies Spa, dove è stato affrontato il tema dell'analisi di geni e proteine di interesse agroalimentari e ambientale.

Lo studio sulle biotecnologie in campo agroalimentare è proseguito con la visita a Francoforte della Fiera Internazionale "Achema 2006", visita che ha dato agli allievi l'entusiasmo per continuare ancor meglio lo studio sul "*Futuro biodegradabile*".



*Achema 2006
Francoforte*



Gli allievi hanno portato a casa da Francoforte i famosi sacchetti in amido di mais utilizzati per lo shopping o per la raccolta dei rifiuti organici destinati a compost di qualità.

L'uso di imballaggi ricavati da fonti rinnovabili le così dette bioplastiche prodotte da fonti rinnovabili quali il granoturco e la barbabietola da zucchero sono un'alternativa al PVC e al polistirolo.

Lo scorso anno gli allievi durante una gita scolastica hanno potuto visitare l'azienda **Tetrapak** di Rubiera, azienda leader nel settore degli imballaggi e sensibile alle tematiche ambientali, che adotta una visione a lungo termine improntata al ciclo di vita dei prodotti per migliorare costantemente la performance ambientale.



**Anno scolastico 2007-2008
Tetrapak – Rubiera**

Gli allievi informati sulla vicenda dell'ITX, il fotoionizzatore che agevola l'asciugatura dell'inchiostro sulle confezioni stampate, hanno appreso come la contaminazione sia avvenuta non attraverso una migrazione della sostanza dall'esterno attraverso i diversi strati che costituiscono l'imballaggio ma per mancata attenzione durante la procedura di stampa.

Il lavoro sugli imballaggi, eseguito quest'anno, da alcuni allievi della classe VA - Indirizzo Chimica, è frutto di un'esperienza diretta, pratica e di laboratorio inserita in un progetto di alternanza scuola lavoro.

Grazie ad un accordo, tra il Dirigente Scolastico Prof. Salvatore Indelicato e il Dirigente Regionale delle Agenzie delle Dogane Dott. Antonino Iannò, gli allievi hanno potuto arricchire le proprie conoscenze e competenze teorico-pratiche svolgendo importanti attività di analisi presso il

Laboratorio Chimico dell' Agenzia delle Dogane di Catania eseguendo in particolar modo sia spettri IR sulle plastiche utilizzate come imballaggi per alimenti sia alcune analisi gas-cromatografiche su preforme in PET con il metodo dello spazio di testa.



*Laboratorio Chimico della dogana di Catania
Allievo esegue analisi gas-cromatografica di
acetaldeide su preforme in PET*



Il lavoro sugli imballaggi qui di seguito illustrato chiude quindi un percorso didattico di educazione ambientale iniziato ben otto anni fa.

Prof.ssa Angela Percolla

Sicurezza negli imballaggi per alimenti

La stabilità di un alimento, sia fresco che trasformato, dipende soprattutto dalla *protezione* che gli conferisce l'imballaggio essendo l'ossigeno ed in generale l'atmosfera ambiente deleteri ai fini di una lunga conservazione. La capacità protettiva dell'imballaggio si identifica nella capacità di agire come barriera tra l'ambiente esterno e quello interno in cui si trova l'alimento.

Le funzioni principali dell'imballaggio alimentare sono di **contenimento** adeguato del prodotto, la più antica tra le funzioni, indispensabile per prodotti liquidi o polverosi/granulari., di **protezione** dalle possibili sollecitazioni meccaniche e da tutte le possibili forme di contaminazione dall'esterno, in relazione alle specifiche esigenze dell'alimento, di **informazioni commerciali** (etichettatura, decorazioni, sconto, *gadget* ecc.); di **utilità per il consumatore** (inf. nutrizionali, consigli d'uso, ricette ecc.); di **conformità alle normative** (marchi, contrassegni, date ecc.); di **ausilio per l'identificazione** (codici a barre, rintracciabilità).

Negli ultimi 40 anni, l'imballaggio alimentare ha avuto un'incredibile evoluzione. Oggi la gran parte dei prodotti alimentari viene confezionata all'origine, in confezioni concepite per proteggerli e aumentarne la conservazione, ma anche per darne un'immagine migliore ai consumatori. L'uso di materiali per gli imballi, sempre nuovi e migliori per funzionalità ed economicità si è spesso affiancato a dubbi rispetto la loro sicurezza igienica.

La normativa italiana relativa ai materiali che vengono a contatto con gli alimenti è dettagliata e particolarmente severa. Ogni materiale destinato a contenere alimenti deve essere autorizzato dal Ministero della Salute, che verifica l'assenza di interazioni tra imballaggio e prodotto. Per legge, i materiali d'imballaggio idonei a contenere prodotti alimentari devono riportare l'indicazione "per alimenti" oppure il simbolo equivalente che raffigura bicchiere e forchetta.

Nel campo degli imballaggi per alimenti vi è una continua evoluzione della legislazione volta al controllo dei materiali che compongono l'imballo. Nel merito sono indicati limiti per le sostanze cedute nella loro globalità dall'imballo e limiti più specifici per le sostanze presenti come materie prime che, in determinate concentrazioni, possono rappresentare un pericolo per il consumatore. Non sono indicati limiti di legge per le sostanze volatili già presenti nell'alimento, comunque il D.P.R. 23 agosto 1982 n.277 afferma : *E' vietato produrre, detenere per vendere, porre in commercio od usare materiali ed oggetti che, alla stato di prodotti finiti, sono destinati a venire a contatto con le sostanze alimentari o con acqua destinata al consumo umano che, per composizione o cessione di componenti:*

- *Rendano nocive le sostanze alimentari o pericolose alla salute pubblica;*
- *Possano modificare sfavorevolmente le proprietà organolettiche degli alimenti.*

Dunque, a differenza di molti composti per i quali non sono indicati limiti di concentrazione residua, le sostanze che alterano le caratteristiche organolettiche di un alimento devono essere assenti.

Pertanto si evince l'esigenza di un controllo costante del tenore di sostanze volatili sia in fase di formulazione di un prodotto, sia durante la sua preparazione.

Oggi il progresso dell'industria nel campo delle tecnologie pulite ha portato alla produzione d'imballaggi con un contenuto di inquinanti sempre più basso. Una classe di tali inquinanti è rappresentata dalle sostanze volatili che possono essere presenti, sia come residui di lavorazione, sia come prodotti di degradazione di alcuni componenti dell'imballo. Queste sostanze vengono

trasferite dall'imballo all'alimento e possono provocare il cambiamento delle caratteristiche organolettiche. Lo studio delle sostanze volatili e del loro comportamento è oggetto di ricerche volte a migliorare il prodotto finito.

Le principali sostanze presenti negli imballaggi alimentari che recenti studi stanno prendendo in esame sono:

I Monomeri residui (componenti che reagendo tra loro formano una lunga catena di molecole per dare origine al polimero), sono una prima classe di sostanze di cui la normativa indica sia il limite di cessione all'alimento che il metodo specifico.

La Formaldeide, è una di queste sostanze (esempio i piatti di plastica, materiale quotidianamente usato).

Il Cloruro di polivinile (PVC) altra sostanza per la quale si riscontra un limite nella legislazione ed il relativo metodo.

Altre sono: *Stirene* (resine polistireniche), *Butadiene e Acrilonitrile* (gomme NBR nitrile-butadiene rubber), ecc..

Sicuramente tra i monomeri residui, la formaldeide è l'inquinante a cui oggi si fa più attenzione perché ne sono noti gli effetti tossici ed oggi viene classificata nel gruppo 1 dei cancerogeni cioè cancerogeni certi per l'uomo.

La formaldeide è un inquinante così detto ubiquitario, lo si trova praticamente dappertutto; a temperatura ambiente è un gas incolore e dall'odore acre e irritante, solubile in acqua, reattivo in molte sintesi e utilizzato per le più varie lavorazioni.

È sempre presente nei processi fermentativi a cui possono andare incontro i materiali organici a struttura ligneo-cellulosica e in campo industriale, la formaldeide trova larghissimo impiego nella fabbricazione di resine sintetiche, **colle**, solventi, vernici, conservanti, disinfettanti e deodoranti, detergenti e saponi, cosmetici, tessuti. In Italia è ammessa come additivo alimentare (conservante) con la sigla E240.

La presenza di formaldeide nei prodotti a base di carta e negli imballaggi di cartone non rappresenta una novità assoluta e neppure forse la più allarmante (per concentrazione e esposizione).

Una recente indagine condotta su 31 campioni di imballaggi alimentari prelevati nei supermercati della Lombardia, dimostra che la formaldeide è presente negli imballaggi in cartone e cartoncino impiegati per confezionare pasta e riso o per contenere panini da fast food. Un contenitore di albicocche ne contiene 20,7 milligrammi per chilogrammo, l'imballaggio di zucchero a quadretti 16,6.

Le quantità di formaldeide rilevate dalla ricerca variano da valori bassi, come quelli dei bicchieri di carta (1,3 milligrammi per chilogrammo) ad altri decisamente più alti riscontrati in una confezione di fette biscottate (52 milligrammi per chilogrammo), in una di sale marino (45,3 milligrammi per chilogrammo) e in un contenitore di un panino di fast food (44,7 milligrammi per chilogrammo).

Lo studio sulla presenza di formaldeide negli imballaggi alimentari è partito dopo che **il Conapi** (consorzio dei riciclatori) ha denunciato la presenza di formaldeide e fenoli (sostanza quest'ultima non cancerogena) in partite di carta da macero sequestrate. Il problema è a monte; se la formaldeide si trova nella carta riciclata, si troverà anche in quella nuova. E il risultato delle analisi ha confermato quella che era una quasi ipotesi certa.

Ma qui emerge il paradosso, mentre in base alla normativa sui rifiuti, nella carta da macero non deve esserci neanche un milligrammo di formaldeide, nel settore primario degli imballaggi piccole quantità sono invece ammesse. E' così possibile usare quasi liberamente colle e impermeabilizzanti, che contengono formaldeide, per confezionare contenitori di pasta o cartoncini per i succhi di frutta, sostanze che poi si ritrovano negli impianti di recupero e riciclo dove sono invece tassativamente vietati.

La normativa relativa alla formaldeide è dunque paradossale:

- La formaldeide è ammessa come conservante per alimenti (con la sigla E240), ed è presente

anche in alcuni alimenti tradizionali.

