

Quali innovazioni per il packaging?

Nuovi materiali, trattamenti di superficie, tecniche di confezionamento e soluzioni in grado di impartire funzione aggiuntive, rispetto a quelle tradizionali di contenimento e protezione dei prodotti, concorrono a definire i futuri scenari dello smart packaging

Innovation in packaging

New materials, surface treatments, packaging techniques, and solutions performing new functions, in addition to traditional product containment and protection, help define the future scenarios of smart packaging

EDIZIONI DATIVO

€ 14,00



BARBARA DEL CURTO

PACKAGING NATURALMENTE TECNOLOGICO

EDIZIONI DATIVO

BARBARA DEL CURTO

PACKAGING NATURALMENTE TECNOLOGICO

INNOVAZIONI SOSTENIBILI
PER IL FOOD PACKAGING A BASE DI CARTA E CARTONE

NATURALLY
TECHNOLOGICAL
PACKAGING

SUSTAINABLE INNOVATION
IN PAPER AND BOARD FOOD PACKAGING



POLITECNICO
MILANO 1863



comieco
Consorzio Nazionale Recupero e Riciclo
degli Imballaggi a base Cellulosica

PACKAGING
NATURALMENTE
TECNOLOGICO

INNOVAZIONI SOSTENIBILI
PER IL FOOD PACKAGING A BASE DI CARTA E CARTONE

NATURALLY
TECHNOLOGICAL
PACKAGING

SUSTAINABLE INNOVATION
IN PAPER AND BOARD FOOD PACKAGING

A Edoardo

Progetto scientifico

Coordinamento editoriale

Barbara Del Curto

Eliana Farotto

Con testi di

Ilaria Alfieri

Mario Bisson

Giacomo Canali

Gabriele Candiani

Alberto Cigada

Luigi De Nardo

Graziano Elegir, Joana Mendes, Sara Diana

Paola Garbagnoli

Rosalba Lanciotti, Francesca Patrignani, Lorenzo Siroli

Claudio Dall'Agata, Lorenzo Faedi

Andrea Lorenzi

Roberto Montanari

Angelo Montenero

MariaPia Pedefferri

Luciano Piergiovanni, Riccardo Rampazzo, Giulio Piva

Agnese Piselli

Progetto grafico

Rossana Gaddi

Anna Paola Braga

Traduzione

Laura Monti

Copyright © 2016 Edizioni Dativo Srl

ISBN 978-88-902818-9-1

Edizioni Dativo Srl

Via Benigno Crespi 30/2 - 20159 Milano (Italy)

Tel. +39 0269007733 - fax +39 0269007664

info@dativo.it - www.dativoweb.net

BARBARA DEL CURTO

PACKAGING NATURALMENTE TECNOLOGICO

INNOVAZIONI SOSTENIBILI
PER IL FOOD PACKAGING A BASE DI CARTA E CARTONE

NATURALLY TECHNOLOGICAL PACKAGING

SUSTAINABLE INNOVATION
IN PAPER AND BOARD FOOD PACKAGING



POLITECNICO
MILANO 1863



comieco
Consorzio Nazionale Recupero e Riciclo
degli imballaggi a base Cellulosica

Indice / Index

Prefazione / Preface	8
Comieco: dalla progettazione inizia il riciclo degli imballaggi	8
<i>Comieco: Design as the first step of the packaging recycling process</i>	10
Piero Attoma	
Il packaging alimentare: dove progettazione e tecnologia si incontrano	12
<i>Food packaging: Bringing design and technology together</i>	14
Ferruccio Resta	
Introduzione	16
<i>Introduction</i>	18
Barbara Del Curto, Eliana Farotto	
Mappa dei contenuti / Map of contents	20
Innovazioni nel packaging	23
Packaging Innovations	34
Barbara Del Curto	
1. Progettare Materiali / Designing Materials	43
1.1 POLY-PAPER E 3D-PAPER: Materiali a base di carta riciclata sostenibili e creativi	48
<i>POLY-PAPER AND 3D-PAPER: Sustainable and creative materials based on recycled paper</i>	56
Alberto Cigada, Barbara Del Curto	
BOX: LA CARTACRUSCA DI BARILLA	62
<i>BOX: BARILLA'S CARTACRUSCA</i>	64
Giacomo Canali	
1.2 PROGETTARE E FARE INNOVAZIONE CON CARTA, CARTONE E POLPA DI CELLULOSA	66
<i>DESIGNING AND INNOVATING WITH PAPER, BOARD, AND CELLULOSE PULP</i>	80
Mario Bisson	
2. Controllare la temperatura / Monitoring Temperature	89
2.1 PHASE CHANGE MATERIALS, MATERIALI A CAMBIAMENTO DI FASE: COSA SONO, COME FUNZIONANO	94
<i>PHASE CHANGE MATERIALS: PROPERTIES AND ACTION MECHANISM</i>	104
Luigi De Nardo, Barbara Del Curto	

2.2 MANTELLO: Materiali e packaging a MANtenimento TERMico per il risparmio energetico nella LOGistica e nel trasporto di prodotti alimentari freschi	110
<i>MANTELLO: Temperature-preserving materials and packaging for energy saving in fresh food logistics and transport</i>	120
Barbara Del Curto	
2.3 CASO STUDIO - PACKAGING ATTIVO: SVILUPPO DI VASSOI PER LA IV GAMMA REALIZZATI CON CARTA DA MACERO E PCM	126
<i>CASE STUDY - ACTIVE PACKAGING: DEVELOPMENT OF TRAYS FOR READY-TO-EAT PRODUCTS MADE OF PAPER FOR RECYCLING AND PCM</i>	140
Paola Garbagnoli, Barbara Del Curto	
2.4 CASO STUDIO - PACKAGING ATTIVO: SVILUPPO DI VASSOI AD ALVEOLO PER PRODOTTI FRESCHI, REALIZZATI CON CARTA DA MACERO E PCM	146
<i>CASE STUDY - ACTIVE PACKAGING: DEVELOPMENT OF CUPPED TRAYS FOR FRESH PRODUCTS MADE OF PAPER FOR RECYCLING AND PCM</i>	154
Paola Garbagnoli, Barbara Del Curto	
BOX: PCM E POLPA DI CELLULOSA PER L'ISOLAMENTO TERMICO IN EDILIZIA	158
<i>BOX: PCM AND CELLULOSE PULP FOR THE THERMAL INSULATION OF BUILDING</i>	160
MariaPia Pedeferra	

3. Modificare la barriera / Changing the barrier **163**

3.1 PROTEGGERE DALL'OSSIGENO (E DA ALTRI GAS)	168
<i>PROTECTING FROM OXYGEN (AND FROM OTHER GASES)</i>	182
Luciano Piergiovanni, Riccardo Rampazzo, Giulio Piva	
3.2 EFFETTO LOTO SU MATERIALI CARTOTECNICI	190
<i>REPRODUCING THE LOTUS EFFECT ON PAPER AND BOARD</i>	198
Andrea Lorenzi	
3.3 COATING BARRIERA AI GRASSI PER MATERIALI CELLULOSICI	204
<i>GREASE-BARRIER COATING OF PULP-BASED MATERIALS</i>	212
Ilaria Alfieri	
BOX: CIPACK - Roberto Montanari	216
3.4 CASO STUDIO - STUDIO SPERIMENTALE PER L'APPLICAZIONE DI TRATTAMENTI BARRIERA AI GRASSI A BASE DI SOSTANZE NATURALI PER IMBALLAGGI ALIMENTARI CELLULOSICI	220
<i>CASE STUDY - EXPERIMENTAL STUDY ON THE APPLICATION OF BIO-BASED GREASE-BARRIER TREATMENTS TO PAPER AND BOARD FOOD PACKAGING</i>	234
Agnese Piselli	

3.5 IMBALLAGGIO ATTIVO: UNO STUDIO SULL'UTILIZZO DI NANOPARTICELLE DI BISSIDO DI TITANIO ATTIVO NELLE CARTE	240
<i>ACTIVE PACKAGING - A STUDY ON THE USE OF OF ACTIVE TITANIUM DIOXIDE NANOPARTICLES IN PAPER</i>	248
Graziano Elegir, Joana Mendes e Sara Daina	
3.6 CASO STUDIO - PACKAGING ATTIVO E SHELF-LIFE PER L'ORTOFRUTTA	254
<i>CASE STUDY - ACTIVE PACKAGING AND FRUIT AND VEGETABLE SHELF-LIFE</i>	266
Rosalba Lanciotti, Francesca Patrignani, Lorenzo Siroli, Claudio Dall'Agata e Lorenzo Faedi	
3.7 TRATTAMENTI ANTIBATTERICI SU CARTA E CARTONE	274
<i>ANTIBACTERIAL TREATMENTS ON PAPER AND BOARD</i>	286
Gabriele Candiani	
4. Prospettive di sviluppo / Development perspectives	295
4.1 PACKAGING: ELEMENTO PROTAGONISTA DI UN SISTEMA COMPLESSO	296
<i>PACKAGING: A MAJOR PLAYER IN A COMPLEX SYSTEM</i>	302
Paola Garbagnoli	
4.2 CASO STUDIO: ANALISI DI UNA FILIERA AGROALIMENTARE	306
<i>CASE STUDY ANALYSIS OF AN AGRO-FOOD SUPPLY CHAIN</i>	314
Paola Garbagnoli	
4.3 IL PACKAGING TECHNOLOGIST: LA FORMAZIONE DEL PERSONALE NEL SETTORE DEL PACKAGING	320
<i>THE PACKAGING TECHNOLOGIST: STAFF TRAINING IN THE PACKAGING SECTOR</i>	326
Angelo Montenero	
Conclusioni - Il futuro del packaging	330
Conclusions - The future of packaging	332
Ringraziamenti / Acknowledgments	335

Comieco: dalla progettazione inizia il riciclo degli imballaggi

Piero Attoma

Convenienza, qualità e sostenibilità sono ormai parte integrante della nuova economia, e i consumatori chiedono prodotti di valore e servizi che rispettino tali requisiti. Il packaging è il primo biglietto da visita di un prodotto, e come tale è coinvolto in prima linea in questo processo.

