



## Utilizzo di nanomateriali nell'imballaggio attivo a base cellulosica

**Graziano Elegir – AREA CARTA**  
**Responsabile Settore Chimica e Ambiente**

**Food packaging in carta e cartone: innovazioni contro gli sprechi**

**Milano, Palazzo Turati 24 marzo 2017**

# Servizi nel settore packaging cellulosico

- **Prove fisico-meccaniche**
  - Omologazione imballaggi per merci pericolose
- **Fine vita prodotto direttiva 94/62/EC**
  - Riciclabilità dei prodotti nella filiera della carta EN 13430/Aticelca MC 501-13
  - Biodegradabilità & Compostabilità EN13432
- **Conformità/consulenza legislativa MOCA**
  - DM 21/03/73
  - BfR e altre legislazioni EU
  - GMP 2023/2006
  - Reg.1935/04 definizione del Piano analitico per risk assessment
- **Progetti di Ricerca & Sviluppo**
  - **Sustainpack 6FP (2004-2008)**
    - *modifiche chimico enzimatiche delle fibre cellulosiche*
  - **Sunpap 7FP (2008-2011)**
    - *preparazione e applicazione della nanocellulosa- MFC*
  - **Newgenpak 7FP (2011-2015)**
    - *Imballaggio attivo antimicrobico a base di nanoparticelle metalliche*



INNOVHUB  
STAZIONI SPERIMENTALI  
PER L'INDUSTRIA

Innovazione e ricerca



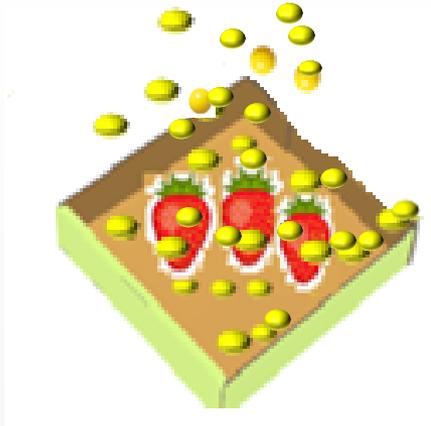
THE ITALIAN PULP AND PAPER RESEARCH INSTITUTE  
STAZIONE SPERIMENTALE  
CARTA, CARTONI E PASTE PER CARTA

# Imballaggio antimicrobico: applicazioni

- **SUPERFICI ANTIMICROBICHE**
  - Superfici attive autopulenti e/o decontaminanti
- **IMBALLAGGI BIOMEDICALI**
  - Prevenzione della contaminazione microbica
  - Contributo nel ridurre fenomeni di resistenza agli antibiotici
- **IMBALLAGGIO ATTIVO PER ALIMENTI**
  - **Aumento della shelf life dell'alimento**
    - La proliferazione microbica è uno dei fattori più importanti nel deterioramento del cibo.
    - Riduzione dei conservanti nell'alimento



# Imballaggio attivo: meccanismo



## MECCANISMO A RILASCIO

- ✓ L'antimicrobico è incorporato nel materiale o coating
- ✓ Diminuzione dell'attività nel tempo



## MECCANISMO A CONTATTO

- ✓ L'antimicrobico è immobilizzato sul materiale.
- ✓ L'azione antimicrobica avviene all'interfaccia.
- ✓ Effetto prolungato nel tempo.