- Se ne prevede la presenza regolamentata nella carta per alimenti
- Le norme ambientali per il macero destinato a riciclo ne prevedono invece la totale assenza.

Sarebbe opportuno quindi la sostituzione, dovunque possibile, immediata e volontaria della formaldeide nei prodotti alimentari e la sostituzione immediata e volontaria da parte delle aziende cartotecniche, alimentari e dell'editoria delle colle a base di formaldeide, probabile causa di un aumento consistente di concentrazioni dell'inquinante.

Una seconda classe di sostanze è quella dei **solventi residui** nella quale si identificano numerosi composti provenienti dalle materie prime utilizzate, o dal ciclo di lavorazione.

Gran parte di questi solventi, non sono identificabili, in quanto la scheda tecnica legata al prodotto riporta generalmente i componenti tossici o cancerogeni.

I solventi residui, sono contenuti nelle colle, tra i film plastici, negli inchiostri come diluenti, nei prodotti spalmabili, nei prodotti utilizzati come scivolanti nello stampaggio, e come diluenti per favorire la miscelazione con altri componenti.

La terza classe è quella dei **composti di neoformazione**, sostanze il cui processo di formazione è molto complesso e dipende oltre che dal tipo di imballo e sostanze volatili residue, anche dal tipo di alimento contenuto, dalla permeabilità dell'imballo all'ossigeno, dalle condizioni climatiche ed in particolare dalla esposizione alla luce solare. E' noto il fenomeno di formazione di questi composti nell'acqua contenuta nella bottiglie di plastica per effetto delle radiazioni solari e del calore.

Per determinare le sostanze volatili, esistono delle tecniche analitiche specifiche; in particolar modo si fa ricorso alla tecnica gas-cromatografica spesso accoppiata ad uno spettrometro di massa (gas-massa). Le librerie di spettri di massa attuali contengono le informazioni relative a circa 250.000 composti e permettono l'identificazione degli inquinanti volatili.

Il metodo di ricerca dei residui di inquinanti volatili utilizza la tecnica gas-cromatografica dello spazio di testa.

Lo spazio di testa viene utilizzato sia per gli alimenti, sia per il profilo aromatico, sia per identificare gli inquinanti migrati dalla confezione.

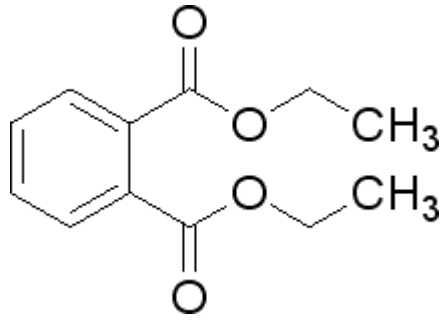
Il campione, viene inserito in una fiala e chiuso ermeticamente, termostato ad una temp. di 125°C per almeno 30 minuti e pressurizzato. Una aliquota della spazio di testa contenente la sostanze volatili viene quindi iniettata in una colonna impaccata o capillare.

L'identificazione dei solventi viene effettuata mediante confronto dei tempi di ritenzione in quanto il rivelatore indicato è a ionizzazione di fiamma.

Oltre all'analisi dell'imballo, è possibile prelevare con una siringa da gas l'aria presente in una confezione per analizzarne il contenuto.

Con questo metodo si può evidenziare la *migrazione di solventi degli inchiostri* presenti all'esterno di una confezione; oppure identificare i *composti che si formano dalla termosaldatura*.

E' dimostrato poi che alcuni materiali per l'imballaggio, possano veicolare verso il cibo microrganismi, contaminanti chimici e residui estranei. Esempio più eclatante sono le pellicole trasparenti estensibili composte da **PVC** con aggiunta di **ftalati**.



Formula dello ftalato

Gli ftalati sono additivi, che vengono aggiunti al pvc per renderlo più morbido. Le conseguenze, possono essere gravi: alterazioni ormonali con riduzione della fertilità maschile, malformazioni nei feti, accumuli nell'organismo a carico di fegato e reni. L'alternativa a questo tipo di plastica c'è ed è quella che Coop ha scelto per tutelare i propri soci e consumatori: eliminare il pvc dalle pellicole per alimenti, utilizzando del semplice ed innocuo polietilene. Ciò ha riscontrato successo nelle vendite anche se la pellicola risulta leggermente irrigidita.

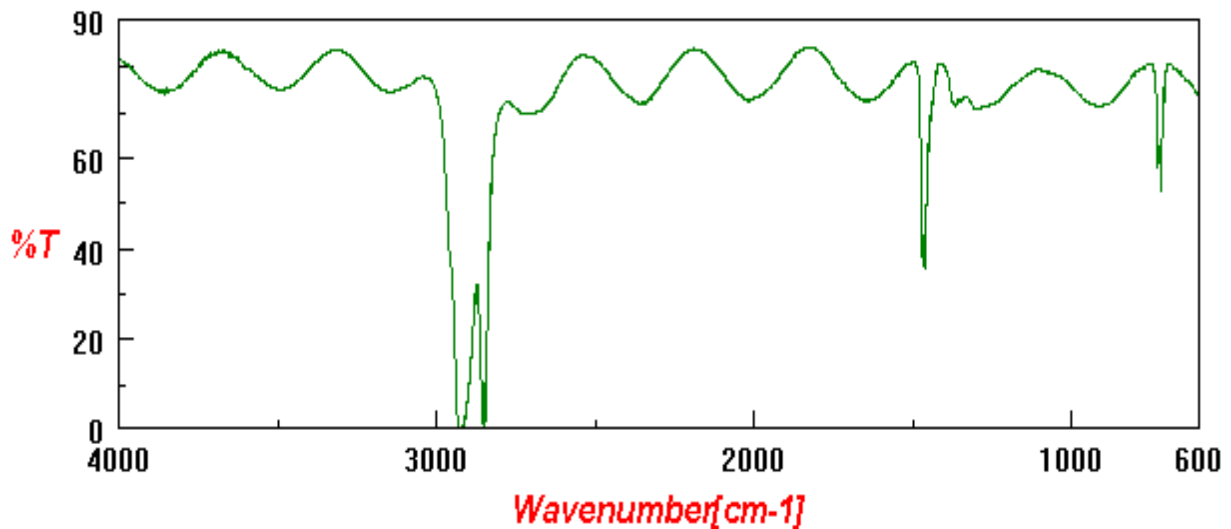
Le pellicole in PVC con aggiunta di ftalati non sono adatte per imballi di alimenti grassi od oleosi (burro, formaggi, salumi, carne con grasso esposto) in quanto gli ftalati, tossici per l'uomo, sono solubili nei grassi e quindi possono migrare negli alimenti ed essere ingeriti.

L'analisi sulla pellicola alimentare si è svolta in laboratorio. Si tara lo spettrofotometro facendo il background ovvero facendo una lettura sull'assorbimento dell'aria che successivamente il software sottrarrà allo spettro della pellicola.

Quindi si fa calcolare al pc lo spettro d'assorbimento nell'IR e si traggono le conclusioni sulla composizione della pellicola.

Dallo spettro è possibile rilevare la presenza di stretching dei legami C-H e di bending dei legami C-H

Spettro IR pellicola alimentare



Come prima operazione è stata effettuata un'estrazione con imbuto separatore utilizzando 20 ml di latte + 50 ml di etere etilico –etere di petrolio (1:1) e raccogliendo la fase organica superiore dopo stratificazione.

Le soluzioni eterree sono state filtrate su letto di solfato di sodio anidro (circa 3 grammi) e si è evaporata la soluzione fino a consistenza oleosa (circa 1 ml) tramite evaporatore rotante ($t < 40^{\circ}\text{C}$; $p < 60 \text{ mm Hg}$);

Si è versato il residuo in un imbuto separatore utilizzando, in successione, 25 ml di pentano e 15 ml di DMSO, si estrae la sostanza per agitazione e si lascia stratificare il DMSO nella parte inferiore. L'estrazione è stata ripetuta due volte con porzioni di 10 ml ciascuna di DMSO; alle soluzioni di DMSO riunite (circa 35 ml) in imbuto separatore, sono stati addizionati 70 ml di acqua distillata e si è estratto tre volte con 50 ml di cicloesano ogni volta.

Le soluzioni cicloesamiche riunite (circa 150 ml) sono state lavate con 100 ml di acqua distillata, quindi disidratate filtrandole su letto di sodio solfato anidro (circa 10 grammi) e portate a circa un ml con evaporatore rotante ($t < 40^{\circ}\text{C}$, $p < 60 \text{ mm Hg}$).

A questo punto è stata eseguita una TLC su lastra di gel di silice senza indicatore di fluorescenza, 0,5 mm, con eluente esano- toluene 50:50, corsa 12 cm.

Una macchia fluorescente di colore celeste intenso alla luce di Wood ($R_f = 0,3$) avrebbe dovuto indicare la presenza di ITX nel campione in esame;

Le analisi eseguite in TLC non hanno però riscontrato la presenza di ITX per cui non è stata eseguita la successiva analisi quantitativa in gas-cromatografia.

L'importanza degli imballaggi in plastica nella conservazione degli alimenti.

La plastica è largamente impiegata per stoccare e confezionare cibo e bevande. Gli usi includono contenitori riutilizzabili o monouso, pellicole avvolgenti, fogli di plastica, bottiglie per l'acqua e biberon.

Le materie plastiche sono di facile lavorazione, con costi ridotti e di elevata praticità, a volte autosigillanti. Le materie plastiche spesso non sono biodegradabili o riciclabili, ed inquinano l'ambiente. Essendo sensibili al calore, non si usano per cibi pastorizzati o sterilizzati.