L'imballo può allungare la vita del prodotto, sia dal punto di vista tecnologico, sia proponendo al consumatore una migliore porzionatura e conservazione. Il gradimento del packaging cellulosico si lega principalmente alle performance e alle caratteristiche del materiale: leggerezza, flessibilità, praticità, convenienza e sicurezza per il consumatore. Proprio per promuovere e diffondere le novità in fatto di innovazione sostenibile del packaging in carta e cartone è nato il Club Carta e Cartoni di Comieco, luogo di approfondimento con gli utilizzatori industriali degli imballaggi, principalmente del settore food.

Oltre alle indicazioni di natura pratica è importante mettere a disposizione delle aziende e dei professionisti del packaging aggiornamenti sulle ultime innovazioni messe a punto per rendere gli imballaggi sempre più performanti ai fini di una corretta shelf-life dei prodotti.

Comieco su questo fronte si impegna a trasmettere alle aziende queste informazioni e le ultime novità in fatto di innovazione, ponendosi come punto di riferimento e collettore di notizie e approfondimenti per tutta la filiera dell'imballaggio. Un impegno utile a produrre risultati concreti anche sul lungo periodo.

La collaborazione con il Politecnico di Milano e le altre Università, che operano nel campo dell'innovazione tecnologica e del design, diventa un

elemento vitale per lo sviluppo della “prevenzione” così come definita per legge dal normatore italiano e europeo. A fronte del 90% degli imballaggi cellulosici recuperati ogni anno in Italia per merito della raccolta differenziata effettuata dai cittadini, lo sviluppo progettuale degli imballi assume un’importanza strategica sia per la conservazione dei prodotti e del cibo in particolare, sia per garantire il corretto riciclo e la possibilità dello sviluppo dell’economia circolare.

Piero Attoma

Presidente Comieco

Comieco (www.Comieco.org) è il Consorzio Nazionale Recupero e Riciclo degli Imballaggi a base Cellulosica, nato nel 1985 dalla volontà di un gruppo di aziende del settore cartario interessate a promuovere il concetto di “imballaggio ecologico”, costituitosi in Consorzio Nazionale nell’ambito del sistema consortile Conai per la gestione degli imballaggi con l’entrata in vigore del D.Lgs. 22/97. La finalità principale del Consorzio è il raggiungimento, attraverso una incisiva politica di prevenzione e di sviluppo della raccolta differenziata di carta e cartone, dell’obiettivo di riciclaggio dei rifiuti di imballaggi cellulosici previsto dalla normativa europea (direttiva 2004/12/CE che ha integrato e modificato la direttiva 94/62/CE).

Comieco: Design as the first step of the packaging recycling process

Piero Attoma

Cost-effectiveness, quality, and sustainability have become an integral part of the new economy, and consumers expect to receive valuable products and services that satisfy these requirements. Packaging is a product's best advertisement and, as such, a major player in this process.

Packaging can extend a product's life, both from the technological viewpoint and by offering better portioning and preservation options to consumers. Paper and board packaging is particularly appreciated for the material's performance and features – light weight, flexibility, convenience, cost-effectiveness, consumer safety. Promoting and circulating novelties in terms of sustainable paper and board packaging innovation is the purpose of Comieco's Paper and Board Club, created to establish a relation with the industrial users of packaging, particularly in the food sector.

In addition to practical guidelines, companies and professional operators in the packaging business should be constantly updated on the latest innovations designed to improve the performance of packaging for the purpose of ensuring an appropriate product shelf-life.

In this respect, Comieco is committed to provide such information and latest innovations to companies, acting as a reference point and a collector of news and analyses for the entire packaging supply chain. This commitment is meant to produce concrete results, also in the long term.

Cooperation with the Politecnico di Milano and other Universities involved in technological innovation and design is crucial for development of "prevention" as defined by the Italian and European legislators. In consideration of 90% of paper and board packaging being recovered every year by

the citizens through separate collection in Italy, the development of packaging design is a strategic goal to ensure both the best preservation of products – and of food, in particular – and appropriate recycling, in view of promoting the establishment of the circular economy.

Piero Attoma

Chairman, Comieco

Comieco (www.comieco.org) is the National Consortium for Recovery and Recycling of paper and board packaging. Established in 1985 as an initiative of a group of paper companies wishing to promote the concept of “environment-friendly packaging”, it was developed into a National Consortium within the framework of the Conai packaging management system with the enforcement of Legislative Decree No. 22/97. The primary goal of the Consortium is to achieve the paper and board packaging recycling targets set by the European rules (Directive 2004/12/EC, integrating and amending Directive 94/62/EC) by means of a strict policy for prevention and development of separate paper and board collection.

Il packaging alimentare: dove progettazione e tecnologia si incontrano

Ferruccio Resta

Nell'immaginario collettivo, al tema dello sviluppo sostenibile si associano problematiche e soluzioni per l'efficienza energetica, per una mobilità e una produzione industriale a basso impatto ambientale, e infine per la riduzione di consumi d'acqua e di suolo.

Quando il pensiero si rivolge al cibo, viceversa, le prime immagini evocano problematiche di accesso alla nutrizione per gran parte della popolazione.

Esiste però una dimensione fondamentale legata allo spreco di cibo: oggi si registra uno spreco che raggiunge percentuali significative rispetto al consumo alimentare. Tutto questo non può essere tollerato, non solo per ovvie motivazioni etiche e sociali, ma anche per il livello di sostenibilità del sistema alimentare, che ci deve preoccupare.

Le dimensioni di sostenibilità energetica, ambientale ed economica legate alle fasi di produzione, di conservazione, di distribuzione, di commercializzazione e infine di smaltimento diventano così elementi per l'innovazione e la ricerca in quella disciplina nota come "food engineering" che è al centro dell'agenda di molte università tecniche internazionali, tra cui il Politecnico di Milano.

In questo contesto il packaging riveste un ruolo strategico: la vita utile dei prodotti alimentari, dalla fase di produzione a quella di conservazione fino alle nostre tavole, è fortemente dipendente dal packaging del prodotto.

Nuovi ed efficienti materiali, tecnologie di produzione a basso consumo energetico, soluzioni di protezione per la conservazione e l'isolamento sono solo alcune delle sfide tecnologiche. Ricerca e trasferimento tecnologico nel settore del packaging possono così contribuire a risolvere o ridurre i problemi della sostenibilità alimentare solo attraverso un nuovo approccio al packaging. Lo smart packaging è un approccio integrato - dalla progettazione al design, dalla comunicazione alla dismissione - che tiene conto di tutti gli aspetti della filiera di generazione di un nuovo prodotto valorizzandone ogni fase e tutti gli attori coinvolti in un'ottica virtuosa di economia circolare.

Il testo di Barbara Del Curto si inserisce in questo contesto, fornendo un quadro di problematiche e presentando soluzioni che mettono in evidenza competenze specifiche nell'ingegneria e nel design insieme a visioni multidisciplinari, in puro stile Politecnico.

Ferruccio Resta

*Delegato del Rettore al Trasferimento
tecnologico e alla Valorizzazione della Ricerca
Politecnico di Milano*

Food packaging: Bringing design and technology together

Ferruccio Resta

Sustainable development in public perception tends to be associated with problems and solutions for energy efficiency, low-impact mobility and manufacturing, or reduced water and soil exploitation.

On the other hand, as soon as the mind turns to food, early images evoke such issues as food access for most of the population.

There is, however, one fundamental aspect connected with food waste, which accounts for a significant share of food consumption today. This cannot be tolerated, both for obvious ethical and social reasons and in consideration of the food system's sustainability, whose level is a reason for great concern.

Energy, environmental, and economic sustainability connected with production, storage, distribution, trading, and disposal is thus the object of innovation and research in the area known as "food engineering", which is the main item in the agenda of international technical universities, including the Politecnico di Milano.

In the light of the above, packaging plays a strategic role: the lifecycle of food products - from production to storage and down to final consumption - is strongly dependent on product packaging.