# 1) Inclusione nanoparticelle di ZnO in matrice polimerica di PLA

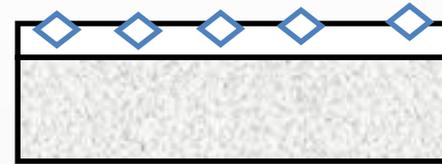
✓ ZnO NPs (Zano® 20 Plus-3) 30 nm

NPs in PLA: 0.5% - 1% - 3%

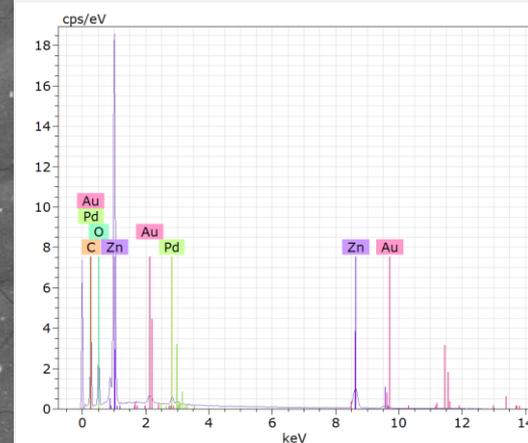
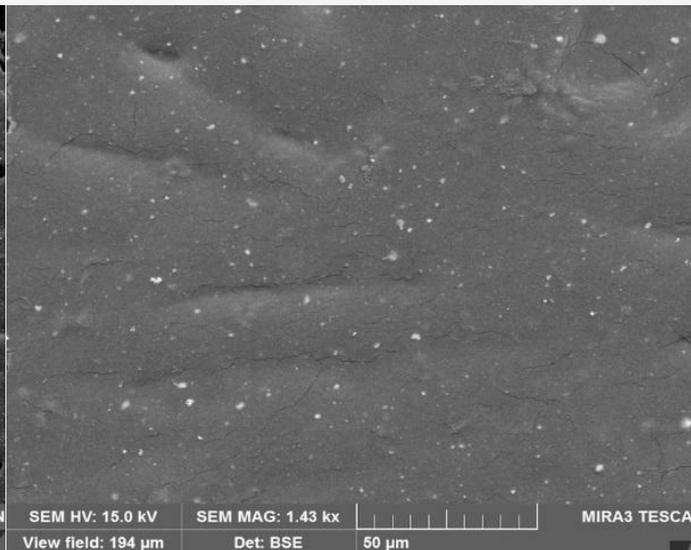
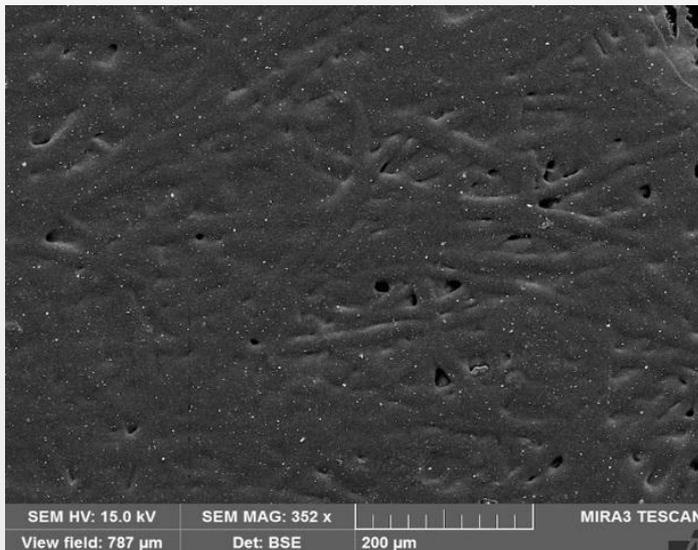
✓ Lab film applicator (Elcometer 4340)

✓ Spessore film PLA: 50 micron

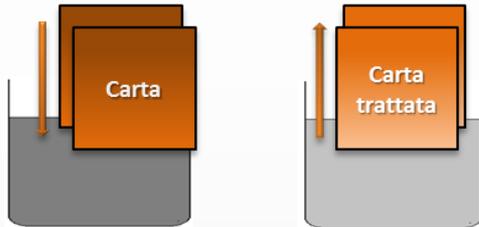
✓ Carta kraft sbiancata (106 g/m<sup>2</sup>)



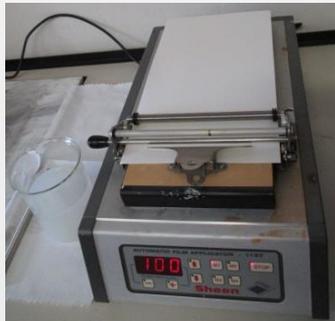
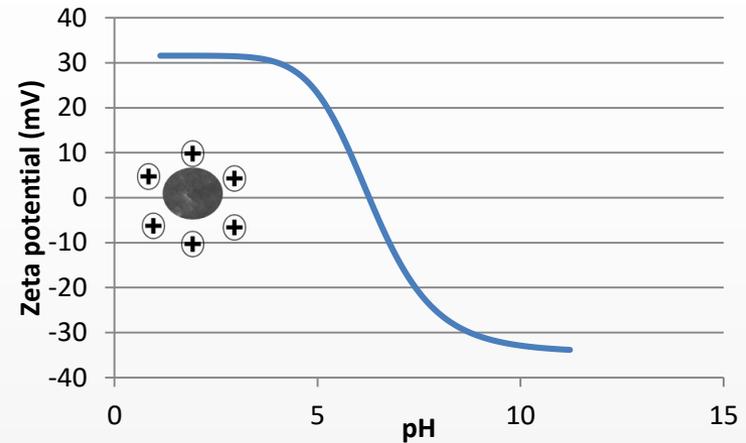
## Immagini SEM e misura ZnO NPs mediante EDX