I principali materiali plastici utilizzati nella conservazione e distribuzione degli alimenti sono:

Tipo di materiale	Sigla	Principali utilizzi alimentari
Polipropilene	PP	Resistente alle temperature, viene usato per vaschette termoformate e sacchetti che vengono poi riscaldati o fatti bollire.
Polietilene-tereftalato (Poliestere)	PET	Bottiglie per acqua e bevande gassate, contenitori per caffè, miele, cibi freddi quali gelati, surgelati, frutta verdura, salumi, formaggi.
Polistirene	PS	Ideale per la conservazione di alimenti deperibili a basse temperature, come pesce, carni, gelati, yogurt.
Cloruro di polivinile rigido	PVC	Ottimo per prodotti senza grassi; si utilizza per bottiglie, vaschette termoformate e vassoi sagomati per biscotti, pane, frutta e verdura.
Polietilene ad alta densità	HDPE	Viene prodotto in forma di pellicola di spessore maggiore, come quella usata per i comuni sacchetti di plastica per la spesa o i sacchi per rifiuti.
Polietilene a bassa densità	LDPE	Molto usato nella fabbricazione di imballaggi plastici flessibili accoppiato con altri materiali.
Polividen cloruro o Cryovac	PVDC	Si fabbricano film plastici estensibili per confezionare pane e altri prodotti secchi. Si usa anche per rivestire la carta, cellophane e altri film plastici.
Poliammidi (nylon)	PA	Grazie alla scarsa permeabilità ai gas, viene usato nella preparazione di recipienti destinati a mantenere il vuoto o l'atmosfera modificata.

Uno degli inquinanti maggiormente presente nelle plastiche è l'acetaldeide .

Analisi dell'acetaldeide residua in preforme di PET

E' stata eseguita l'analisi di acetaldeide residua in preforme di PET mediante GC. La preforma è stata triturrata, macinata in azoto liquido e quindi inserita in una vial .

La vial è stata messa in stufa a 140°C e dopo circa due ore viene inserita nel gas cromatografo per identificare l'acetaldeide con la tecnica dello spazio di testa.

Le condizioni operative sono state:

Instrument : HS Trap + GC-FID

Column : Supelco SPB-1

Column Length : 30 m

Column Diameter: 0.25 um

Film Thickness : 1 um

Carrier Gas : Elio

Flow Rate : 15.0 psi imp. da HS (=1,0 ml/min)

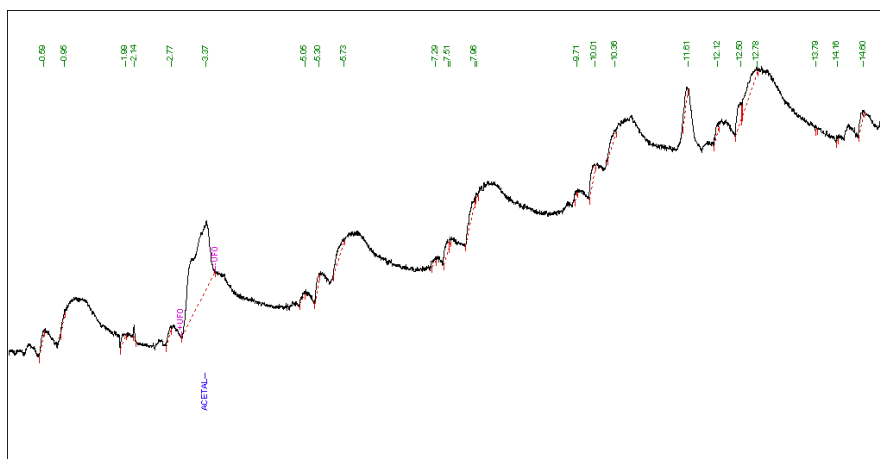
Temperature : 50°C H: 2min - 5°C/min to 100°C H: 3min

Injection Temp.: 100°C

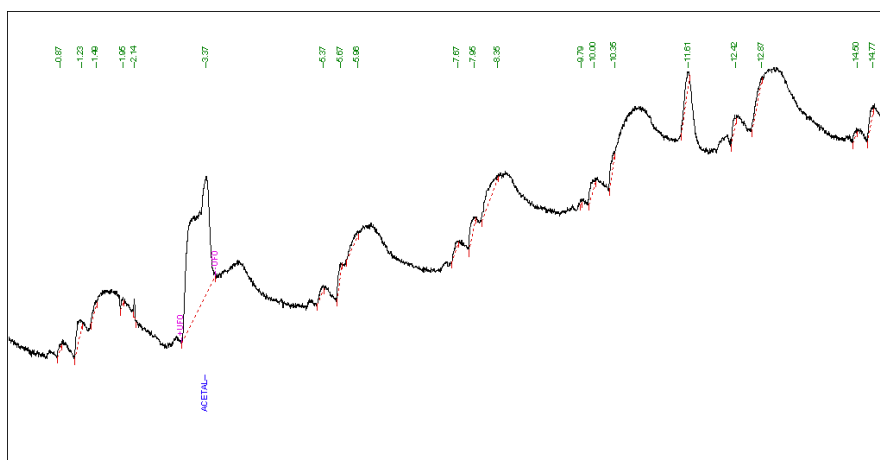
Detector : FID

Vengono eseguiti i cromatogrammi di standard di acetaldeide a concentrazione nota.

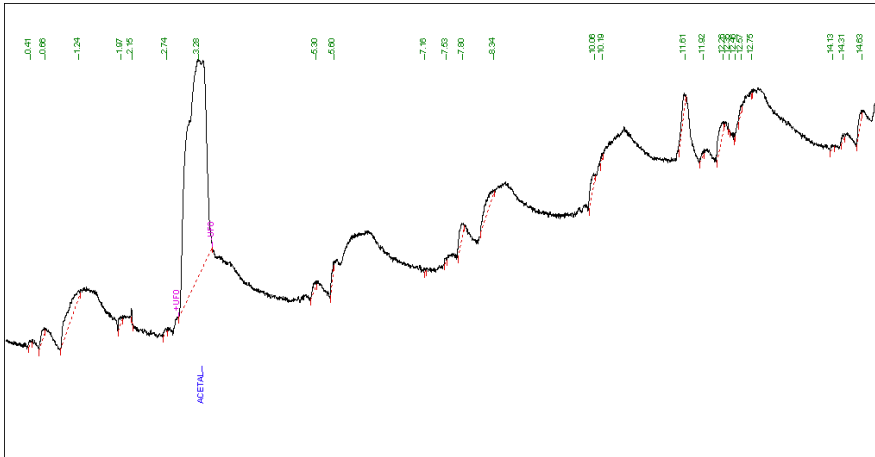
Si nota il picco caratteristico con tempo di ritenzione $t_r = 3,34$ min



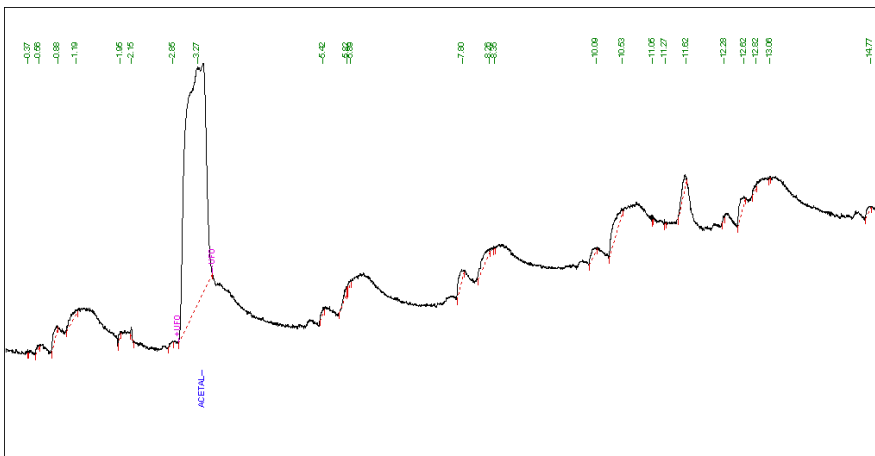
Std 1



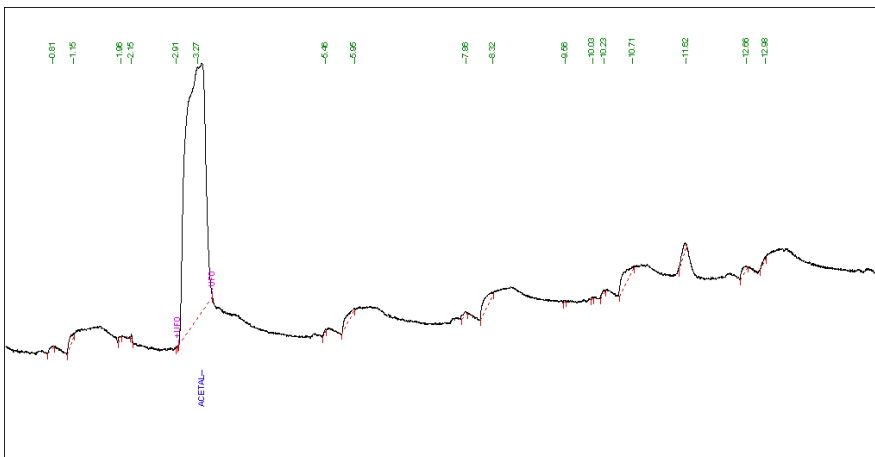
Std 2



Std 3



Std 4



Std 5

Dalle analisi degli standard si è potuta ricavare la seguente tabella

Analita	Acetaldeide	
	Area	Conc. teorica mg/l
Std1	7216,2	130,2
Std2	11720,3	260,3
Std3	23191,2	520,6
Std4	37246,2	780,9
Std5	62218,9	1.301,5

Il packaging contemporaneo

Il rapporto tra alimenti e materie plastiche rappresenta forse la sfida più avanzata e affascinante del packaging contemporaneo. Nel settore, la ricerca scientifica è in pieno sviluppo, per esplorare le caratteristiche chimiche, fisiche e meccaniche dei materiali polimerici, le tecnologie di conservazione e le eventuali alterazioni indotte dalle caratteristiche specifiche di ciascun contenitore. A queste indagini se ne aggiungono altre rivolte alla progettazione di materiali pienamente riciclabili o biodegradabili

Negli anni più recenti l'impiego di materiali polimerici nel packaging alimentare è cresciuto a un ritmo sempre più serrato.

Il settore propriamente alimentare assorbe circa il 42% della produzione complessiva di imballaggi. Se a questo si aggiunge il settore delle bevande (23%) si arriva a circa due terzi degli imballaggi prodotti. Si valuta che circa il 50% di questi imballaggi siano in materiali plastici.

La crescita è imputabile principalmente allo sviluppo del settore dei cibi pronti preconfezionati.