New high-performance materials, energy-efficient production technologies, protective solutions for preservation and insulation are just a few of

the current technological challenges. Research and technology transfer in the packaging sector can only help meet or mitigate the food sustainability challenge if a new packaging approach is adopted. Smart packaging is an integrated approach – from design to communication to disposal – which takes into account all the steps of a product generation process, making the most of each of them and of all the parties involved, in view of implementing a virtuous circular economy.

In this context, the book by Barbara Del Curto introduces a number of issues and provides solutions to enhance specific engineering and design skills combined with cross-disciplinary visions, according to the truest Politecnico style.

Ferruccio Resta

*Vice-rector for Technology Transfer
and Research at Politecnico di Milano*

Introduzione

Barbara Del Curto, Eliana Farotto

Nel mondo del packaging, inteso nel suo significato più ampio si intersecano molteplici competenze: produttive, finanziarie, di mercato, di comunicazione, ma anche tecnologiche e scientifiche. Questo carattere multidisciplinare del contesto fa sì che gli attori coinvolti si occupino di questioni che spaziano dalla funzionalità all'impatto sociale dei prodotti.

Da sempre Comieco orienta le proprie attività di ricerca perché abbiano incidenza in materia di prevenzione dei rifiuti, progettazione, produzione e distribuzione degli imballaggi e consumo e utilizzo degli stessi.

Le iniziative di Comieco coprono fronti diversificati e spaziano dall'esplorazione di progetti di imballaggi in carta e cartone (Design per il riciclo), alla valorizzazione del packaging sostenibile, alle analisi per ripensare gli stili di vita (Design per la prevenzione), al monitoraggio degli imballaggi in carta e cartone che meglio rappresentano soluzioni sostenibili (Best Pack).

Fino a qualche anno fa il packaging dei prodotti limitava la sua funzione alla protezione del contenuto da contaminazioni esterne, migliorandone in questo modo la conservazione e fornendo allo stesso tempo un supporto per comunicare delle informazioni per il consumatore. L'evoluzione del packaging degli ultimi anni ha portato a nuovi scenari e alla contestuale definizione di un approccio più sofisticato: l'effetto barriera tradizionalmente conosciuto è ormai una preconditione data per certa, e tante e differenti sono le innovazioni che si stanno affermando in questo contesto. La ricerca in questo campo è in continuo sviluppo, come dimostrato dal costante aumento della produzione scientifica internazionale al riguardo; i risultati delle ricerche sono di grande interesse per le aziende alimentari e le possibili applicazioni risultano utili soprattutto per i consumatori. L'innovazione più significativa è rappresentata dal packaging funzionale o smart packaging.

Questo termine si riferisce a quelle soluzioni di packaging in cui è previsto l'impiego di un materiale, un trattamento superficiale, una tecnica di confezionamento o altro in grado di svolgere una funzione aggiuntiva rispetto a quelle tradizionali di contenimento e generica protezione dei prodotti. All'interno dei packaging funzionali esiste una distinzione in più categorie di prodotti: attivi e intelligenti. Il packaging attivo interagisce costantemente e attivamente con il prodotto contenuto; il packaging intelligente

invece è in grado di rappresentare oggettivamente la storia del prodotto e quindi il suo livello di qualità. In realtà non tutti i packaging funzionali esistenti possono essere ricondotti in una di queste due categorie proprio perché si tratta di un ambito in costante sviluppo.

Se da un lato l'evoluzione del packaging porta allo sviluppo di prodotti che offrono funzionalità aggiuntive, e quindi più ricercati, dall'altro lato la costante attenzione alle problematiche ambientali impone di ridurre all'essenziale il packaging di un prodotto per diminuire la quantità di rifiuti. Studiare il packaging di un prodotto significa anche pensare al suo possibile riutilizzo, alla riciclabilità dei materiali e al recupero di energia. L'esempio più immediato che testimonia l'interesse della ricerca in questo ambito è rappresentato dallo sviluppo di materiali biodegradabili e le relative tecnologie di processo, ma anche a tutti i trattamenti a base naturale che possono essere applicati ai materiali a base cellulosica, per non parlare delle innovazioni quali la nanocellulosa e i nuovi materiali compositi sempre a base cellulosica con aggiunta di biopolimeri. L'obiettivo di questo volume è quello di individuare, raccogliere e riportare soluzioni innovative, trasferibili al mondo industriale, che permettano di sviluppare gli aspetti appena esposti: un grazie va agli autori che sono riusciti a tradurre in poche pagine l'attività di anni di lavoro. Particolare attenzione è stata data al mostrare un'innovazione di prodotto offerta da materiali e tecnologie attraverso una visione sostenibile con particolare riguardo anche a quelle innovazioni di processo che ne sono logica conseguenza. Fare innovazione con benefici tangibili per il consumatore, per le aziende e con la corretta attenzione alla sostenibilità ambientale del sistema è una delle principali attività sia per Comieco che per il Politecnico di Milano, che con questo volume danno voce ad anni di progetti in comune.

Barbara Del Curto

Politecnico di Milano

Eliana Farotto

Comieco

Introduction

Barbara Del Curto, Eliana Farotto

The world of packaging in its broadest sense features multiple skills connected with production, finance, the market, communication, as well as technology and science.

The result of this general cross-disciplinary character is that the parties involved tend to address matters that range from the functions of products to their social impact.

Comieco has been carrying out its research in view of impacting on waste prevention and on packaging design, production, distribution, consumption, and use.

Comieco implements a broad and diversified range of initiatives, including the exploration of paper and board packaging projects (Design for recycling), the promotion of sustainable packaging, in-depth reviews of life styles (Design for prevention), and the monitoring of the paper and board packaging capable to ensure the best environmental sustainability (Best Pack).

Until a few years ago, the only function of product packaging was to protect its contents from outer contaminations, while improving product preservation and providing a medium to convey information to consumers. The development of packaging in the past few years resulted into the onset of new scenarios, combined with the definition of a more sophisticated approach: the traditional, well-known barrier effect is by now a prerequisite and, as such, taken for granted, and many different innovations are being introduced in this context. Research in the field is relentless, as shown by the ongoing increase of international scientific production on the subject; the findings of research arouse the interest of food companies, and possible applications turn out useful particularly for consumers. The most significant innovation is functional packaging, or smart packaging.

The term refers to packaging options that provide for the introduction of a material, a surface treatment, a packaging technique, or other features capable to perform new functions in addition to traditional product containment and general protection. Functional packaging can be divided into product categories – active and smart. While active packaging constantly and actively interacts with the product it contains, smart packaging is able to provide an objective summary of the product's history and, therefore, of its quality level. Actually, not all the existing functional packaging options fit into either

of these categories, because this area is constantly developing.

While on one hand packaging evolution leads towards the development of products that feature additional functions, and are thus more refined, on the other constant focus on environmental issues calls for minimizing product packaging to reduce the amount of waste. Designing product packaging also means considering its possible reuse, the recyclability of materials, and the recovery of energy. The primary example that points out to the interest of research in this area is the development of biodegradable materials and of the relevant process technologies, as well as all the natural treatments that can be applied to cellulose-based materials, including such innovations as nanocellulose and new composite materials, also based on cellulose supplemented with biopolymers.

The purpose of this book is to identify, collect, and provide innovative solutions suited for the industrial world and allowing to develop all the above: we wish to acknowledge the authors that managed to summarize their years-long activity on few pages.

Special care was taken to provide a sustainable overview of product innovation resulting from materials and technologies, with special focus on process innovation that comes as its logical consequence.

Innovating with tangible benefits for consumers and companies and with an appropriate focus on the system's environmental sustainability is a major goal of Comieco and of the Politecnico di Milano that, with this book, give voice to years of shared projects.