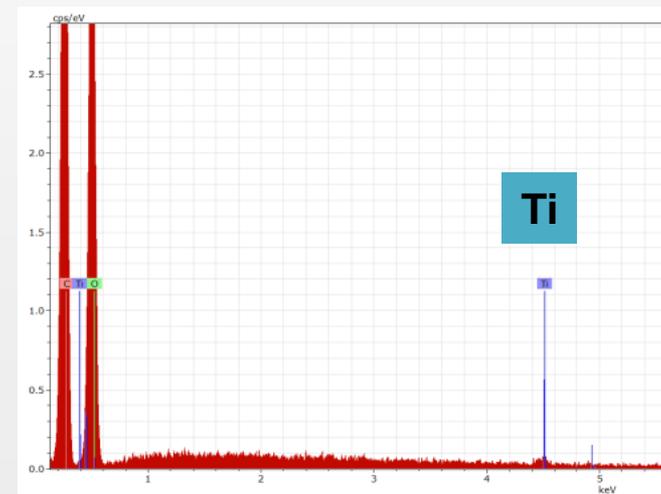
# 2) Nanoparticelle di biossido di titanio



**Carte idrofiliche: impregnazione**



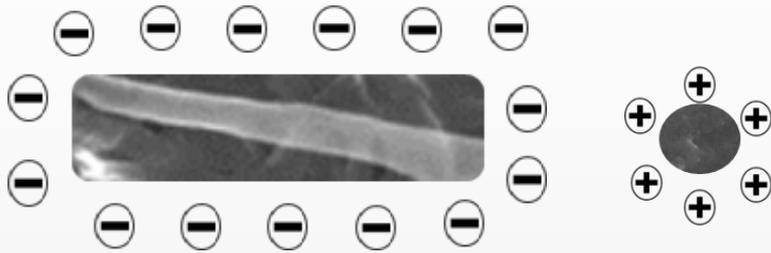
**Carte idrofobiche: spalmatura**



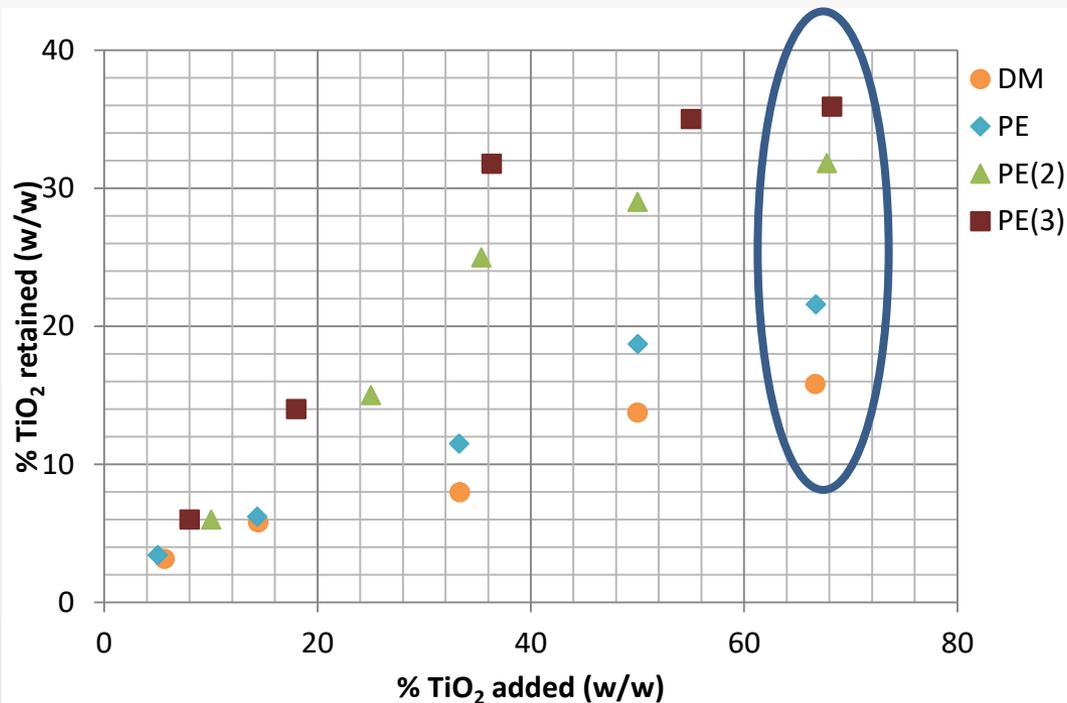
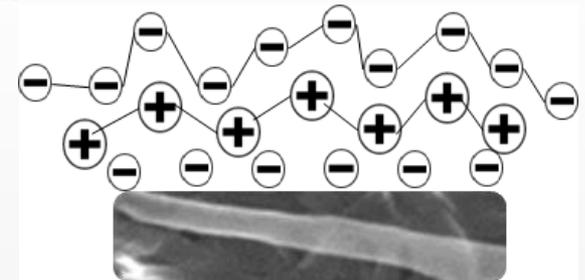
Titanio sulla carta misurato mediante SEM-EDX e ICP-MS