Parallelamente a questa espansione quantitativa, il comparto agroalimentare ha dovuto affrontare altre sfide legate alla qualità: gli standard sempre più elevati richiesti dai consumatori; la continua diversificazione della domanda orientata ad alimenti con elevato contenuto di servizio e garanzie di sicurezza, simili agli alimenti naturali; l'apertura dei mercati, con la conseguente moltiplicazione dell'offerta e l'apertura di nuove problematiche legate alla sicurezza; l'evoluzione della normativa europea che prevede per il settore agroalimentare un percorso evolutivo attraverso processi rigorosamente controllati e a ridotto impatto ambientale.

Per far fronte alla richiesta di imballaggi capaci di rispondere alle nuove esigenze di qualità igienica, sensoriale e d'uso, le imprese del settore packaging hanno risposto con soluzioni innovative riguardanti film multistrato, vaschette, sacchetti, bottiglie e altri sistemi di chiusura con prestazioni specifiche e particolari.

In particolare, il settore dei prodotti deperibili (intesi come prodotti freschi: ortofrutticoli, tranci di carne, prodotti ittici) e quello delle preparazioni alimentari (paste ripiene, piatti pronti e simili) hanno richiesto la messa a punto di confezioni "specializzate", in grado di allungare il più possibile la vita degli alimenti

Sono nate così le tecnologie di confezionamento "sotto vuoto" e "in atmosfera modificata" che si basano su particolari film di materia plastica (i cosiddetti "film barriera"), in grado di offrire elevate caratteristiche di barriera ai gas e all'umidità nonché sicura ermeticità delle saldature.

In questo quadro, svolgono una funzione importante anche i cosiddetti imballaggi "attivi" e imballaggi "intelligenti".

Le soluzioni dell'imballaggio attivo sono in grado di variare la composizione quali-quantitativa dello spazio di testa di una confezione, attraverso il rilascio, da parte del contenitore, di composti antimicrobici o antiossidanti nell'alimento contenuto. Gli imballaggi "intelligenti" consentono, invece attraverso un indicatore esterno o interno alla confezione, di leggere in qualunque momento la storia dell'alimento contenuto e quindi comunicare al consumatore le variazioni di qualità nelle fasi di stoccaggio

Il packaging attivo consiste nell'evoluzione del confezionamento in pellicola plastica sotto vuoto o in atmosfera protettiva. Esso infatti prevede l'inserimento all'interno delle confezioni di piccoli "accessori" contenenti assorbitori (di gas o umidità) o emanatori di gas che interagiscono attivamente e continuamente con l'atmosfera interna della confezione o con il prodotto stesso, prolungandone la conservabilità. In entrambi i casi l'obiettivo è il miglioramento della conservabilità, perché vengono tolte sostanze che la ridurrebbero o aggiunte altre che la prolungano. Anche se relativamente recente, il sistema finora non è stato accolto con grande favore, perché è scarsa la propensione all'acquisto di prodotti con accessori dal significato poco chiaro. Di conseguenza, la ricerca nel settore della scienza dei materiali si è attivata per mettere a punto nuovi composti che, nella loro microstruttura, inglobino quelle stesse sostanze in grado di assorbire o rilasciare i gas indesiderati.

Il sistema attivo è in grado di prolungare la vita di scaffale dei prodotti, soprattutto per quelli che devono conservare spiccate caratteristiche organolettiche, sensoriali e nutrizionali. Per utilizzare con successo questo sistema è comunque indispensabile che il produttore adotti standard di qualità igienica molto elevati e che il prodotto confezionato sia mantenuto a basse temperature per ostacolare al massimo lo sviluppo microbico.

Il sistema, che risulta efficace nel contenere lo sviluppo microbico, non garantisce infatti in modo assoluto che non possa esserci crescita di microrganismi come il *Clostridium botulinum*, potenzialmente patogeni per l'uomo. Questi, anzi, beneficiano per il loro sviluppo del momentaneo rallentamento degli altri e in più sono anche subdoli, perché non alterano le caratteristiche sensoriali del prodotto e di conseguenza il consumatore non riceve i classici segnali (odore e sapore) di deterioramento che lo possono allarmare.

Nel packaging attivo è dunque la struttura della pellicola plastica che avvolge l'alimento ad agire attivamente sulla conservazione. Ci sono materiali in grado di assorbire il vapore acqueo che si forma sottoforma di goccioline all'interno delle confezioni, altri che emettono anidride carbonica o sostanze gassose che hanno utili effetti nel contenimento dello sviluppo microbico, composti che assorbono l'etilene che frutta e verdura emettono con i processi di respirazione cellulare durante la conservazione.

Quando si confeziona in pellicola plastica un alimento fresco (verdura, frutta, ma anche carni o prodotti della pesca crudi), la matrice alimentare continua il suo normale metabolismo, consuma l'ossigeno presente nella busta stessa e libera vapore acqueo, favorendo la proliferazione di flore microbiche alteranti se non addirittura potenzialmente patogene.

Per i prodotti a base di carne di salumeria, è importante che l'atmosfera nella confezione sia relativamente povera di ossigeno, perché quest'ultimo favorisce la perdita del colore rosso della carne. Viceversa, alti livelli di CO₂ e basse concentrazioni di ossigeno possono essere deleteri per alimenti freschi come la verdura che, continuando a consumare ossigeno, quasi si "autoasfissiano" nella confezione bruciandosi l'ossigeno pur immesso al suo interno. Il risultato è che questi prodotti tendono facilmente a marcire. La CO₂ al contrario ha un effetto antimicrobico del tutto favorevole negli alimenti a base di carne e pesce già cotti, in cui c'è bisogno di limitare il più possibile la proliferazione di microrganismi alteranti e/o patogeni.

Possibili impieghi del confezionamento "attivo"

<i>Sistema di Active Packaging</i>	<i>Campo di Applicazione</i>
Eliminazione di O ₂	Molte categorie di alimenti
Produzione di CO ₂	Molti alimenti che ammuffiscono
Rimozione di vapore acqueo	Alimenti disidratati che ammuffiscono
Rimozione di etilene	Frutta e verdura
Rilascio di etanolo	Prodotti da forno

Di recente, sono stati introdotti in tecnologia alimentare parecchi composti che possono giocare un ruolo determinante proprio nel settore dell'active packaging. Sono composti chimici definiti *scavengers* e che noi potremmo descrivere come *spazzini* di gas indesiderabili all'interno della confezione.

Sul fondo della vaschetta plastica o nel foglio assorbente vengono ricavate delle speciali "cellette" che si attivano ed iniziano ad assorbire ad esempio l'etilene che frutta e verdura producono col loro metabolismo e che, accumulandosi nella confezione, finirebbe per alterarne le normali caratteristiche organolettiche.

Il composto che di regola si utilizza come spazzino per l'etilene è il permanganato di potassio, che lo ossida inattivandolo.

Gli scavengers per l'ossigeno si fondano sul presupposto che la produzione o la trapelazione di O₂ all'interno di una busta alimentare può accelerare i processi degradativi di natura microbica e chimica del prodotto. Gli alimenti possono modificarsi di colore, aroma, perdere principi nutritivi e andare incontro ad eccessive proliferazioni microbiche.

I composti che si impiegano come assorbitori sono per lo più costituiti da ossido ferroso che ossidandosi a ferrico assorbe ossigeno. Composti del genere sono stati impiegati in alcuni paesi per mantenere stabile il colore rosso dei prodotti di salumeria eliminando la presenza di O₂ dallo spazio di testa della confezione e per limitare la proliferazione di muffe in prodotti da forno come ad esempio le pizze.

Tra le sostanze antimicrobiche che al momento sono più studiate vi è l'etanolo. La sua efficacia antimicrobica è ben documentata. In particolare, è stato dimostrato che la sua aggiunta ai prodotti da forno come il pane ne aumenta sensibilmente la conservabilità allorché viene spruzzato sulla superficie del prodotto prima di confezionarlo.

Il packaging intelligente consiste in pellicole polimeriche che cambiano colore se sottoposte a stress meccanici o sbalzi di temperatura. L'innovazione tecnologica amplia le possibilità del packaging e permette di creare imballaggi intelligenti che rispondono agli stimoli esterni. Sono state create **pellicole che cambiano colore** quando vengono deformate oppure subiscono brusche variazioni di temperatura. In questo modo è possibile garantire l'integrità dei prodotti che raggiungono il consumatore e tutelare quest'ultimo da eventuali danni (cattiva conservazione dei prodotti durante il trasporto, urti ecc.). La tecnica consiste nell'**incorporare molecole fluorescenti nelle pellicole di polipropilene e polietilene** già attualmente disponibili. Durante la deformazione (o il riscaldamento eccessivo), gli aggregati di queste molecole si rompono producendo una variazione di colore facilmente apprezzabile. Le molecole scelte per l'additivazione dei polimeri sono già approvate dagli organismi di controllo per la tutela dei consumatori e possono dunque venir utilizzate senza limitazioni. Il processo di miscelazione è semplice e il costo finale è di poco superiore (10-20%) a quello del packaging tradizionale.

Le bioplastiche : una scelta sostenibile

Il polilattide PLA : dalla materia prima naturale al consumatore

L'uso della plastica nella cottura e nell'immagazzinaggio dell'alimento può causare rischi per la salute, particolarmente quando prodotti chimici vengono rilasciati dalla plastica negli alimenti e nelle bevande.

Una serie di prodotti chimici derivati dal petrolio entrano nella fabbricazione della plastica. Alcuni possono migrare negli alimenti e nelle bevande e avere effetto negativi sulla salute umana. La migrazione aumenta quando la plastica è a contatto con alimenti oleosi o grassi, durante il riscaldamento e da plastica vecchia o plastica graffiata. I tipi di plastiche indicate per rilasciare i prodotti chimici tossici sono policarbonato, PVC e polistirolo.

L'attività di laboratorio si concentra oggi sull'uso di imballaggi ricavati da fonti rinnovabili le così dette bioplastiche. Le bioplastiche vengono prodotte da fonti rinnovabili quali il granoturco e la barbabietola da zucchero.

I ricercatori della Cargill- Down LLC hanno sviluppato un metodo per produrre un polimero detto acido polilattico (PLA) da fonti rinnovabili come il granoturco e la barbabietola da zucchero: per questo nel 2002 hanno vinto un Green Chemistry Challenge Award.

