



PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI FILM COMPOSITI AUTOPORTANTI PER L'IMBALLAGGIO ALIMENTARE

Questo lavoro ha concorso all'assegnazione del "Premio Giovane Ricercatore 2024" della Divisione di Chimica Analitica ed è incentrato sullo sviluppo di un film composito autoportante i cui protocolli di sintesi della matrice e delle cariche attive sono stati messi a punto nel rispetto dei principi della Green Chemistry. I materiali compositi sono stati caratterizzati attraverso varie tecniche chimico-analitiche ed hanno mostrato una significativa attività antimicrobica. I film sono pertanto degli ottimi candidati per applicazioni nell'imballaggio alimentare.

Questo studio è focalizzato sulla messa a punto del processo di preparazione di film compositi di chitosano, polimero bio-derivato e biodegradabile, e particelle sub-micrometriche di rame. Lo scopo era ottenere un film autoportante con buona resistenza meccanica, potenzialmente utilizzabile come imballaggio alimentare per prevenire il deterioramento dei prodotti ortofruttilicoli. La necessità di ridurre gli sprechi di cibo, infatti, risulta essere una sfida di primaria importanza; in questo contesto, l'utilizzo di un imballaggio che unisca la funzione di isolamento dell'alimento dall'ambiente esterno ad un'azione antimicrobica, può prolungare la durata di conservazione degli alimenti. Non è tuttavia da trascurare la necessità di mettere a punto processi che abbiano un basso impatto ambientale, sfruttando trattamenti termici moderati, solventi acquosi, una quantità limitata di reagenti ed assenza di sottoprodotti pericolosi. I prodotti di sintesi dovrebbero essere inoltre sicuri, anche alla fine del loro ciclo vitale, e biodegradabili.

Anzitutto è stato messo a punto un metodo per la sintesi di particelle di rame stabilizzate da poli-*n*-vinilpirrolidone (Cu@PVP) [1, 2], che si basa

sulla riduzione del solfato di rame pentaidrato (CuSO₄·5H₂O) mediante D(+)-glucosio. L'ambiente di reazione è stato reso basico (pH≥9) mediante l'aggiunta di NaOH 5%_{w/w}, così da assicurare la presenza di anelli aperti di glucosio, con gruppi aldeidici liberi. La reazione è stata condotta ad una temperatura di 80 °C ed il solvente utilizzato è una soluzione acquosa di PVP; il polimero, oltre a svolgere il ruolo di un agente stabilizzante, funge da barriera nei confronti dell'ossigeno disciolto in soluzione, eliminando la necessità di atmosfera inerte per prevenire l'ossidazione delle particelle di rame [3]. Lasciando fissa la concentrazione del CuSO₄·5H₂O a 0,01 M, sono stati variati indipendentemente la concentrazione di PVP, quella di glucosio, ed il tempo di sintesi, al fine di verificare l'influenza di ciascuno dei parametri sulle particelle ottenute. Lo scopo principale era quello di trovare le condizioni opportune affinché le dimensioni delle Cu@PVP fossero sub-micrometriche, in modo tale da massimizzare l'efficacia antimicrobica senza tuttavia incorrere in rischi nano-tossicologici [4].

Per valutare l'effetto dell'agente stabilizzante sono state testate tre concentrazioni di PVP: 5 mM, 2 mM

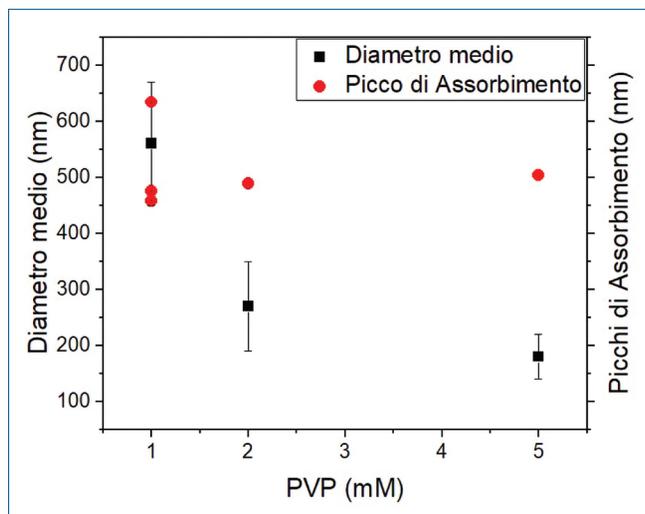


Fig. 1 - Influenza della concentrazione di PVP su dimensioni e stato di ossidazione delle Cu@PVP; parametri di sintesi: 2h, [glucosio]=0,16 g/mL. $[CuSO_4]=0,01$ M. L'errore associato alle posizioni dei massimi di assorbimento è $\pm 0,5$ nm