# Nanocellulosa funzionalizzata con biossido di titanio

## 1. Legame diretto con nanocellulosa (MFC)



## 2. Layer-by-layer assembly con polielettroliti



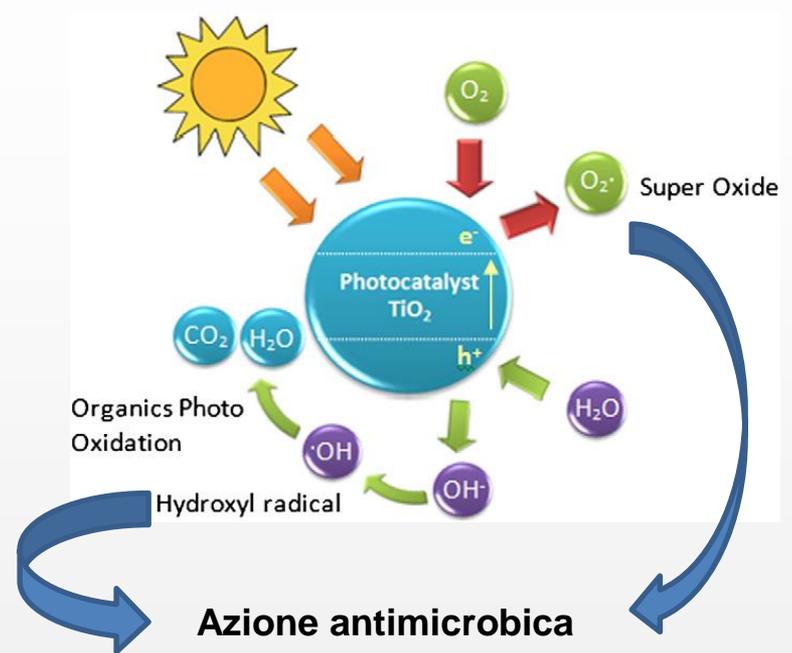
# 2) Nanoparticelle di biossido di titanio

## Biossido di titanio

- Attività antibatterica
- Attività anti-fungina
- Degradazione di molecole organiche

## Applicazioni

Superfici disinfettanti  
Anti-smog  
Settore biomedicale



**Possono essere impiegate nell'imballaggio cellulosico?**

**Possibile doppio effetto: antibatterico + degradazione di molecole organiche**



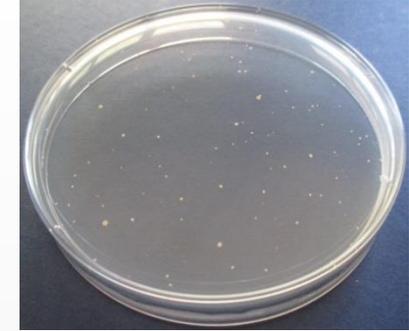
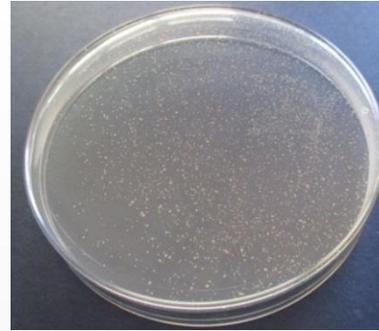
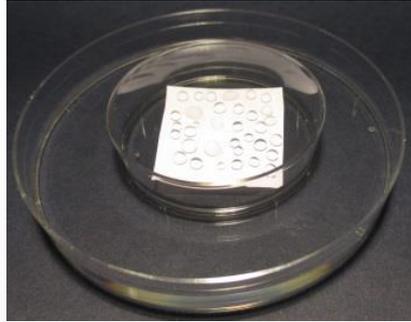
INNOVHUB  
STAZIONI SPERIMENTALI  
PER L'INDUSTRIA