I vantaggi per l'ambiente del PLA rispetto ai polimeri prodotti a partire dal petrolio sono numerosi:

- È prodotto da risorse rinnovabili ogni anno : granoturco, barbabietola da zucchero ed eventuali scarti da biomasse quali bucce di patate e residui di mietitura
- Esso utilizza un processo naturale di fermentazione per produrre l'acido lattico; ciò non richiede l'uso di solventi organici, né di altre sostanze pericolose
- La produzione di PLA consuma il 20-50% in meno di risorse di combustibile fossile dei polimeri prodotti a partire dal petrolio
- Utilizza catalizzatori e quindi consuma una minore quantità di energia e di risorse
- Si ottengono rese elevate, maggiori del 95%
- L'impiego del riciclaggio contribuisce a ridurre gli scarti
- Il PLA può essere riciclato: esso viene riconvertito nel monomero per idrolisi e quindi ripolimerizzato producendo un polimero vergine (riciclaggio a circuito chiuso)
- Il PLA può diventare compost; il materiale è al 100% biodegradabile e nelle normali condizioni di formazione del compost la degradazione completa avviene in poche settimane. Si ottiene un compost di qualità

Un'altra considerazione di rilievo ambientale è che le piante come il granoturco, utilizzate per produrre questo polimero consumano il biossido di carbonio dell'atmosfera **riducendo la concentrazione di questo gas serra.**

Quando va incontro a biodegradazione, il PLA libera nuovamente nell'atmosfera questo biossido di carbonio in quantità uguale a quella assorbita dalle piante utilizzate per produrlo. Tuttavia il vantaggio del PLA è che questi calcoli indicano che il tasso di emissione di biossido di carbonio dal PLA è pari a 1600 KgCO₂/t, mentre i polimeri prodotti a partire dal petrolio – polipropilene, polistirene, nylon, PET, presentano valori significativamente più elevati .

Polimero	Emissione CO₂ (Kg CO₂/t)
<i>PLA</i>	1600
Polipropilene	1850
Polistirene	2740
PET	4140
nylon	7150

Produzione del PLA

Il granturco viene macinato in amidi che vengono fatti reagire con acqua (idrolisi) producendo glucosio: questo viene convertito in acido lattico per fermentazione naturale. Questo prodotto esistente in natura viene quindi trasformato nel suo dimero, una tappa cui fa seguito la polimerizzazione a PLA.

L'amido viene destrutturato e complessato con molecole naturali o di sintesi che aumentano la resistenza alla solubilità e ne cambiano le proprietà meccaniche. Il risultato finale sono delle plastiche che non producono danni all'ambiente e che derivando da materiale naturale sono biodegradabili.

La ragione per cui la plastica tradizionale non è biodegradabile sta nella sua natura polimerica, formata da molecole troppo grandi e troppo ricche di legami per poter essere rotte e digerite da organismi decompositori.

Le plastiche ottenute da polimeri naturali come quelli di origine vegetale (amido di patate, mais ecc.) hanno invece il vantaggio di essere attaccabili da batteri decompositori.

L'amido derivato dalle piante può essere immesso in processi di produzione di bioplastica, ma data la sua solubilità in acqua, il materiale che ne deriva ha un uso limitato dalla sua tendenza a deformarsi in presenza di umidità. Esiste però la possibilità di modificare ulteriormente l'amido in un diverso polimero, meno sensibile all'acqua, definito con la sigla PLA (acido polilattico che si ottiene dalla fermentazione degli amidi) che è entrato in commercio a partire dagli anni 90.

Dopo il raccolto, il granturco viene trasportato in una macina dove l'amido viene separato dagli altri componenti del chicco di granturco (proteine, grassi, fibre, cenere ed acqua) e trasformato in destrosio attraverso idrolisi enzimatica.

Il processo fermenta il destrosio in acido lattico a valori di pH prossimi al neutro. Attraverso un processo di acidificazione e una serie di passaggi di purificazione il brodo di fermentazione, lattato e ricco di sale, è poi raffinato per ottenere acido lattico.

Ci sono due metodi principali per produrre acido polilattico a partire dal monomero dell'acido lattico: polimerizzazione a condensazione diretta di acido lattico e polimerizzazione ad apertura di anello attraverso l'intermediario lattide.

La prima strada prevede la rimozione dell'acqua attraverso condensazione e attraverso l'uso di un solvente sotto vuoto spinto ed a elevata temperatura. Con questo metodo possono essere prodotti solo polimeri con valore di peso molecolare basso fino ad un intermedio, soprattutto per la presenza di acqua ed impurità. Altri svantaggi di questo metodo sono la notevole dimensione del reattore richiesto, la necessità di evaporazione e rigenerazione del solvente, la racemizzazione.

La Mitsui Chemicals ha sviluppato un nuovo processo basato sulla policondensazione diretta dell'acido L-lattico per consentire la produzione di PLA ad alto peso molecolare senza l'uso di solventi organici.

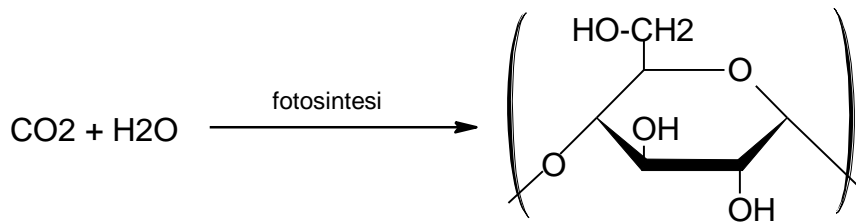
La Cargill Down utilizza un altro metodo con polimerizzazione ad apertura di anello attraverso il lattide intermedio.

Nella prima fase del processo l'acqua viene rimossa in condizioni moderate (e senza l'uso di solventi) per produrre un pre-polimero dal basso peso molecolare. Questo polimero viene poi depolimerizzato con un catalizzatore per formare un dimero intermedio ciclico definito lattide, che viene poi purificato al grado di polimero attraverso distillazione.

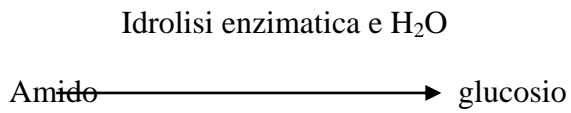
Il lattide purificato viene polimerizzato in una polimerizzazione ad apertura di anello senza solventi e trasformato in granuli di polilattide.
Controllando il grado di purezza del lattide è possibile produrre una vasta gamma di pesi molecolari

Produzione del PLA

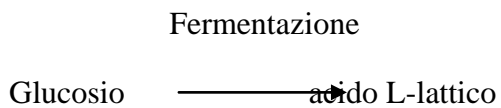
1) Fotosintesi per produrre l'amido



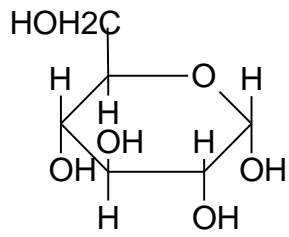
2) Idrolisi enzimatica per produrre glucosio



3) Fermentazione per produrre l'acido L-lattico

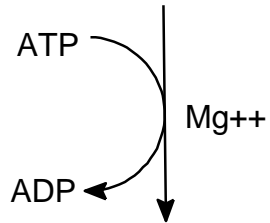


CHIMISMO

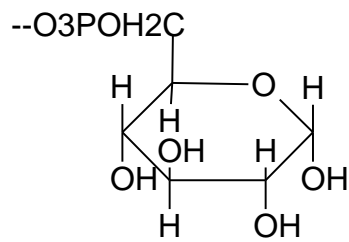


Glucosio

1



Esocinasi

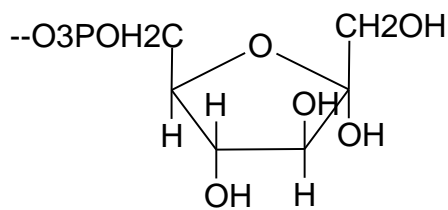


Glucosio-6-fosfato (G-6-P)

2

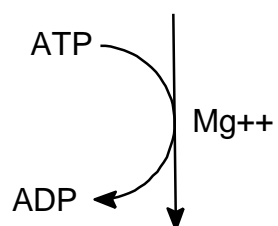


Fosfoglucosioisomerasi

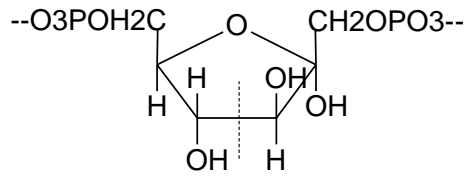


Fruttosio-6-fosfato (F-6-P)

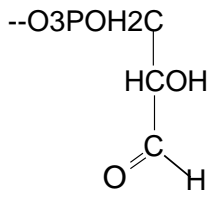
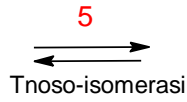
3



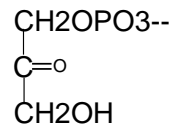
Fosfofruttocinasi



Fruttosio-1,6-difosfato (F-1,6-DP)

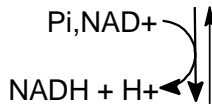


Gliceraldeide 3-Fosfato (GAP)

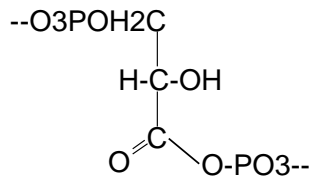


Diidrossiacetonfosfato (DAP)

6

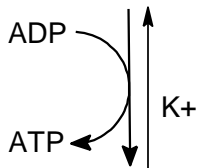


Gliceraldeide fosfato deidrogenasi

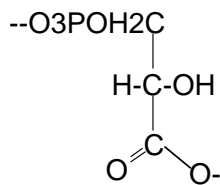


1,3 difosfoglicerato (1,3-DPG)

7

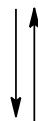


Fosfoglicerato cinasi



3- Fosfoglicerato (3-PG)

8



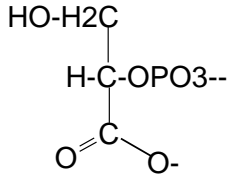
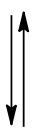
Fosfoglicerato mutasi





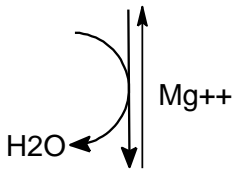
Reagenti e prodotti da moltiplicare x 2

8

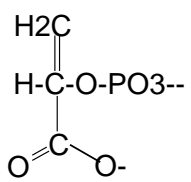


2-Fosfoglicerato (2-PG)