e 1 mM; i risultati hanno evidenziato come ciò influisca sia sulle dimensioni delle Cu@PVP che sullo stato di ossidazione del rame. In Fig. 1 si osserva che all'aumentare della concentrazione di PVP le dimensioni medie delle particelle diminuiscono; ciò suggerisce che la presenza nell'ambiente di reazione di un maggior numero di catene polimeriche riduca la velocità di accrescimento delle particelle, a parità delle altre condizioni. Per PVP 1 mM, inoltre, nello spettro UV-Vis si è osservata la presenza di picchi di assorbimento tipici degli ossidi rameosi e rameico; ciò indica che, se la concentrazione di PVP è troppo bassa, esso non riesce a prevenire l'ossidazione superficiale delle particelle. Sulla base di tali evidenze, per i test successivi, si è utilizzata la concentrazione 2 mM di PVP, che garantisce particelle di Cu(0) con dimensioni ottimali e minimizza il quantitativo di polimero necessario. Successivamente è stata valutata l'influenza del riducente, il D(+)-glucosio, utilizzando quattro diverse concentrazioni: 0,16 g/mL, 0,08 g/mL, 0,06 g/mL e 0,04 g/mL. In Fig. 2 si osserva come, a parità degli altri parametri di sintesi, la variazione della concentrazione di glucosio abbia effetti analoghi a quelli osservati per il PVP, influenzando dimensioni e stato di ossidazione delle particelle sintetizzate; questo è spiegato dal ruolo svolto dai prodotti di ossidazione del glucosio, (acidi gluconico, glicerico e glicolico) i cui anioni stabilizzano elettrostaticamente la dispersione colloidale, coordinando la

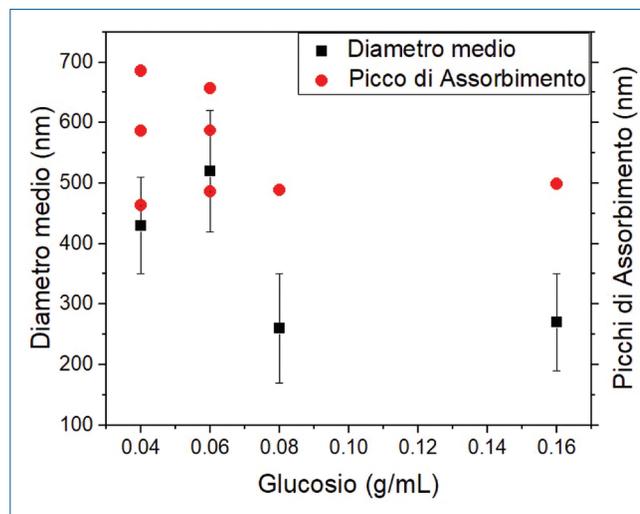


Fig. 2 - Influenza della concentrazione di glucosio su dimensioni e stato di ossidazione delle Cu@PVP; parametri di sintesi: 2h, [PVP]=2 mM. $[CuSO_4]=0,01$ M. L'errore associato alle posizioni dei massimi di assorbimento è $\pm 0,5$ nm

superficie delle particelle in crescita. Una maggior concentrazione di glucosio, quindi, permette di sintetizzare particelle di dimensioni non troppo elevate e di prevenire l'ossidazione del rame.

Nel valutare l'influenza del tempo di reazione, inoltre, si è avuta una conferma del ruolo svolto dai prodotti di ossidazione del glucosio: per maggiori concentrazioni di riducente, a parità di tempo di reazione, le particelle ottenute sono più piccole, indice di una cinetica di accrescimento più lenta dovuta alla maggior coordinazione dei nuclei di cristallizzazione di Cu. Infine, un tempo di reazione superiore alle 2 h non porta ad un significativo aumento della resa di processo. Alla luce dei risultati ottenuti, quindi, le condizioni migliori di sintesi sono state identificate come: 0,08 g/mL di glucosio, 2 mM di PVP e 2 h come tempo di sintesi.

La dispersione colloidale di Cu@PVP ottenuta secondo i parametri su descritti, è stata sottoposta a tre cicli di centrifuga per rimuovere i sottoprodotti di reazione ed il PVP non legato; il pellet risultante è stato poi risospeso in etanolo (EtOH) ed è stato utilizzato per funzionalizzare le pellicole di chitosano (CS), ottenute modificando una procedura messa a punto nel nostro gruppo di ricerca [5]. La matrice polimerica è stata preparata solubilizzando il chitosano cloridrato in acido acetico 1%_{v/v} e, successivamente, aggiungendo come reticolanti acido tannico (anch'esso reagente di derivazione biologica) e glutaraldeide 2%_{v/v}. L'utilizzo di EtOH nella procedura di