THE BRUNNEN PULP AND PAPER RESEARCH INSTITUTE  
STAZIONE SPERIMENTALE  
CARTA, CARTONI E PASTE PER CARTA



# Attività antibatterica di carte trattate in superficie con biossido di titanio



**Carta non trattata**

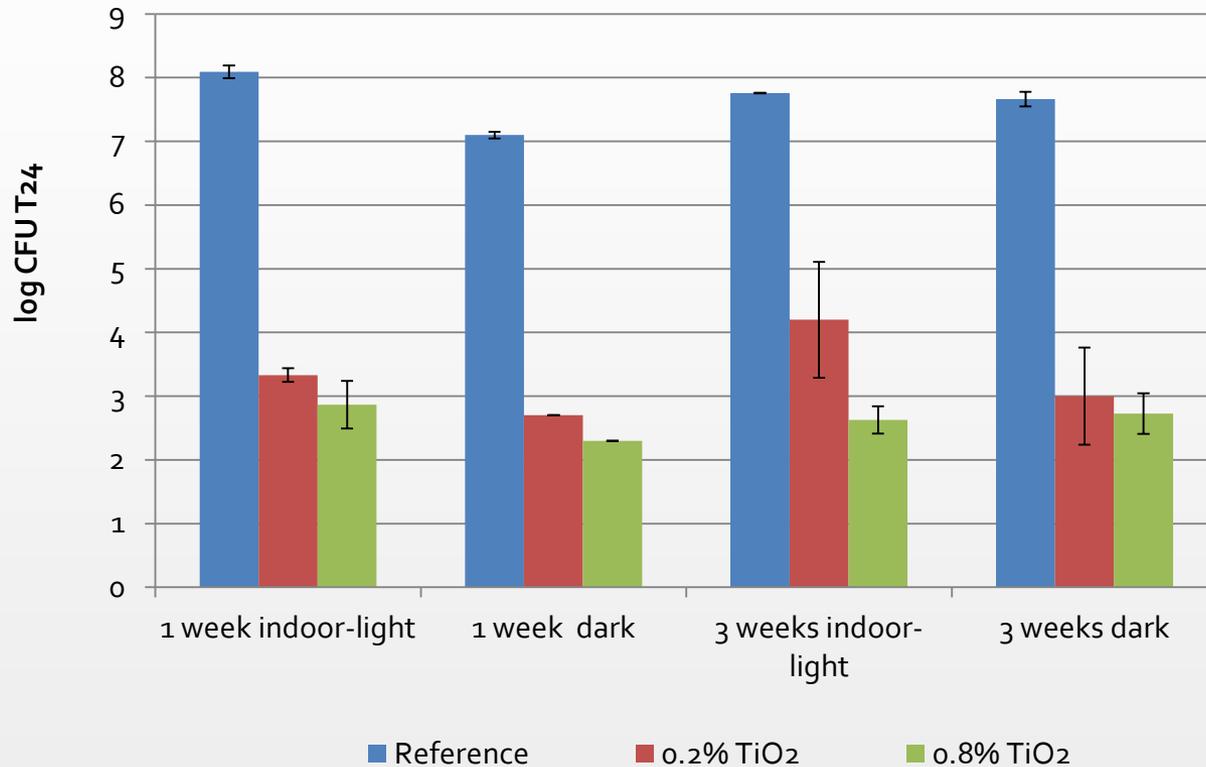
**Carta antibatterica**

*Estrazione e conta batteri dopo 24 ore di contatto*

Attivazione con lampada a basso contenuto di UV

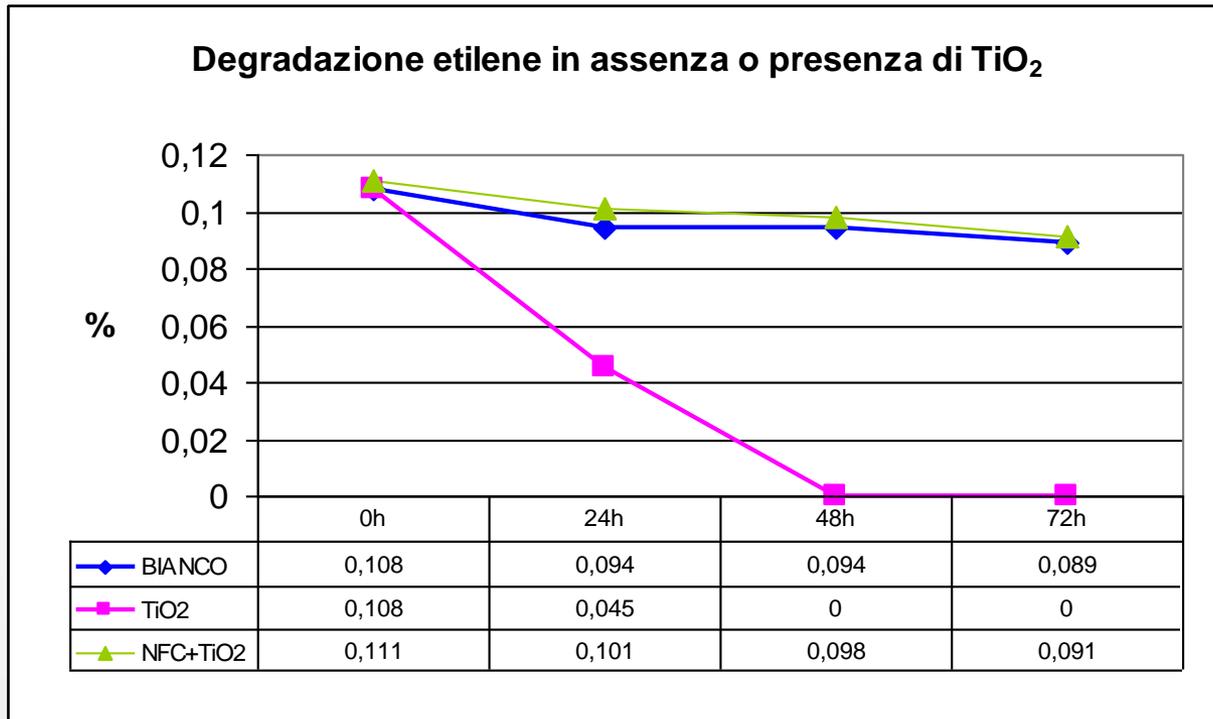
Sistema antimicrobico	Gram positive <i>S. aureus</i>	Gram negativi <i>P. aureoginosa and E.coli</i>
TiO2 NPs 0.2% w/w	4.1	> 6
TiO2 NPs 0.8% w/w	6.0	> 6
TiO2-MFC coating (0.7 g/m <sup>2</sup> )	1.8	> 2
TiO2-MFC coating (4.0 g/m <sup>2</sup> )	2.7	> 3