9

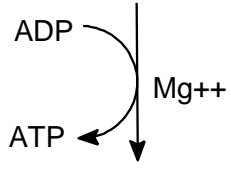


Enolasi

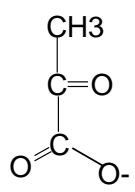


Fosfoenolpiruvato (FEP)

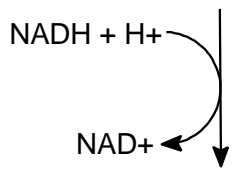
10



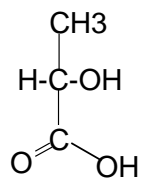
Piruvato cinasi



Piruvato

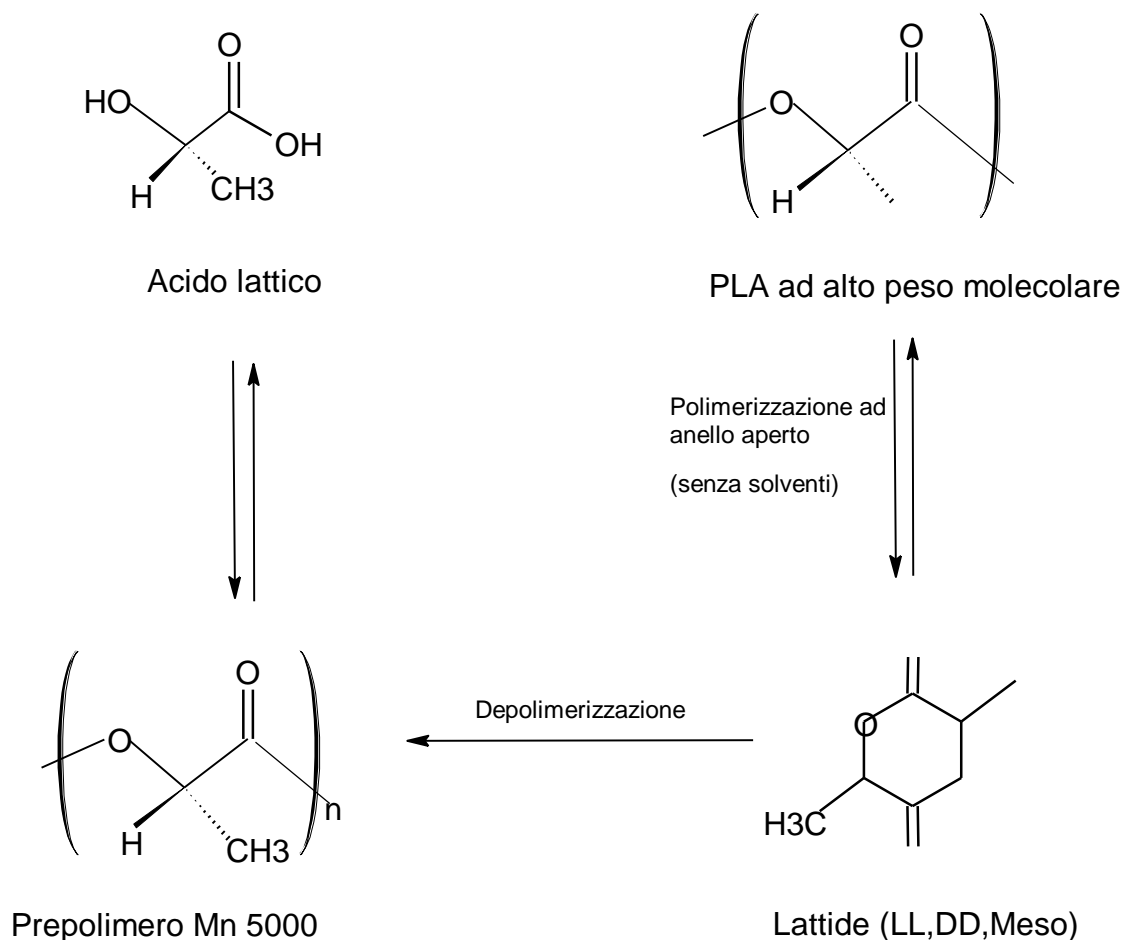


Lattato deidrogenasi



Acido lattico

Schema di produzione del PLA

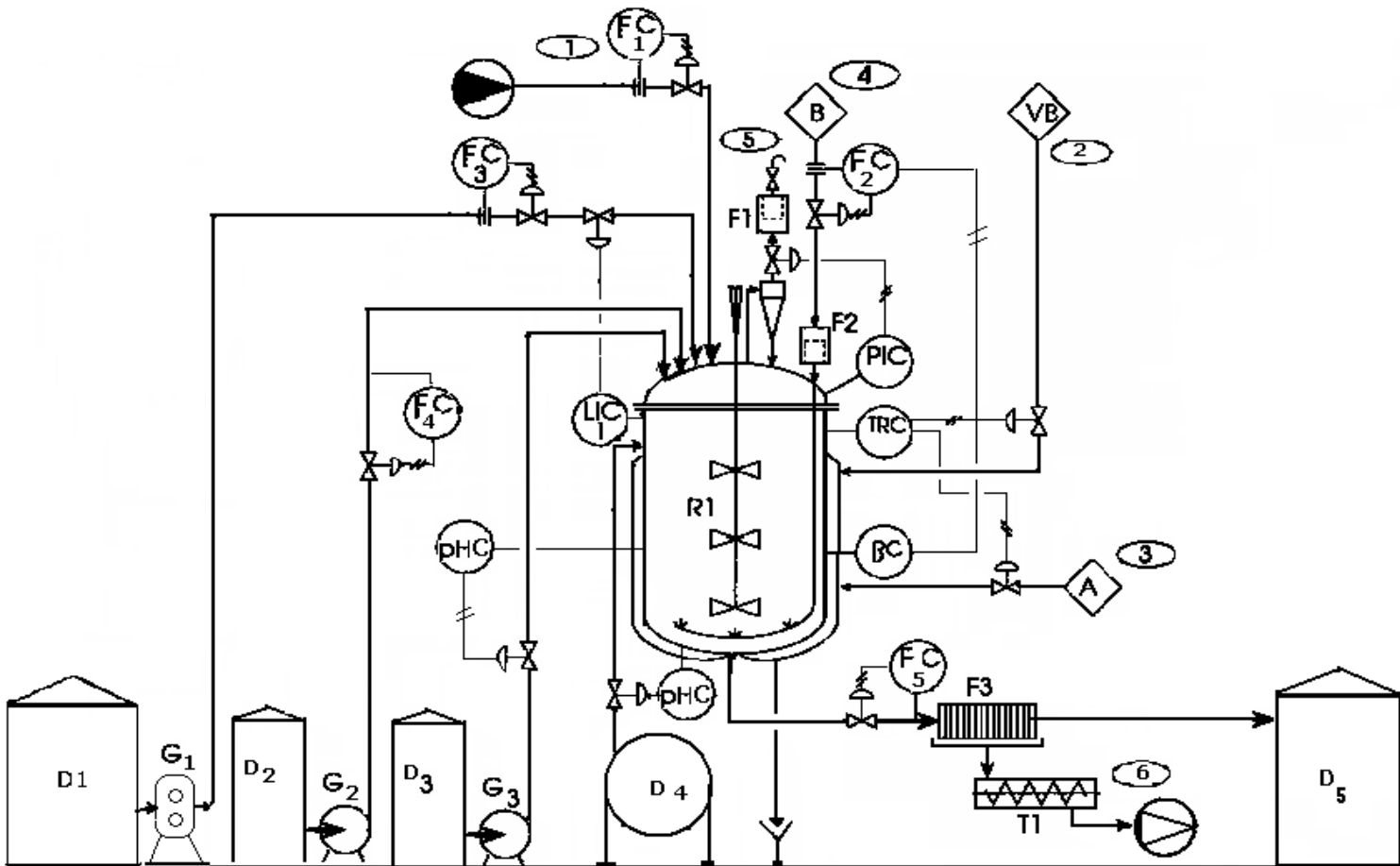


Il batterio più usato per produrre l'acido L-lattico è il *Lactobacillus Delbrueckii*, un batterio Gram + anaerobico facoltativo, il quale converte con ottime rese il 90-95% di glucosio in acido L-lattico. Questo batterio promuove la fermentazione omolattica (con l'ottenimento cioè di un solo prodotto finale). Esso infatti, essendo privo dell'enzima *piruvatodecarbossilasi* riduce l'acido piruvico ad acido lattico.

Alcune ditte producono acido L-lattico da *Lactobacillus bulgaricus*, altre da muffe (*Aspergillus*, *Mucor*, *Rhizopus*). La presenza di batteri contaminanti nella coltura dei batteri lattici comporta anche la produzione di acido D(+), grazie ad un enzima racemasi; invece le muffe non sono inquinate e producono solo la forma L(+).

La fermentazione si fa avvenire a 45-50 °C, con valori di pH mantenuti intorno a 5,5-5,8. La sterilizzazione del brodo di coltura e del fermentatore non è necessaria, perché questo batterio termofilo resiste a valori di temperatura e di pH che inibiscono la crescita di altri microrganismi.

Impianto di produzione dell'acido lattico



Microorganismi produttori di plastica biodegradabile

Molte specie batteriche producono dal loro metabolismo poliesteri che sono quasi identici a quelli impiegati oggi per produrre fibre sintetiche. Vi è però una differenza sostanziale tra le plastiche biologiche e quelle prodotte mediante sintesi: la bioplastica è biodegradabile, al contrario la plastica di sintesi è costituita da catene di poliesteri che sono speculari rispetto a quelle della bioplastica ed è appunto questa conformazione che ne inibisce la biodegradazione.

Un forte interesse di tipo tecnologico per questi biopolimeri nacque negli anni settanta in funzione delle possibilità di disporre di materiali polimerici sostitutivi alle poliolefine, sia in relazione alla crisi petrolifera che faceva ritenere prossima la fine delle scorte, sia in relazione alla crescente avversione di gruppi ecologisti e dell'opinione pubblica nei confronti di prodotti ritenuti fonte di inquinamento ambientale.

Il biopolimero simile ai poliesteri sintetici è il **PHB (poliidrossibutirrato)**, polimero termoplastico.

Questo prodotto è presente in diversi tipi di batteri sotto forma di materiale di riserva e pertanto i ricercatori di alcuni gruppi industriali (ICI) hanno sviluppato dei processi per ottenerne notevoli quantità sia perfezionando le condizioni di coltivazione dei microrganismi, sia selezionando ceppi batterici specifici per tale finalità.