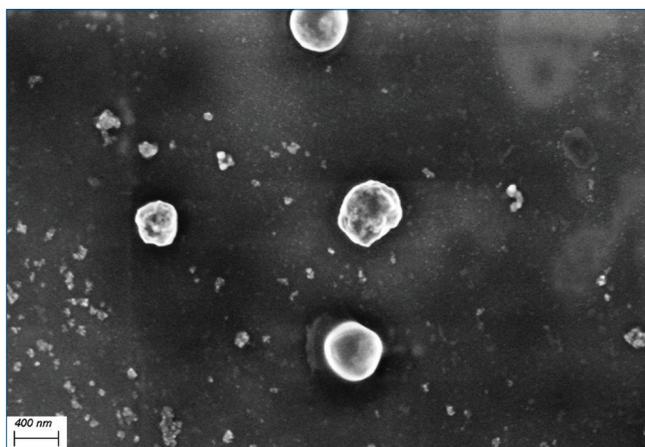


Fig. 3 - Micrografia SEM del composito; si osserva una buona dispersione delle nanoparticelle le cui dimensioni in accordo con quelle attese

evaporazione del solvente è stato sostituito dall'aggiunta di un volume equivalente di sospensione di Cu@PVP 1 g/L in EtOH. La soluzione ottenuta è stata poi trasferita in piastre di Petri e lasciata in stufa a 50 °C per tutta la notte. Dal punto di vista morfologico, le pellicole sono state sottoposte a caratterizzazione mediante microscopia elettronica a scansione (SEM): le immagini hanno rilevato la presenza di particelle sferoidali di Cu, di dimensioni comprese tra i 200-400 nm di diametro, uniformemente distribuite all'interno del film composito (Fig. 3).

Le pellicole autoportanti così preparate sono state sottoposte a misure di assorbimento di acqua al fine di valutarne stabilità e resistenza all'umidità. Tali esperimenti hanno evidenziato come il film modificato con Cu@PVP intrappolasse più acqua e risultasse più fragile di quello preparato in assenza delle stesse ed impiegato come controllo. La soluzione di polimero reticolato per evaporazione del solvente e le pellicole sono state, quindi, caratterizzate dal punto di vista reologico così da migliorarne le proprietà meccaniche. Si è osservato che la viscosità *zero-shear* risulta sempre più bassa, a parità di concentrazione del polimero, in presenza delle particelle: ciò è causato probabilmente al fatto che la presenza di Cu@PVP di dimensioni intorno ai 200 nm limita la reticolazione del polimero e la formazione di una rete compatta, il che è in accordo con il maggior assorbimento di acqua constatato. Assumendo come ottimali le caratteristiche reologiche del film 1,5%_{w/w} di solo CS, proprietà analoghe, in termini di viscosità e assorbimento di acqua, sono state ottenute per il film compo-

sito a concentrazione di polimero pari a 1,9%_{w/w}. Per verificare la potenziale efficacia antimicrobica dei film compositi è stato quantificato il rilascio di ioni rame nel tempo; nella prima ora si è osservata una sovra-saturazione della soluzione da parte degli ioni Cu²⁺, seguita da una cinetica di rilascio dello pseudo-primo ordine; la disponibilità di ioni bioattivi in soluzione è prolungata nel tempo, fino a 24 h. I risultati conseguiti hanno aperto la strada a test *in vitro* sull'inibizione della crescita di tre tipici miceti responsabili del deterioramento di prodotti ortofrutticoli: in tutti i casi già le pellicole di solo CS si sono rivelate efficaci, ma le prestazioni sono state ulteriormente migliorate dall'azione sinergica del CS e degli ioni Cu²⁺ rilasciati in modo controllato dal film composito.

Il lavoro svolto potrebbe, quindi, aprire la strada ad un imballaggio alimentare che riduce l'impatto ambientale legato agli sprechi di cibo e alla produzione e smaltimento di plastiche a base di petrolio.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M.C. Sportelli *et al.*, *Chem. Eur. J.*, 2023, **29**, e202203510.
- [2] D. d'Agostino *et al.*, *Food Chem.*, 2025, **464**, 141823.
- [3] T. Morioka *et al.*, *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, **27**, 1627.
- [4] S. Naz *et al.*, *IET Nanobiotechnol.*, 2020, **14**, 1.
- [5] E.A. Kukushkina *et al.*, *Int. J. Mol. Sci.*, 2022, **23**, 15818.

Preparation and Characterization of Self-Standing Composite Films for Food Packaging

This work contributed to the awarding of the "Premio Giovane Ricercatore 2024" by the Analytical Chemistry Division of the Italian Chemical Society (SCI). It focuses on the development of a self-standing composite film. The synthesis protocols for the polymer matrix and active loadings were designed in compliance with the principles of Green Chemistry. The composite materials were characterized using various analytical techniques, and showed a significant antimicrobial activity. Therefore, the films are excellent candidates for applications in food packaging.