Barbara Del Curto

Politecnico di Milano

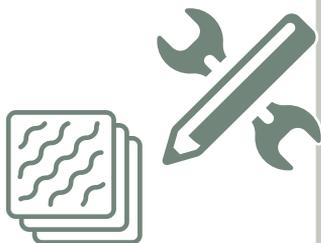
Eliana Farotto

Comieco

Mappa dei contenuti

Innovazioni nel packaging

1 Progettare i materiali Designing materials



-  **48 Poly-paper / 3D-paper**
56 Poly-paper and 3D-paper
-  **62 La CartaCrusca di Barilla**
64 Barilla CartaCrusca
-  **66 Progettare e fare innovazione con carta, cartone e polpa di cellulosa**
80 Designing and Innovating with paper, board, and cellulose pulp

2 Controllare la temperatura Monitoring the temperature



-  **94 Materiali a cambiamento di fase**
104 Phase Change Materials
-  **110 Progetto MANTELLO**
120 MANTELLO Project
-  **126 Packaging attivo per la IV gamma**
140 Active packaging for ready-to-eat produce
-  **146 Packaging attivo per prodotti freschi**
154 Active packaging for fresh produce
-  **158 PCM e polpa di cellulosa per l'isolamento termico in edilizia**
160 PCM and cellulose pulp for the thermal insulation of buildings



CONTRIBUTO
ESSAY



CASE STUDY



BOX

Content map

Packaging innovations

3 Modificare la barriera

Changing the barrier



168 Proteggere dall'ossigeno (e da altri gas)

182 Protecting from Oxygen (and from other gases)



190 Effetto Loto

198 Lotus Effect



204 Coating barriera ai grassi

212 Grease-Barrier Coating



216 CIPACK



220 Trattamenti barriera ai grassi

234 Grease-Barrier Treatments



240 Imballaggio attivo con nanoparticelle di TiO₂

248 Active Packaging with TiO₂ nanoparticles



254 Packagign attivo e shelf life per l'ortofurta

266 Active Packaging and Fruit & Vegetable Shelf Life



274 Trattamenti antibatterici

286 Antibacterial treatments

4 Prospettive di sviluppo

Development perspectives



296 Packaging: elemento protagonista di un sistema complesso

302 Packaging: a major player in a complex system



306 Analisi di una filiera agroalimentare

314 Analysis of an agro-food supply chain



320 Il packaging technologist

326 The packaging technologist

Innovazioni nel packaging

Barbara Del Curto

Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica “Giulio Natta”
Politecnico di Milano

Laureata in Disegno Industriale, dottore di ricerca in Ingegneria dei Materiali, è professore associato di Scienza e Tecnologia dei Materiali al Politecnico di Milano, Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica “Giulio Natta”, e insegna alla Scuola del Design. L'attività di ricerca riguarda il design dei materiali e delle superfici, con attenzione ai materiali innovativi e funzionali, alle nanotecnologie e ai trattamenti di superficie e il loro trasferimento tecnologico al mondo del design, dell'architettura, dell'agroalimentare e del tessile/moda.

Il ruolo del packaging

Dalla rivoluzione industriale in poi l'imballaggio è sempre stato uno strumento utilizzato dal mondo della produzione e del commercio per conservare e spostare ogni forma di merce nello spazio e nel tempo. Questo ruolo solo apparentemente semplice rivela tutta la sua complessità non appena si inizia ad combinare la molteplicità dei prodotti con le numerose possibilità di soluzioni di imballaggio. Il packaging è stato e sarà la soluzione per rendere il consumo in precedenza riservato a pochi, accessibile a molti. Ed ha, soprattutto, permesso di ampliare la gamma di prodotti offerti oggi, anche a livello mondiale, e questo nel rispetto di un principio molto caro alle imprese: la massima efficienza al minor costo possibile.

Nei Paesi come il nostro ad elevata concentrazione industriale e dove vi è una forte presenza di imballaggio, il deterioramento della merce è stato minimizzato e si attesta intorno al 2-3%, mentre nei Paesi in via di sviluppo si arriva fino al 50% delle merci che viene perso a causa della scarsa o nulla efficacia delle confezioni [1]. Bisogna quindi riconoscere all'imballaggio, anche a quello più semplice, la capacità di generare grande ricchezza. Il 34 % del packaging prodotto in Italia è utilizzato nel settore dei prodotti alimentari; nel complesso il segmento che muove la maggior quantità di imballaggio è quello di frutta fresca, seguita dal vino, acqua minerale e prodotti a base di pomodoro.

24

In passato l'imballo è stato definito un "male necessario" mentre oggi il consumatore informato e attento è consapevole che l'imballaggio offre la garanzia di acquisto di prodotti che sono stati conservati nel migliore dei modi per il tempo necessario, per tutto il percorso, dalla fase di trasporto al luogo di vendita, fino a casa.

Gli obiettivi per tutti i packaging sono quindi quelli di prolungare la shelf-life del prodotto, ridurre gli scarti (food waste reduce), migliorare la qualità e sicurezza (alimentare), prestando attenzione alla sostenibilità e ai costi.

Negli ultimi anni il packaging ha infatti ricevuto sempre più attenzione e sono ampiamente aumentate le sue funzionalità. Oggi l'attività di ricerca e la disciplina stessa del packaging è in continua crescita, tant'è che vi sono fiere dedicate [2], ma anche eventi e mostre, oltre alla presenza sul mercato di Istituzioni e Consorzi (Istituto Italiano Imballaggio, Consorzio Nazionale Imballaggi, Comieco). La documentazione specifica si caratterizza per pubblicazioni e redazionali (come Italia Imballaggio, Impack), oltre ovviamente essere oggetto di studio in molti centri di ricerca e università italiane.

La storia del packaging prevede il coinvolgimento di numerosi ambiti di ricerca e della produzione quali la scienza e tecnologia dei materiali, il settore legato allo sviluppo dei processi produttivi, il sistema di distribuzione, l'ambito della comunicazione e il pensiero iconografico. Questi campi diversi hanno trovato nel packaging un interessante punto d'incontro [3].

Classificazione del Packaging

L'evoluzione del packaging si pone come un percorso intricato di aspetti che vale la pena guardare, analizzando alcune caratteristiche principali. La sua complessità nasce dalla continua interazione di stimoli provenienti da diversi campi: dal settore della comunicazione in continuo cambiamento e sviluppo, alla trasformazione del sistema di distribuzione, nonché dalle innovazioni nei settori dei materiali e delle tecnologie. Si deve considerare che il packaging deve la sua forma attuale ai continui sviluppi, seguendo un'evoluzione di percorsi, delle tecnologie, dei materiali e del confezionamento. I materiali si sono evoluti notevolmente, modificando la possibilità di essere utilizzati e ampliando la propria gamma di applicazioni in nuovi segmenti, generando nuove soluzioni, prendendo innovazioni di materiali da altri settori e trasferendoli al packaging in un continuo progresso tecnologico. L'evoluzione tecnologica dei materiali ha permesso il miglioramento e la messa a punto di piccoli dettagli, idee innovative, che ad oggi appaiono scontati. La scienza e tecnologia dei materiali, le soluzioni di design, le innovazioni di prodotto sono così reciprocamente diventati causa ed effetto dei cambiamenti [4]. Il packaging presenta varie funzioni, di trasporto, conservazione del prodotto, mezzo di informazione e creazione di immagine, strumento estetico ecc. Nell'esercizio delle sue funzioni, l'imballaggio deve prendersi cura del contenuto e proteggerlo, ma prima che il prodotto arrivi al supermercato, ha viaggiato a lungo. Durante questi tragitti, diversi tipi di imballaggio (Fig. 1) sono coinvolte; in particolare è possibile individuare tre diversi tipi di imballaggio. Imballaggio primario: si distingue per la confezione singola che rappresenta una singola unità nel supermercato. Spesso il primario è la confezione a diretto contatto con gli alimenti. È la confezione che il consumatore riceve insieme con il cibo contenuto. Negli ultimi anni, imballaggi attivi e intelligenti, che sono cioè in grado di interagire con il contenuto, sono stati testati come imballaggio primario.



Imballaggio secondario: è composto da un certo numero di imballaggi primari. A volte è venduto direttamente al consumatore, mentre a volte la sua funzione si ferma all'arrivo nel supermercato. Imballaggio terziario: questo tipo di imballaggio è concepito per facilitare e ottimizzare il trasporto. Il più comune esempio è rappresentato dal pallet. Più in generale, anche i sacchetti che sono utilizzati allo scopo di trasportare i prodotti appartengono alla categoria di imballaggio terziario. L'imballaggio primario, secondario e terziario non vivono separati, ma devono essere collegati in equilibrio con tutti i diversi aspetti del packaging, da quello di comunicazione agli aspetti funzionali [5].

Funzioni dell'imballaggio

La funzione principale del confezionamento è la protezione di un prodotto per mantenerne la qualità nello spazio e nel tempo, e può essere ulteriormente interpretata come la materializzazione di un servizio offerto dal produttore al consumatore. Una volta che il compito di far arrivare integro il prodotto fino al punto vendita è completato, la confezione modifica il proprio status trasformandosi in uno strumento. Questa trasformazione rivela uno spostamento del baricentro: dalla figura di acquirente a quella di utente di un servizio. L'attenzione infatti si sposta al concetto di utilizzo, alla procedura e alla sequenza di manipolazione della confezione che portano al godimento e all'uso del contenuto. L'utente è destinato ad interagire con il prodotto secondo le istruzioni più o meno precise fornite dalla confezione stessa.