Alcune società del settore delle biotecnologie hanno cercato di produrre plastiche direttamente da colture di batteri. I batteri devono essere alimentati con prodotti vegetali e così si è pensato di far produrre le bioplastiche direttamente alle piante, modificando opportunamente il loro patrimonio genetico.

Il PHB è un polimero termoplastico, isotattico, ortorombico, ad elevata cristallinità, otticamente attivo. Il poliidrossibutirrato è per molti aspetti simile al polipropilene, ma a differenza di questo ha una temperatura di transizione vetrosa troppo elevata e una resistenza all'urto troppo bassa. Inoltre la temperatura di fusione è molto vicina a quella di degradazione, il che rende problematica, se non impossibile, la lavorazione con le tecniche convenzionali per i polimeri termoplastici.

E' stato però possibile ottenere copolimeri con idrossivalerato a disposizione casuale. Il copolimero con il 20% di idrossivalerato possiede un insieme di proprietà che complessivamente consentono di affiancarlo al polipropilene e nel contempo riducono il problema della fragilità e della lavorabilità.

Il copolimero idrossibutirrato/idrossivalerato ha finora trovato prevalentemente applicazioni di nicchia, a causa del suo alto prezzo. Alcuni impieghi di potenziale maggior consumo sono stati realizzati in contesti legislativi particolari, per applicazioni che richiedevano abbinamenti di buone caratteristiche meccaniche e assoluta biodegradabilità. Ad esempio la Wella ha usato a partire dai primi anni 90 bottiglie per shampoo in Biopol.

Il PHB viene poi utilizzato quale filo di sutura in chirurgia, con il vantaggio di venire riassorbito dall'organismo dopo aver svolto la sua funzione.

Nella città di Catania ed in particolar modo nei laboratori del Parco Scientifico e Tecnologico della Sicilia (PST) si lavora per la produzione del **PHA (poidrossialcanoato)**, polimero biodegradabile e biocompatibile, nato da una forte sinergia tra l'Università di Catania, Messina e Palermo.

Grazie ad un progetto finanziato dal MIUR i ricercatori del Parco Scientifico delle tre Università Siciliane e del CNR di Napoli, in collaborazione con imprese del settore quali Novamont e AID sono riusciti a mettere a punto un metodo di produzione dei PHA innovativo e brevettato.

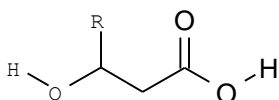
Il poliестere naturale, con caratteristiche simili al comune polipropilene di origine petrolchimica, è prodotto da microrganismi in condizione di limitazione di nutrienti e in eccesso di fonti di carbonio. La fonte usata nei laboratori del parco è una miscela di oli alimentari esausti mentre il batterio che sintetizza il PHA accumulandolo come riserva energetica nel tessuto citoplasmatico (se ne può estrarre fino al 50% del peso della biomassa batterica liofilizzata) è un patogeno del pomodoro e precisamente la **Pseudomonas corrugata PSTS A1**, un ceppo evoluto (e dunque depositato in una

gene-bank tedesca) che ha sviluppato un enzima (lipasi) più adatto alla degradazione degli oli esausti.

I poliidrossialcanoati sono macromolecole sintetizzate da più di 90 generi di batteri gram + e gram - , ad esempio Bacillus, Rhodococcus, Rhodospirillum, Pseudomonas, Azotobacter, Rhizobium, Alcaligenes/Raistonia.

In condizioni di coltura appropriate ed in particolare in carenza di qualche nutriente (ad esempio N, P, S), i poliidrossialcanoati si accumulano nel batterio sotto forma di granuli fino ad una concentrazione che può raggiungere il 90 % del peso secco della massa batterica.

I principali tipi di poliidrossialcanoati finora identificati sono poliesteri lineari testa – coda, composti da monomeri appartenenti al gruppo dei $\beta/3$ (R) idrossiacidi(in minor misura anche $\gamma,\delta,\epsilon,$ (R) idrossiacidi)



MONOMERO 3 R IDROSSIACIDO

La chiralità dei monomeri (solo eccezionalmente assente) dà origine a polimeri dotati di regolarità sterica.

Il gruppo laterale R in posizione β è un alchile con un numero di C = 1 ÷ 13 che può essere lineare o ramificato, saturo o insaturo, epossidato, con sostituenti aromatici o alogenati.

Si usa distinguere poliidrossialcanoati a catena lineare corta

R = CH₃

R = C₂H₅

e a catena lineare media

R = C₃H₇ ÷ C₁₃ H₂₇

La composizione precisa dei poliidrossialcanoati dipende dal tipo di batterio da cui si sono sintetizzati e dal mezzo di coltura.

Per la sintesi dei poliidrossialcanoati diversi tipi di batteri utilizzano monomeri provenienti da percorsi metabolici diversi.

I batteri del gruppo Raistonia producono poliidrossialcanoati a catena laterale corta, mentre quelli del tipo Pseudomonas producono poliidrossialcanoati a catena laterale media.

L'estrema variabilità della natura chimica delle catene laterali è alla base di una notevole varietà di proprietà dei poliidrossialcanoati (si va da polimeri tipicamente termoplastici, quale il poliidrossibutirrato, a gomme quale il poliidrossiottanoato) e di possibilità di interventi chimici secondari (ad esempio reticolazioni).

Il polimero sintetizzato dai ricercatori catanesi ha una catena laterale di media lunghezza che permette una lavorabilità a temperature più basse.

Secondo i ricercatori siciliani, il PHA da oli esausti, in termini economici ha il doppio vantaggio di diminuire il costo di produzione, usando una fonte pressoché gratuita e di valorizzare prodotti di scarto quali fonti rinnovabili.

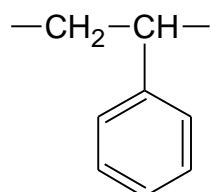
Proprio l'uso di prodotti di scarto è condizione necessaria per la diffusione commerciale del PHA, in quanto l'attuale produzione con fonti di carbonio nobili, rende il costo del biopolimero proibitivo.

Un minore costo di materia prima permetterebbe così ai polidrossialcanoati di accedere a una larga fetta nel mercato dei biopolimeri in crescita esponenziale.

Attualmente i laboratori del parco Scientifico stanno lavorando per abbassare ulteriormente il costo del PHA utilizzando il batterio *Escherichia coli*, più versatile e più produttivo rispetto alle *Pseudomonadi*.

Contemporaneamente ai nostri scienziati catanesi, alcuni scienziati irlandesi hanno isolato un batterio capace di convertire rifiuti tossici in plastica sicura e biodegradabile.

I ricercatori Connor e Ward del Department of Industrial Microbiology dell'University College di Dublino, hanno individuato una varietà di batterio che sfrutta lo stirene,



prodotto tossico di scarto dell'industria del polistirene, per produrre una tipologia di plastica PHA.

I ricercatori irlandesi puntano su una particolare specie di batterio, la ***Pseudomonas putida***, presente nel suolo e che si nutre di stirene. Tramite una serie di esperimenti hanno isolato una variante specifica, la CA-3 che converte lo stirene in un polimero di plastica, il PHA appunto, che funge da riserva energetica. Lo stirene viene completamente trasformato in PHA e nel processo si elimina tutto il materiale inquinante.

La plastica prodotta da questo batterio è un polimero elastico, con un'ampia gamma di possibili applicazioni sia industriali che commerciali. Può essere usato nelle protesi mediche, nelle strumentazioni per la manipolazione dei tessuti biologici, nei cerotti, nelle confezioni per medicinali, nei rivestimenti del cartone e nei materiali plastici resistenti al calore.

.....

Gli aspetti bio: biodegradabilità e origine da bio-masse

I due argomenti della biodegradabilità e della provenienza da risorse annualmente rinnovabili costituiscono i plus ambientali e poi commerciali di queste plastiche. Le ultime tendenze spingono quasi tutti i produttori ed utilizzatori a mettere in evidenza la provenienza da risorse rinnovabili ed i vantaggi correlati: diminuzione di risorse fossili, riduzione di emissioni di CO₂ e in aggiunta possibilità di creare filiere locali che mettano in ciclo chiuso la produzione agricola di biomasse e la produzione di bioplastiche in bioraffinerie regionali. In Italia l'azienda Novamont che produce il **mater-bi** ha creato una filiera con 600 imprenditori agricoli finalizzata proprio alla gestione integrata della produzione di biomasse e la trasformazione in bioplastiche.

Biodegradabilità e compostabilità

La biodegradabilità è la caratteristica delle sostanze e dei materiali naturali di essere assimilati dai microrganismi e di essere così immessi nei cicli naturali.

Un cumulo di rifiuti organici è appetibile per i microrganismi che cominciano a consumare le sostanze nutritive, ossia a degradare le sostanze organiche, producendo CO₂, H₂O e calore. Alla fine del processo il rifiuto iniziale si è trasformato in una sostanza chiamata compost che assume l'odore e l'aspetto del suolo fertile ed è sanificato e stabilizzato in quanto privo di microrganismi patogeni e di materiale putrescibile.

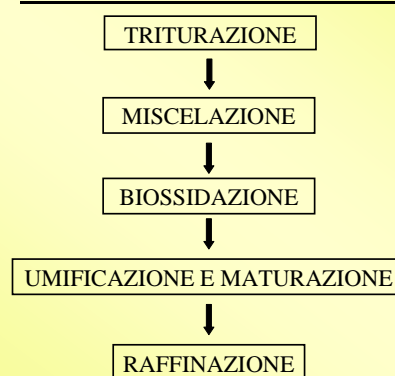
Il compostaggio è un processo biologico di tipo aerobico i cui risultati sono la stabilizzazione, l'igienizzazione e l'umificazione degli scarti organici.