# Stabilità dell'attività antibatterica nel tempo



**Buone probabilità di ottenere una estensione della shelf-life**

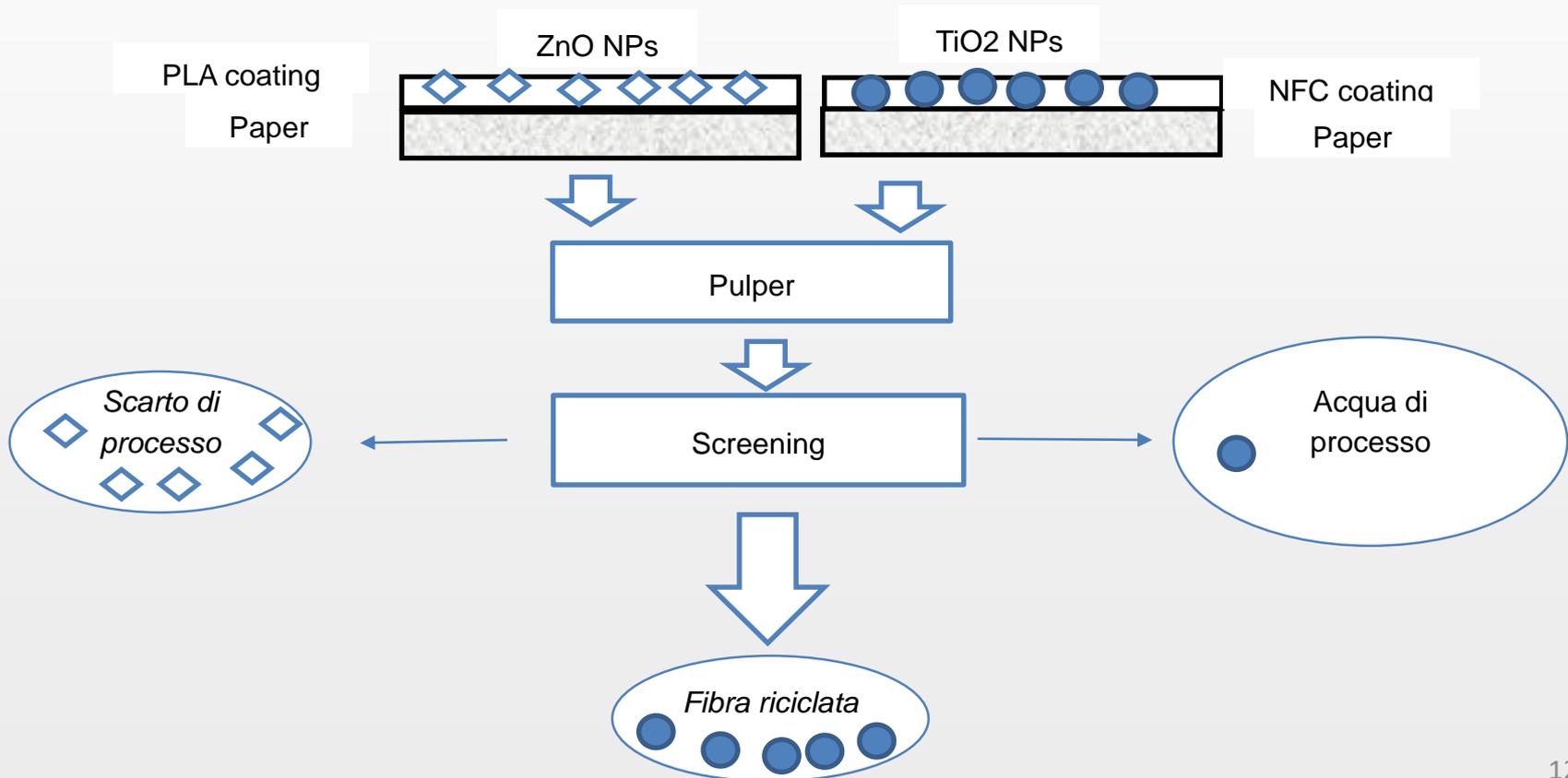
# Degradazione etilene ?