In generale, è comunemente riconosciuto che un packaging deve possedere una chiave comunicativa e soprattutto caratteristiche funzionali in grado di rendere il contenuto migliore di quello che sarebbe senza la confezione stessa. L'imballaggio emerge quindi come di decisivo valore aggiunto, in grado di fare la differenza tra prodotti che sono simili e incentivando o scoraggiando l'acquisto. Tutto ciò implica per le imprese, al fine di rimanere competitivi, che devono diventare sempre più specializzate anche nella scelta delle confezioni utilizzate, prestando attenzione alla qualità in termini di capacità di conservazione e facilità di utilizzo. E non va dimenticato il concetto di sostenibilità ambientale visto che la consapevolezza del pubblico a questa tematica lo porta (un utente su tre) a preferire materiali riciclabili [4]. All'interno dell'universo dei materiali utilizzati per imballaggi, la carta ha, e ha sempre avuto un ruolo particolare. La carta è un elemento fondamentale di supporto nella confezione, ed è apprezzato dai consumatori grazie al suo carattere naturale e "amichevole". La carta è legata all'evoluzione del packaging, era presente all'inizio dello sviluppo del packaging, già prima della produzione industriale. A partire dal 1870, oltre alla carta, il cartone ha iniziato ad essere presente in applicazioni di imballaggio. L'impiego di cartone per la produzione di scatole ha rapidamente dimostrato molti vantaggi rispetto ad altri

materiali quali legno o metallo: in primo luogo, la possibilità di stampare direttamente sulla superficie del materiale; in secondo luogo il fatto che se non riempito, i cartoni possono essere appiattiti. Questi aspetti, con altri legati all'industrializzazione della produzione di cartone, hanno permesso a questo materiale di essere, ad oggi, uno dei materiali più comuni e utilizzati in applicazioni di imballaggio, sia nel confezionamento primario che secondario. Grazie al semplice processo di stampa sulla sua superficie, il cartone da imballo è adatto ad essere rinnovato continuamente, cambiando la sua pelle. La pelle di confezionamento ha una importanza primaria per le finalità del designer di packaging. Il progettista del packaging ha il ruolo di pianificare la funzionalità e valutare i costi per soddisfare il consumatore, oltre che quello di lavorare sulla forma, dimensioni e dettagli al fine di creare l'identità di ogni prodotto e la differenziazione tra i vari prodotti.

I nuovi scenari del packaging

Nel settore alimentare il ruolo del packaging che fino a qualche anno si limitava a proteggere il contenuto da contaminazioni esterne fornendo un supporto per comunicare informazioni al consumatore, oggi diventa oggetto di molte ricerche nel campo dei materiali e delle tecnologie. L'impiego di nuovi materiali e delle nanotecnologie in questo settore è diventato quindi rilevante e numerose aziende hanno attivato i propri programmi di ricerca in questo settore evidenziandone le prospettive sia per migliorare i prodotti già in commercio, sia per svilupparne nuovi ed espandere le quote di mercato già acquisite. L'innovazione più significativa è rappresentata dal packaging funzionale, o smart packaging che si riferisce a quelle soluzioni di packaging in cui è previsto l'impiego di un materiale, un trattamento superficiale, una tecnica di confezionamento o altro in grado di svolgere una funzione aggiuntiva rispetto a quelle tradizionali di contenimento e protezione dei prodotti. Altrettanto innovativi sono gli studi relativi all'impiego di conservanti che agiscono se necessario e gli alimenti cosiddetti interattivi.

Gli imballaggi alimentari svolgono infatti un ruolo centrale nel mantenimento della qualità e sicurezza dei prodotti alimentari durante la conservazione e il trasporto: nel caso di prodotti minimamente processati, inoltre, contribuiscono all'estensione della shelf-life, impedendo fattori o condizioni sfavorevoli. Tali funzioni sono assolte dai materiali da imballaggio di base, quali derivati cellulosici, polimeri, vetro, metallo o loro varie combinazioni, al fine di sfruttare le proprietà chimico-fisiche dei materiali stessi, per svolgere le funzioni specifiche di protezione fisica e creare le condizioni fisico-chimiche adeguate per i prodotti che sono essenziali per ottenere una durata di conservazione soddisfacente e il mantenimento di qualità e sicurezza alimentare. Ovviamente, tali funzioni devono essere svolte in aggiunta alle proprietà di base dei

materiali da imballaggio (meccaniche, ottiche e termiche) e ottemperando le stringenti regolamentazioni nazionali.

La ricerca tecnico-scientifica legata alla scienza e tecnologia dei materiali ha sviluppato differenti tipi di materiali da imballaggio, al fine di migliorare la loro efficacia nel mantenere la qualità del cibo, con una particolare attenzione alla possibilità di ridurre le contaminazioni microbiche ed il loro effetto sulla shelf-life di prodotto, oltre che sviluppare materiali nanotecnologici direttamente a contatto con gli alimenti.

Active, intelligent, smart packaging

Partendo dalla considerazione che l'imballaggio può essere considerato un'interfaccia tra il contenuto e l'ambiente esterno, uno delle principali innovazioni negli ultimi anni, è rappresentato dagli imballaggi attivi e intelligenti. A differenza degli imballaggi tradizionali, che devono essere totalmente inerti, l'imballaggio attivo è progettato per interagire con i contenuti e/o l'ambiente circostante [6]. Le definizioni indicate nel regolamento 1935/2004/CE e dal regolamento 450/2009/CE prendono in considerazione materiali e oggetti attivi come "materiali e oggetti che hanno lo scopo di estendere la conservabilità o mantenere o migliorare le condizioni del cibo imballato". Essi sono progettati per incorporare deliberatamente componenti che rilasciano o assorbono sostanze all'interno o dal cibo imballato (Img. 1 e 2) o dall'ambiente interno del pack. D'altra parte, materiali e oggetti intelligenti significa "materiali e oggetti che controllano le condizioni di alimenti confezionati o dell'ambiente circostante il cibo" (Img. 3). Pertanto scopo della imballaggio attivo è l'estensione della shelf-life del cibo e la manutenzione o addirittura il miglioramento della sua qualità, mentre lo scopo dell'imballaggio intelligente è di fornire un'indicazione ad esempio per monitorare la freschezza del cibo. Ci sono molti tipi differenti di materiali e oggetti intelligenti e attivi. Le sostanze responsabili per la funzione attiva o intelligente possono essere contenute in un contenitore, separato ad esempio in un sacchetto di carta, o direttamente incorporato nel materiale di confezionamento. Un importante obiettivo è quello di progettare materiali funzionali che includono l'agente attivo nella loro struttura in cui detta sostanza attiva possa agire o essere rilasciata in modo controllato. Inoltre, la progettazione di materiali funzionali porta benefici nella fase di confezionamento semplificando la movimentazione, migliorando la sicurezza dei consumatori e eliminando ad esempio la possibilità potenziale di consumare accidentalmente una bustina. I materiali e gli oggetti attivi e intelligenti possono essere composti di uno o più strati o parti di vari tipi di materiali, come le materie plastiche, carta e cartone o rivestimenti e vernici. Considerando gli imballaggi attivi, che comprendono gli additivi o "esaltatori di freschezza", che possono partecipare a una serie di imballaggi migliorando la funzione di conservazione del sistema di confezionamento prima-

rio. L'imballaggio attivo comprende additivi capaci di scavenging o assorbimento di ossigeno, anidride carbonica, etilene, umidità e/o odore e sapore contaminanti; liberando ossigeno, anidride carbonica, umidità, etanolo, sorbati, antiossidanti e/o altri conservanti e antimicrobici e serve anche a mantenere il controllo della temperatura. L'ampia diversità dei dispositivi di imballaggio attivi hanno applicazioni specifiche ai prodotti alimentari individuali per i quali la shelf-life può essere estesa sostanzialmente, purché i meccanismi del deterioramento del cibo siano capiti e controllati. L'imballaggio intelligente è quel packaging che è in grado di controllare efficacemente le proprietà del cibo che racchiude o dell'ambiente in cui è inserito ed è in grado di informare il produttore, il rivenditore o il consumatore dello stato di queste proprietà. L'imballaggio intelligente è un'estensione della funzione di comunicazione di imballaggi tradizionali, e comunica informazioni al consumatore in base alla sua capacità di percepire, rilevare, o registrare cambiamenti esterni o interni nell'ambiente del prodotto. Fondamentalmente, ci sono due tipi di imballaggi intelligenti: uno basato sulla misura della condizione del pacchetto all'esterno mentre l'altro misura direttamente la qualità del cibo prodotto, all'interno della confezione. In quest'ultimo caso potrebbe esserci diretto contatto con il cibo e vi è sempre la necessità di un marcatore indicativo della qualità e/o la sicurezza degli alimenti confezionati. Alcuni esempi includono



Img. 1 - Active Packaging

Assorbitori di ossigeno
Oxygen absorber

Fonte / Source
<https://italian.alibaba.com/g/oxygen-absorber-for-food.html>

gli indicatori di tempo-temperatura (TTI), indicatori di perdite di gas, indicatori di maturazione, indicatori di tossina, biosensori e identificazione a radiofrequenza. Sebbene nettamente diversi dal concetto di imballaggi attivi, le caratteristiche di imballaggi intelligenti possono essere utilizzate per verificare l'efficacia e l'integrità dei sistemi e degli imballaggi attivi (Img. 4).

Materiali e tecnologie innovative per il packaging

Tra le tecnologie emergenti vi sono i nanocompositi che costituiranno una parte significativa del mercato dell'imballaggio del cibo e delle bevande nel prossimo futuro, anche se ad oggi non sembrano ancora ampiamente diffusi.