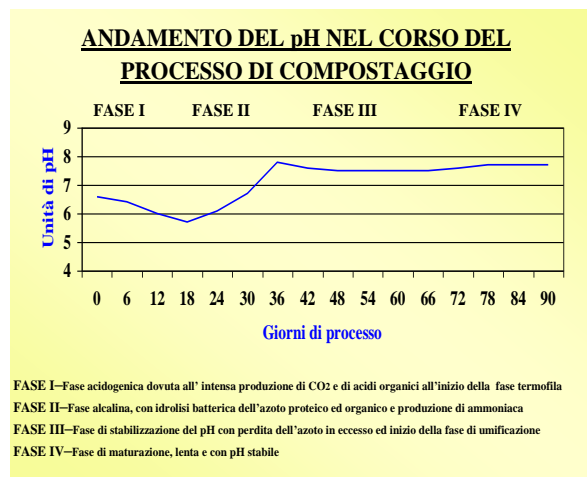
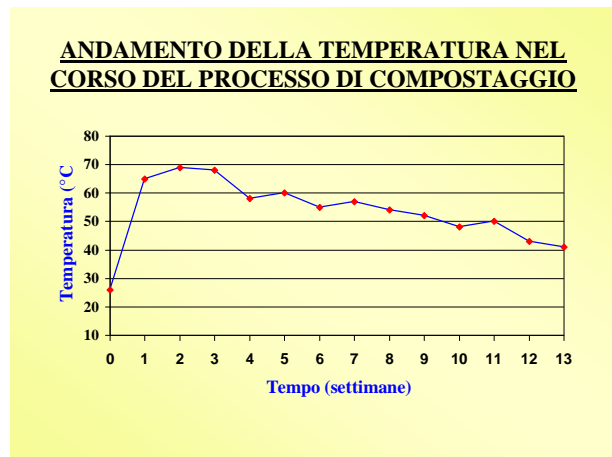
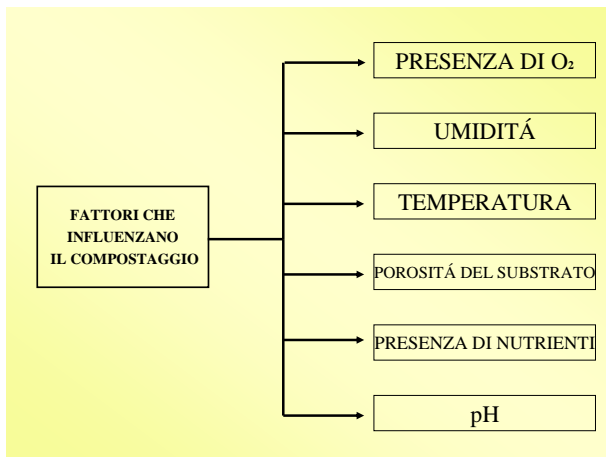
Le plastiche biodegradabili sono ammesse al compostaggio ma solo se rispondono ai criteri stabiliti dalle norme che definiscono i materiali compostabili. Il compostaggio di materiali è avvenuto in passato in assenza di regole e nell'anarchia e ha creato molti danni. Ora non è più possibile grazie alla norma europea EN13432.

PROCESSI DEGRADATIVI DELLA MATERIA ORGANICA

Degradazioni aerobiche		Degradazioni anaerobiche	
CO ₂	← +O ₂	C	→ -O ₂
fosfati	←	P	→ PH ₃
solforati	←	S	→ H ₂ S
nitrati	←	N	→ NH ₃

FASI DEL COMPOSTAGGIO





Gli allievi misurano mediante un termometro con sonda la temperatura del compost

Dopo una prima fase in cui si ha un innalzamento repentino della temperatura segue una fase di maturazione in cui la temperatura si stabilizza e raggiunge alla fine del processo un valore pari alla temperatura ambiente.

Dalle misure di pH eseguite sul compost mediante un pHmetro per misure di pH nel terreno si sono effettivamente rilevate 4 fasi in funzione del pH così come illustrato nel grafico sopra riportato:

- FASE I Fase acidogena dovuta all' intensa produzione di CO₂ e di acidi organici all'inizio della fase termofila
- Fase II Fase alcalina con idrolisi batterica dell'azoto proteico ed organico e produzione di ammoniaca
- Fase III Fase di stabilizzazione del pH con perdita dell'azoto in eccesso ed inizio della fase di umificazione
- Fase IV Fase di maturazione, lenta e con pH stabile

Il processo di compostaggio può essere suddiviso quindi in due fasi:

- Fase attiva di biossidazione accelerata in cui sono più rapidi ed intensi i processi degradativi a carico delle componenti organiche maggiormente fermentescibili; in questa fase si raggiungono elevate temperature, occorre drenare l'eccesso di calore e si ha un'elevata richiesta di ossigeno necessaria per le reazioni biochimiche
- Fase di maturazione in cui si completano i fenomeni degradativi a carico delle molecole meno reattive ed in cui intervengono reazioni di trasformazione e polimerizzazione della

lignina che portano alla sintesi delle sostanze umiche. Le esigenze di drenaggio di calore e quelle di adduzione di ossigeno al sistema sono minori rispetto alla fase attiva.

I fattori principali di controllo del processo che garantiscono le ottimali condizioni di sviluppo della microflora e che consentono di accelerare le reazioni di decomposizione e trasformazione sono:

- Concentrazione di ossigeno : la permanenza a livelli superiori al 15% garantisce una condizione di perfetta aerobiosi indispensabile per il metabolismo batterico; ciò consente di ridurre i fenomeni putrefattivi.
- Temperatura: la temperatura si innalza come conseguenza del calore biogeno sviluppato dai processi degradativi; il suo accumulo nella massa dipende dall'equilibrio tra :
 - ✓ Sviluppo di calore (legato alla fermentescibilità)
 - ✓ Dispersione di calore (legato alla dimensione della massa e alla sua umidità)

Attualmente il compostaggio è applicato su rifiuti selezionati, contenenti cioè solo materiale organico biodegradabile. Le plastiche tradizionali sono bandite perché non biodegradabili e causano contaminazione.

Anche se la maggior parte delle bioplastiche sono biodegradabili, la strada del compostaggio non deve essere vista come l'unica soluzione possibile.

E' attualmente in studio l'alternativa del riciclo meccanico e del riciclo chimico e anche della combustione.

La biodegradabilità rimane in ogni caso un plus fondamentale per alcune applicazioni quali le borse per i rifiuti organici, i film da pacciamatura e varie altre applicazioni in agricoltura che beneficiano di una gestione non differenziata della parte plastica che può andare al compostaggio assieme alla parte organica.

I prodotti biodegradabili offrono un'interessante alternativa ai prodotti tradizionali poiché alla fine del loro utilizzo si biodegradano in campo senza la necessità di recupero e smaltimento

E' ovviamente necessario garantire una reale biodegradabilità e innocuità ambientale delle plastiche sparse nel suolo. A tal proposito i materiali plastici che soddisfano i requisiti richiesti possono acquisire il marchio OK biodegradabile soil.

Dubbi e perplessità

I dubbi e le perplessità riguardanti la produzione delle bioplastiche sono principalmente dovuti a :

1) Additivi chimici

In alcuni casi l'elemento di base ossia l'amido viene arricchito con prodotti chimici di sintesi (pigmenti sintetici per il colore, plastificanti) per poter aumentare le prestazioni del prodotto come la resistenza al calore e la rigidità. In genere nessun produttore è preciso sul tipo di additivo utilizzato in quanto spesso l'informazione è coperta da segreto industriale. La legge impone che per poter dichiarare "compostabile" un materiale sia necessario sottoporre il materiale stesso a dei test di cessione per verificare quali e quanti inquinanti vengono eventualmente rilasciati nel terreno, bisognerebbe quindi evitare di usare additivi tossici.

In Italia il Mater-bi già presente da tempo nel mercato possiede un marchio di compostabilità riconosciuto.

2) Chimica e genetica

L'industria chimica ambisce ovviamente ad avere grande disponibilità di amido a costi più bassi possibili. La coltivazione del mais è però economicamente ed ambientalmente delicata. Esiste la possibilità di malattie per le piante e quindi la necessità di ricorrere a costosi e pericolosi antiparassitari e pesticidi; inoltre c'è un elevato fabbisogno idrico della pianta inteso come approvvigionamento di acqua ma anche come consumo energetico per l'irrigazione. Per cercare di risolvere questi inconvenienti le aziende utilizzano tecniche di ingegneria genetica, mutando le caratteristiche naturali delle piante; tali tecnologie consentirebbero di abbassare i costi di produzione del mais con una modifica alla resistenza alle malattie e al fabbisogno idrico e con una produzione di amido nei chicchi sempre più alta possibile.

3) Riciclaggio

Per il corretto riciclaggio della plastica tradizionale è opportuno evitare la contaminazione con la bioplastica. Se il PLA diventasse un prodotto a largo consumo bisognerebbe pensare di separarlo dalla normale plastica; bisognerebbe quindi prevedere campagne di informazione per i cittadini per evitare errori nella differenziazione della plastica con conseguenze negative per il riciclaggio. Questo comporterebbe di attivare una nuova filiera commerciale, ben distinta da quella della plastica tradizionale oppure si dovrebbe imporre un unico colore per il PLA.

5) Problemi economici e politici

Per consentire la realizzazione della produzione delle bioplastiche bisogna considerare anche la convenienza economica. Infatti la produzione della plastica tradizionale è talmente radicata nella richiesta da parte dei consumatori, che ci vorrebbero molti anni affinché si renda competitivo nei costi, l'utilizzo delle bioplastiche. Un consumatore, nella fase di acquisto del prodotto, è portato a scegliere quello che costa di meno e quindi per poter rendere competitivi i costi delle bioplastiche, queste ultime dovrebbero avere lo stesso prezzo delle tradizionali.

Questa competitività è infatti alla base della ricerca. Comunque, la produzione delle bioplastiche è un mercato in crescita in quanto si è cominciato a diffondere l'uso nel "bio-imballaggio", cioè l'imballaggio di generi alimentari che molte catene di supermercati hanno già adottato.

La diffusione delle bioplastiche dovrebbe essere promossa anche da parte dei legislatori.

Attualmente in Europa solo la Francia e la Germania se ne stanno occupando politicamente, in quanto l'utilizzo delle bioplastiche è considerata da questi Stati uno dei maggiori fattori della difesa dell'ambiente.

Per quanto concerne il resto dell'Europa, gli interventi legislativi dovrebbero essere mirati a concedere maggiori sgravi fiscali alle aziende che vorrebbero produrre il PLA, con aiuti economici da parte dell'Unione Europea.

A livello politico, anche in conseguenza dei recenti conflitti con i Paesi produttori di petrolio, la bioplastica rappresenta l'alternativa ideale, in quanto soddisfa le esigenze del mercato dal punto di vista ecologico. Inoltre anche nell'eventuale caso d'insufficienza di fornitura del petrolio, il raggiungimento di nuove tecnologie porterebbe benessere a tutto il continente.