**Il biossido di titanio in sospensione degrada l'etilene ma non siamo riusciti a dimostrare la degradazione dell'etilene con carte trattate a bassa concentrazione di NPs.**

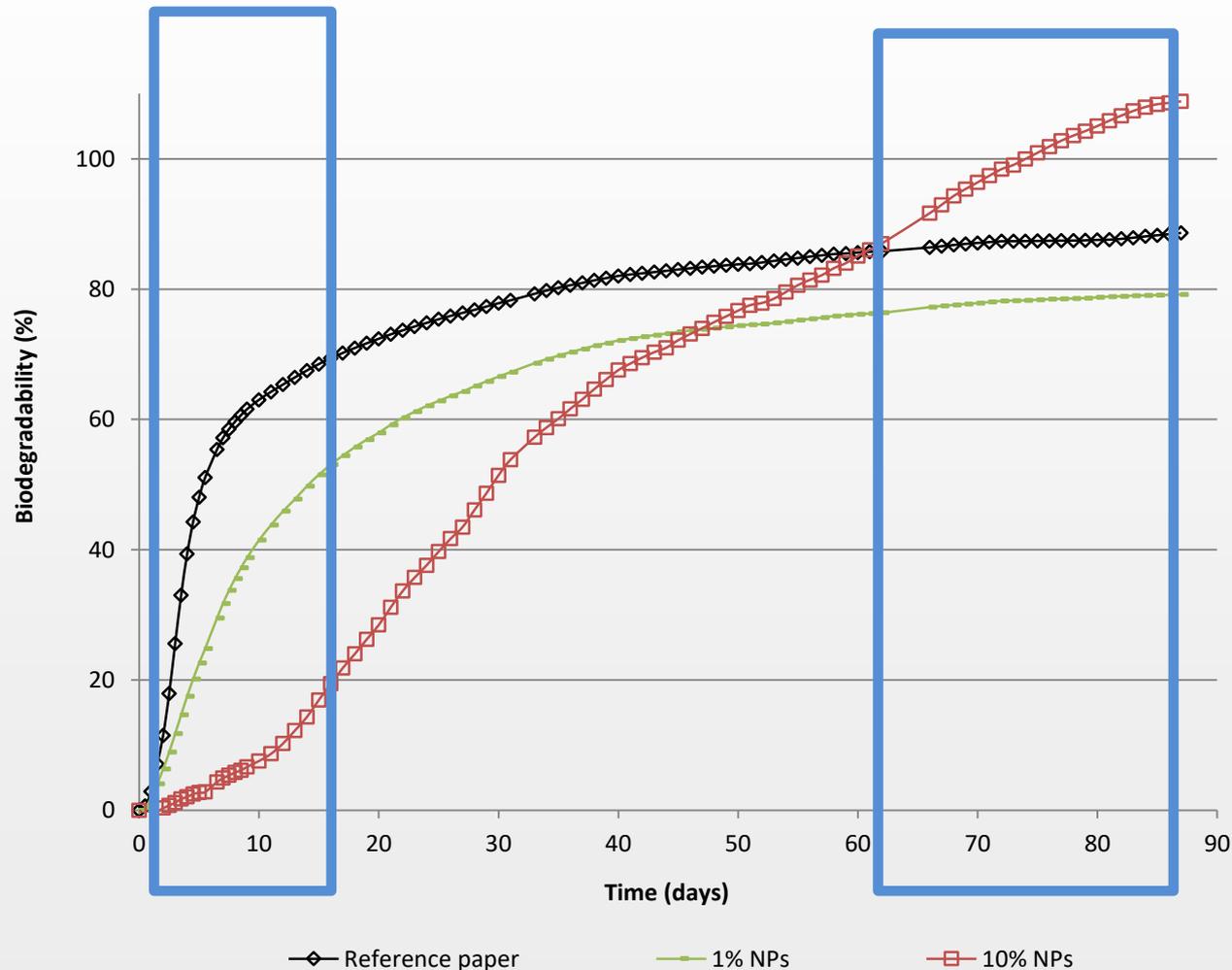
# Riciclabilità del prodotto ?