Alcune delle applicazioni associate alle nanotecnologie comprendono il miglioramento del gusto, del colore, del sapore, della consistenza dei prodotti alimentari, oppure una maggiore assorbimento e la biodisponibilità di alimenti o ingredienti alimentari (nutrienti), oltre allo sviluppo di nuovi materiali di imballaggio alimentare con migliorate proprietà meccaniche, di barriera e antimicrobiche.

Le nanotecnologie sono in continuo sviluppo per migliorare la tracciabilità e il monitoraggio delle condizioni del cibo durante il trasporto e lo stoccaggio. Sono progettati imballaggi per miglioramenti nelle caratteristiche fondamentali quali le proprietà di resistenza, di barriera, le proprietà antimicrobiche e la stabilità al calore e al freddo sono obiettivi in parte raggiunti utilizzando materiali nanocompositi.

Altre applicazioni includono nanotubi di carbonio o nanosensori. Quando si parla di nanotubi si descrivono cilindri con diametri in nanoscala utilizzabili nell'imballaggio alimentare per migliorarne le proprietà meccaniche, anche se è stato recentemente scoperto che essi possono anche esercitare potenti effetti antimicrobici; mentre i nanosensori potrebbero essere utilizzati per rilevare sostanze chimiche, agenti patogeni e tossine negli alimenti.

Passato presente e futuro

Negli ultimi dieci anni, gli imballaggi attivi e intelligenti hanno visto una crescita significativa, la ricerca evidenzia anche come i nuovi prodotti e le tecnologie utilizzate stanno sfidando lo status quo dei tradizionali imballaggi di alimenti e bevande. Nel mercato del Giappone a metà degli anni '70, i materiali per l'imballaggio attivi e intelligenti erano già ampiamente studiati come si evince dalle pubblicazioni e articoli, mentre solo alla metà degli anni '90 ha risvegliato l'attenzione del settore packaging in Europa e negli Stati Uniti. Il mercato globale per gli imballaggi attivi e intelligenti

per alimenti e bevande come l'imballaggio accoppiato con atmosfera controllata/modificata è aumentato tra il 2005 e il 2014 con un tasso di crescita annuale di circa il 6,9%. Considerando la diffusione di imballaggi attivi e intelligenti nel mercato UE, va detto che le questioni di accettazione da industrie utilizzatrici, nonché il più conservatore comportamento dei consumatori europei in materia di innovazioni nei prodotti alimentari, sono i punti chiave che devono ancora essere affrontati.

La bassa diffusione nei paesi dell'Unione europea di imballaggi attivi e intelligenti è correlata a due ragioni principali: la prima è il costo e la seconda è l'accettazione. Ne consegue che i costi saranno drasticamente ridotti con l'applicazione su una più ampia scala in fase di produzione. Non è ancora chiaro se i consumatori saranno pronti a pagare i costi supplementari per gli strumenti aggiuntivi di qualità/sicurezza.

Relativamente all'accettazione, spesso i consumatori non percepiscono i materiali attivi e intelligenti come un forte vantaggio, ma vi sono studi che dimostrano che i



Img. 2 - Active Packaging

New FreshMax™ Oxygen Absorber

Fonte / Source

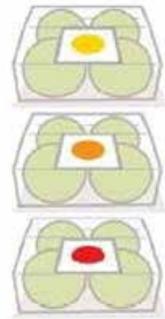
<http://www.bakeryonline.com/doc/new-freshmax-oxygen-absorber-extends-freshnes-0002>

consumatori sono aperti alla maggior parte delle innovazioni in questo settore purché il materiale sia sicuro e l'informazione univoca per l'utente.

Inoltre, i consumatori richiedono materiali di imballaggio alimentare che siano naturali, monouso, potenzialmente biodegradabili, nonché riciclabili.

Nonostante gli ostacoli che devono ancora essere superati nel prossimo futuro, vi è un forte interesse per l'imballaggio attivo e intelligente che sarà uno strumento tecnico nel mercato con un alto potenziale, e che permetterà sia una comunicazione più trasparente per i consumatori, sia di rispondere alla necessità per il settore retail per controllare meglio la catena di produzione alimentare [7], [8].

Considerando il contrasto tra la necessità di standardizzazione e la richiesta di diversificazione, i materiali e le tecnologie oggi rappresentano un'opportunità per nuove soluzioni funzionali. Lungo questa direzione, l'approccio è quello di utilizzare materiali e tecnologie di sperimentazione, che possono anche essere già adoperati in altri campi e di applicarli al settore dell'imballaggio, per individuare nuove soluzioni promettenti soprattutto per l'imballaggio attivo e intelligente.



Img. 3
Packaging Intelligente
Intelligent Packaging

Fonte / Source:
capitanquimera.com



Img. 4
Packaging Intelligente
Intelligent Packaging

Fonte / Source:
packaging.europe.com
<http://www.foodqualitynews.com/R-D/PACK-EXPO-gets-smart-with-intelligent-packaging-content>

Packaging Innovations

Barbara Del Curto

**Department of Chemistry, Materials,
and Chemical Engineering “Giulio Natta”**
Politecnico di Milano

With a degree in Industrial Design and a Ph.D. in Materials Engineering, she is associate professor of Science and Technology of Materials at the Department of Chemistry, Materials, and Chemical Engineering “Giulio Natta” of the Politecnico di Milano, and lectures at the Design School. Her research concerns the design of materials and surfaces, with special focus on innovative and functional materials, nanotechnologies, surface treatments, and their technological transfer to the design, architecture, agro-food, and textile-fashion sectors.

The role of packaging

Since the industrial revolution, packaging has been used in production and trade to store and move all kinds of goods in space and in time. This seemingly simple role reveals its whole complexity as soon as multiple products are combined with all the existing packaging options. Packaging was and will always be a way to make consumption – which used to be reserved to few – accessible to many. In particular, it allowed to expand the range of products now available all over the world, in compliance with a principle that is very dear to companies – achieve maximum efficiency at the minimum possible cost.

While in highly industrialized countries, like Italy, packaging is abundantly used and goods decay is minimized, now totalling about 2-3%, as much as 50% of goods are wasted in developing Countries due to poor or ineffective packaging [1]. Packaging, also in its simplest form, should therefore be acknowledged the ability to generate great wealth. Thirty-four percent of the packaging manufactured in Italy is consumed by the food sector. The largest amount of packaging is generally used by the fresh fruits segment, followed by wine, mineral water, and tomato-based products. While in the past packaging was defined as a “necessary evil”, today well-informed and conscious consumers know that packaging ensures that products are preserved in the best possible conditions for the necessary time throughout their journey to the point of sale and home.

Therefore the goal for all kinds of packaging is to extend the product shelf-life, reduce food waste, and improve food quality and safety, with a focus on sustainability and costs.

In the past few years, in fact, packaging drew more and more attention and its functions were significantly enhanced. Today research and the packaging discipline itself keep growing. Dedicated fairs [2] and exhibitions are organized, and Institutions and Consortia (Italian Packaging Institute, National Packaging Consortium, Comieco) are involved on the market. Specific documentation consists of publications and editorials (such as *Italia Imballaggio*, *Impackt*), and packaging is the object of studies in several Italian think tanks and universities.

The history of packaging sees multiple fields of research and production involved, such as science and technology of materials, the sector connected with the development of production processes, the distribution system, communication, and iconographic thinking. These different fields have found an interesting point of convergence in packaging [3].

Packaging classification

The development of packaging is an intricate process that is worth analyzing to highlight some of its main characteristics. Its complexity originates from the continuous interaction of stimuli from a variety of fields – the ever-changing and developing communication sector, the transformation of the distribution system, as well as innovation in materials and technologies.

It should be noted that packaging owes its current form to continuous developments, following the evolution of processes, technologies, materials, and packaging styles. Materials have developed significantly and their possible uses have changed. Meanwhile their range of applications was expanded to

include new segments, new solutions were generated, material innovations were borrowed from other sectors and transferred to packaging in ongoing technological progress. The technological evolution of materials has allowed to improve and define small details, innovative ideas, which are now taken for granted. Science and technology of materials, design solutions, product innovations, have mutually become a cause and an effect of change [4].

Packaging has a variety of functions, including transport and product preservation, and is an information and image creation vehicle, an aesthetic tool, etc.

While performing its functions, packaging needs to take care of and protect its contents, but a product travels a long way before it reaches the point of sale. Different types of packaging are involved In this journey including, in particular, the following three:

Primary packaging: it is characterized by individual packs representing individual units in the point of sale. Primary packaging is often directly in contact with food, it is the pack that consumers receive alongside the contained food. In the past few years, active and smart packaging, i.e. capable to interact with its contents, was tested as primary packaging.

Secondary packaging: it is made up of a number of primary packaging units. It is either sold directly to consumers, or its function stops upon arrival at the point of sale.

Tertiary packaging: this type of packaging is conceived to ensure smooth, optimized transport. The most common example is the pallet. More generally, the bags used to carry products belong to the tertiary packaging category.

Primary, secondary, and tertiary packag-

ing do not exist separately, but need to be connected in a balanced way with all the different aspects of packaging, from communication to functional ones [5].