**Nessuna influenza tecnologica sul riciclo ma...  
Qual è il destino delle nanoparticelle?**



# Biodegradabilità del prodotto ?

Test in accordo alla normativa Europea sulla compostabilità EN 13432



# Legislazione MOCA: Reg. 450/2009/CE

## Regolamento Quadro 1935/2004/CE

### ➤ **Principi generali (Principi di sicurezza e inerzia)**

➤ NON devono trasferire all'alimento componenti o sostanze che possono:

- **rappresentare un pericolo per la salute**
- modificare la composizione dell'alimento
- modificare negativamente le caratteristiche organolettiche

➤ Migrazione permessa ma con limiti generali e specifici

➤ Barriera funzionale: migrazione specifica < di 10 ppb



- sostanze mutagene, cancerogene o tossiche per la riproduzione (CMR)
- **materiali in nanoforma**

# Linee guida EFSA: risk assessment nanomateriali

Nanotechnology and nanomaterials are a new technological development and FCM are one sector in which the use of nanomaterials has featured. The specific properties of nanomaterials may affect their toxicokinetic and toxicology profiles, but limited information is available in relation to these aspects. There are also uncertainties stemming from the difficulty of characterising, detecting and measuring nanomaterials in food and in biological matrices, and from the limited availability of toxicity data and test methods. For these reasons, nanomaterials should be evaluated 'case-by-case'.

[www.efsa.europa.eu/efsajournal](http://www.efsa.europa.eu/efsajournal)

EFSA Journal 2016; 14(1):4357

## **Il concetto di barriera funzionale non è applicabile**

### **Valutazione caso-per-caso**

1. Informazioni chimico fisiche sul prodotto
  2. Informazioni sulla reattività e prodotti di reazione
- **Migrazione della sostanza attiva**
  - Migrazione dei prodotti di degradazione o di reazione
  - Proprietà tossicologiche dei componenti

# Esempi di nanoparticelle autorizzate

**Plastics Regulation:** the following substances have authorisations relating to nanoform: **Titanium nitride** nanoparticles, **Silicon Dioxide**, **Carbon Black**, (butadiene, ethyl acrylate, methyl methacrylate, styrene) copolymer in nanoform crosslinked with divinylbenzene, crosslinked with 1,3-butanediol dimethacrylate or not cross-linked, Kaolin.

**Nanoparticelle di nitrato di Titanio come additivo in PET film e bottiglie. Non è stata riscontrata migrazione nell'alimento**

Il biossido di titanio per uso alimentare è stato riesaminato da EFSA (09/2016): **sicuro**  
**Tuttavia,**  
*non è considerato un nanomateriale dalla vigente “raccomandazione della Commissione europea per la definizione di nanomateriale”, ma può contenere fino al 3,2% del suo peso in nanoparticelle (di dimensioni inferiori a 100 nanometri)*

# Conclusioni

- ❑ Lo sviluppo di nanomateriali attivi rappresenta un interessante prospettiva nell'imballaggio cellulosico.
  - ❑ Elevata attività specifica
  - ❑ Buona processabilità
- ❑ Possono aumentare la shelf life dell'alimento
- ❑ Gli aspetti legislativi e di risk assessment devono essere attentamente considerati.
  - ❑ Processo di approvazione richiede un iter complesso.
  - ❑ Valutazione tossicologica "ad hoc"



INNOVHUB  
STAZIONI SPERIMENTALI  
PER L'INDUSTRIA

Innovazione e ricerca

**NewGenPak**

SSCCP

THE ITALIAN PULP AND PAPER RESEARCH INSTITUTE  
STAZIONE SPERIMENTALE  
CARTA, CARTONI E PASTE PER CARTA



# Grazie per l'attenzione

- Sara Daina, Daniele Bussini, Joana Mendes, (Innovhub-SSI)
- Mercedes Hortal, Hai Zhang (ITENE)



Servizi per l'innovazione  
e la competitività delle imprese  
in Lombardia  
e in Emilia Romagna

[graziano.elegir@mi.camcom.it](mailto:graziano.elegir@mi.camcom.it)

[www.innovhub-ssi.it](http://www.innovhub-ssi.it)