The functions of packaging

The main function of packaging is to protect a product in order to preserve its quality in space and time. It can be further seen as the implementation of a service offered by the producer to the consumer. Once the task of taking the product in perfect conditions to the point of sale is completed, the pack changes its status and turns into an instrument. This transformation reveals a role change – the buyer turns into a service user. The focus is, in fact, shifted to the concept of use, to the pack handling procedure and sequence that leads to the enjoyment and use of its contents.

The user is meant to interact with the product according to more or less detailed instructions provided by the pack itself.

It is generally acknowledged that packaging should have a communication role and, particularly, functional characteristics capable to improve its contents vs. the way it would look without the pack. Packaging stands out as a decisive added value, capable to make a difference between similar products and to promote or discourage their purchase.

This implies that, in order for companies to remain competitive, they have to become more and more specialized in the selection of packs for use, with special care for quality in terms of preservation ability and ease of use. Environmental sustainability is also important, considering that the public awareness of this issue results into users (one out of three)

favouring recyclable materials [4].

Within the whole range of packaging materials, paper plays, as it always did, a special role. Paper is a crucial supporting feature of a pack, and is appreciated by consumers for its natural and "friendly" character. Paper is connected with the evolution of packaging – it existed at the outset of packaging development, even ahead of industrial production. In 1870, board joined paper in packaging applications. The use of board for box production quickly proved highly beneficial compared to other materials, such as wood or metal, first for the possibility to print directly on the surface of the material and, second, because empty board boxes can be flattened. These aspects, alongside others connected with industrial board production, have made this material one of the most popular today for packaging applications, both as a primary and a secondary pack. Thanks to a simple surface printing process, packaging board is prone to continuous renewal, it changes its skin. The packaging skin is paramount for the goals of a packaging designer.

The role of packaging designers is to plan its functionality and assess its costs to satisfy consumers, as well as to work on its shape, size, and details to design the identity of each product and to differentiate among products.

New packaging scenarios

In the food sector, the role of packaging – which was, until recently, limited to protecting the contents from external contaminations and to providing support to convey information to consumers – is now the subject of research in the field of materials

and technologies. The use of new materials and of nanotechnologies in this sector has become significant and several companies have implemented research schemes on the issue to highlight its perspectives, both in order to improve existing products and to develop new ones and expand the acquired market shares.

The most significant innovation is functional packaging, or smart packaging. The term refers to packaging options that provide for the use of a material, a surface treatment, a packaging technique, or other approaches capable to ensure an additional function vs. traditional containment and general protection of products. Innovative studies are also carried out on the use of preservatives that act at need, and on so-called interactive foodstuffs.

Food packaging plays a central role to preserve the quality and safety of foodstuffs upon storage and transport: for minimally processed products, it also helps expand the shelf-life by preventing the onset of unfavourable factors or conditions. These functions are performed by basic packaging materials, such as cellulose-derived ones, polymers, glass, metal, or their combinations, in order to leverage on their physico-chemical properties to provide physical protection and establish the appropriate physico-chemical conditions for products, which are crucial to ensure a satisfactory preservation term and unchanged food quality and safety. These functions should obviously add up to the basic properties (mechanical, optical, and thermal) of the packaging materials and comply with strict national regulations. Technical and scientific research connected with the science and technology of materials has developed different types of packaging

materials in order to improve their ability to preserve food, with special focus on the possibility to reduce microbial contamination and its impact on product shelf-life, as well as to develop nanotechnological materials for direct contact with food.

Active, intelligent, smart packaging

Starting from the idea that packaging can be considered as an interface between the contents and the outer environment, one of the main innovations in the past few years is offered by active and smart packaging.

Unlike traditional packaging, which should be totally inert, active packaging is designed to interact with the contents and/or the surrounding environment [6].

The definitions contained in regulation 1935/2004/EC and in regulation 450/2009/EC consider active materials and objects as “materials and objects whose purpose is to extend the shelf-life, or to preserve or improve the conditions of packaged food.” They are designed to deliberately incorporate components that release or absorb substances within or from the packaged food, as well as from the primary pack. On the other hand, smart materials and objects means “materials and objects that control the conditions of packaged food or of the environment surrounding food.” Therefore the purpose of active packaging is to extend the shelf-life of food and to preserve, or even improve its quality, whereas the purpose of smart packaging is to provide guidelines, for example to monitor food freshness. Different types of smart and active materials and objects exist. The substances responsible for the active or

smart function can be either hosted in a separate container, for example a paper bag, or directly incorporated in the packaging material. One important goal is to design functional packaging that includes the active agent in its structure, where such active substance can act or be released in a controlled manner. Moreover, the design of functional materials offers benefits upon packaging by ensuring smoother handling, and improves consumer safety by eliminating the potential, accidental consumption of a pouch. Active and smart materials and objects can also be made up of one or more layers or parts of different types of materials, such as plastics, paper and board, as well as coatings and paints. Active packaging, which contains additives or “freshness enhancers”, can be part of a series of packaging units aimed at improving the preservation function of the primary packaging system. Active packaging contains additives capable to scavenge or absorb oxygen, carbon dioxide, ethylene, humidity and/or contaminating smells or tastes, while releasing oxygen, carbon dioxide, humidity, ethanol, sorbates, antioxidant agents, and/or other preservatives and antimicrobial agents, as well as to control temperature.

The broad variety of different active packaging devices has specific applications to individual food products, whose shelf-life can be substantially extended, provided that food decay mechanisms are understood and controlled.

Smart packaging can effectively control the properties of the food it contains or of the surrounding environment, and is capable to inform the producer, retailer, or consumer about the status of these properties. Smart packaging is an extension of the communication function of traditional packaging, and

communicates information to consumers based on its ability to perceive, detect, or record external or internal changes in the product's environment. There are basically two types of smart packaging: one is based on the measurement of the conditions of the outer pack, whereas the other measures the quality of the food product directly, i.e. inside the pack. In this case there may be direct contact with food, and a marker indicating the quality and/or safety of the packaged food is always needed. Examples include time-temperature indicators (TTI), gas leak indicators, ripeness indicators, toxin indicators, biosensors, and radiofrequency identifiers. While being clearly different from the concept of active packaging, the characteristics of smart packaging can be exploited to ensure the efficacy and integrity of active packaging systems.

Innovative packaging materials and technologies

Emerging technologies include nanocomposites. While they are bound to take a significant share of the food and beverage packaging market in the near future, they are not too common today. Some of the applications associated with nanotechnologies include the improvement of the taste, colour, and texture of food products, or an increased absorption and bioavailability of food products or ingredients (nutrients), as well as the development of new food packaging materials with enhanced mechanical, barrier, and antimicrobial properties. Nanotechnologies are developing to improve the traceability and monitoring of food conditions during transport and storage. Packaging is designed to improve fundamen-

tal characteristics, such as strength, barrier properties, antimicrobial properties, and heat and cold stability. These goals are partly achieved by using nanocomposite materials. Other applications include carbon nanotubes or nanosensors. Nanotubes are cylinders with nanoscale diameters, used for food packaging to improve its mechanical properties. They were also recently found to exercise a powerful antimicrobial action. Nanosensors could be used to detect chemical substances, pathogenic agents, and toxins in food.

Past, present, and future

Active and smart packaging grew significantly in the past decade. Research shows that new products and technologies are challenging the status quo of traditional food and beverage packaging. Active and smart packaging materials were broadly studied on the Japanese market as early as in the mid-1970s, as can be inferred from publications and articles, whereas only in the mid-1990s did they arouse the attention of the European and US packaging sector.

The global market of active and smart food and beverage packaging, including packaging coupled with controlled/modified atmosphere, grew at a 6.9% annual pace between 2005 and 2014.

In consideration of the diffusion of active and smart packaging on the EU market, it should be noted that its uptake by industrial users, as well as more conservative European consumer behaviours with respect to food product innovation, are key issues that still need to be addressed. The limited diffusion of active and smart packaging in the EU countries has two main reasons: the first is

their cost, the second is acceptance. Costs will obviously be sharply reduced through application on a larger scale upon production. Discussions are under way to understand whether consumers will be prepared to pay the additional costs of quality/safety enhancements. As to acceptance, consumers hardly perceive active and smart materials as significant benefits, but studies demonstrate that they are open to most innovations in this sector, provided that the material is safe and user information is univocal. Moreover, consumers request food packaging materials that are more natural, disposable, potentially biodegradable, as well as recyclable. Despite the hurdles that need to be addressed in the near future, there is great interest in active and smart packaging, which will provide a high-potential technical tool on the market and allow more transparent consumer communication. It will also be a way to respond to the need of the retail sector to ensure closer monitoring of the food production chain [7], [8].

In consideration of the clash between the need for standardization and the demand for diversification, materials and technologies today offer an opportunity for new functional solutions. Along this line, the selected approach is to apply experimental materials and technologies, perhaps already in use in other fields, to the packaging sector, in order to identify new promising solutions, particularly for active and smart packaging.

Riferimenti Bibliografici /

References

[1] www.Fao.org
www.fao.org/docrep/014/mb060e/mb060e00.pdf
The analysis, carried out by the FAO in 2011, estimates that food waste in the world amounts to 1.3 billion tons per year, i.e. one third of the total production of food for human consumption.

[2] <http://www.ipack-ima.com>

[3] Bucchetti V., 2005. Packaging design. Franco Angeli, Milan, Italy.

[4] Bucchetti V., [et al.], 2002. PackAge: storia, costume, industria, funzioni e futuro dell'imballaggio. Lupetti, Milan, Italy.

[5] Ferraresi M., 2003. Il Packaging. Oggetto e comunicazione. Franco Angeli, Milan, Italy.

[6] Pereira de Abreu D.A., Cruz J.M., Paseiro Losada P., 2012. Active and Intelligent Packaging for the Food Industry. Food Reviews International 28, 146-187.

[7] Piergiovanni L., Lee D.S., Yam K.L., 2008. Food packaging science and technology . CRC press.

[8] Restuccia D., Spizzirri U.G., Parisi O.I., Cirillo G., Curcio M., Iemma F., Puoci F., Vinci G., Picci N., 2010. New EU regulation aspects and global market of active and intelligent packaging for food industry applications. Food Control 21, 1425-1435.

1. Progettare materiali

Designing
materials

Concepire, progettare e produrre nuovi materiali con proprietà aggiuntive e nuove funzionalità: è questo che le aziende ricercano e sperimentano attraverso sinergie tra i loro centri di ricerca e le università nei vari dipartimenti dedicati. Le aspettative circa i nuovi possibili materiali per il packaging sono elevate e molteplici sono i requisiti loro richiesti: oltre a dover essere possibilmente monomaterici devono al tempo stesso essere dotati di elevato effetto barriera per aumentare la shelf-life del prodotto, permettere il monitoraggio del percorso di vita del pack e rimanere sostenibili dal punto di vista ambientale. Va evidenziato che le aziende focalizzano la ricerca sull'ottenimento di un materiale che sia economicamente sostenibile finalizzato a volte alla realizzazione di packaging per gamme specifiche di prodotti. In parallelo la consapevolezza dei consumatori è cresciuta, gli utenti finali diventano più attenti ed esigenti e per questo richiedono che i materiali con cui vengono realizzati gli imballaggi dei prodotti che vogliono acquistare siano più naturali, monouso, potenzialmente biodegradabili, nonché riciclabili. Uno scenario complesso e variegato nel quale aziende e centri di ricerca italiani si stanno efficacemente mettendo in luce. Un caso molto interessante di nuovo materiale è la CartaCrusca, materiale realizzato da Barilla insieme alle competenze dell'azienda Favini. La CartaCrusca è infatti, un progetto estremamente ambizioso che punta al recupero della crusca ottenuta dalla macinazione di grano, orzo, segale e altri cereali per poi elaborarlo, insieme con la cellulosa e trasformarlo in una nuova materia prima nella produzione di carta.

Un altro virtuoso esempio di ricerca congiunta è la collaborazione tra il la-

boratorio di Ricerca di NextMaterials e il Politecnico di Milano per lo sviluppo di un materiale composito ad alta sostenibilità ambientale. Poly-paper, il nuovo materiale composito a base di cellulosa può essere infatti riciclato nel circuito del riciclo di carta e cartone; per ottenere questo risultato è stato necessario utilizzare una matrice idrosolubile quale il PVA (polivinilalcol), materiale polimerico prodotto senza sottrarre terreno fertile all'agricoltura, in grado di sciogliersi in acqua formando composti senza nessun rischio di tossicità.

Non solo nuovi materiali, ma nuovi modi di progettare in modo consapevolmente creativo e "out of the box". Questo approccio di progettazione è valido in tutte le fasi della vita del packaging, ma in particolare in relazione al fatto che il packaging a fine vita si trasformi in un rifiuto e come tale debba essere trattato e gestito; la soluzione in questo caso è prestare attenzione alla fase di progettazione, minimizzare i materiali, pensarli sostenibili e riciclabili. Questo è l'approccio seguito all'interno del Laboratorio di sintesi finale della Scuola del Design del Politecnico di Milano; in questo corso universitario si affrontano olisticamente problematiche di progetto di prodotto nella sua complessità con una visione antropocentrica, strutturata, cioè ponendo l'uomo come misura di tutte le cose. L'attenzione è focalizzata sul progetto sostenibile a partire dalla scelta del corretto materiale in relazione al processo produttivo fino alla fase di dismissione.

L'utilizzo di carta, cartone e materiali a base cellulosica è di per sé una scelta sostenibile, e può essere resa ulteriormente virtuosa da un processo progettuale che possa portare a risultati inaspettati, a nuove idee e nuovi prodotti.

Conceiving, designing, manufacturing new materials with extended properties and features – this is what companies are trying to accomplish through synergies between think-tanks and the dedicated university departments. Expectations about new possible packaging materials are great and multiple requirements are requested of these: they should best be made of a single material and, at the same time, act as effective barriers to extend the product shelf-life, allow to monitor the pack's life cycle, and be sustainable from the environmental viewpoint.

It should be noted that companies are focusing their research on the attempt to create a cost-effective material, sometimes aimed at producing packaging for specific product ranges. At the same time, consumer awareness has increased and end users tend to become more and more careful and demanding, and to expect that the materials used to pack the products they intend to buy will be more natural, disposable, potentially biodegradable, as well as recyclable. In this complex and articulated scenario, Italian companies and think-tanks stand out effectively. One very interesting new material is CartaCrusca, created by Barilla supported by the competences of the company Favini. CartaCrusca is, in fact, a very ambitious project aimed at recovering the bran obtained from the grinding of wheat, barley, rye, and other cereals, which is processed alongside cellulose and transformed into a new material for paper production. Another virtuous example of joint research is the partnership between the Research

lab of NextMaterials and the Politecnico di Milano to develop a highly sustainable composite material. Poly-paper, the new cellulose-based composite material, can be recycled in the paper and board recycling process; this was achieved by using a water-soluble matrix – PVA (polyvinylalcohol) – a polymer produced without subtracting fertile lands from agriculture and capable to dissolve in water forming non-toxic compounds.

New materials go hand in hand with new consciously creative and out-of-the-box design concepts. This approach applies to all the stages of the life-cycle of packaging considering, in particular, that packaging turns into waste at the end of its life, and should therefore be treated and managed as such. The solution in this case includes careful design and minimized use of materials, which should be conceived in view of sustainability and recycling.

This is the approach of the final summary Workshop of the Politecnico di Milano's Design School, a graduate course addressing product design issues holistically with a human-centric vision, i.e. taking man as the reference for all things. Focus is made on sustainable design starting with appropriate material selection, in view of manufacturing and subsequent disposal.

The use of paper, board, and cellulose-based materials is sustainable as such, and may become even more virtuous if the implemented design process leads to unexpected outcomes, new ideas, and new products.

1.1

**Poly-paper
e 3D-paper:
materiali a
base di carta
ricicolata
sostenibili
e creativi**

Alberto Cigada

Barbara Del Curto

Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica “Giulio Natta”
Politecnico di Milano

Alberto Cigada è Professore Ordinario di Scienza e Tecnologia dei Materiali, presso il Politecnico di Milano, Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica “Giulio Natta”. È stato Direttore del Dipartimento di Chimica Fisica Applicata dal 1998 al 2000 e del Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica “Giulio Natta” del Politecnico di Milano dal 2001 al 2007, Membro del Senato Accademico del Politecnico di Milano dal 2008 al 2011, Presidente SIB dal 2000 al 2004, Presidente AIMAT dal 2011 al 2014 Coordinatore del Corso di Laurea Magistrale in Design & Engineering dal 2013 al 2015. È Presidente del Consiglio Scientifico e Responsabile per il Trasferimento Tecnologico del Consorzio INSTM Senior Editor-in-chief della rivista Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials.

Poly-paper: un materiale sostenibile per il packaging

I materiali oggi utilizzati per il packaging hanno problemi di sostenibilità ambientale non risolti. Questo in particolare perché in moltissimi casi il packaging è realizzato con più di un materiale (cartone ondulato, polistirene espanso, polietilene, ecc.) spesso smaltito in modo indistinto. Pensiamo solo al packaging di un televisore o di un qualsiasi altro elettrodomestico. Troviamo il cartone ondulato dello scatolone esterno, il polistirene espanso per i riempimenti interni, fogli di polietilene a bolle, componenti in plastica varia. Ognuno di questi materiali ha un diverso canale di riciclo (spesso difficile come nel caso del polistirene espanso). Un packaging davvero sostenibile deve avere un unico canale di raccolta differenziata e di riciclo. Non esiste alcun dubbio che intervenire in modo serio sulla sostenibilità del packaging porterà alla necessità di utilizzare un unico materiale, o meglio materiali anche diversi in termini di proprietà e prestazioni funzionali, ma che dovranno avere un unico canale di riciclo. Da queste considerazioni è nato l'interesse del Laboratorio di Ricerca Congiunto NextMaterials - Politecnico di Milano per lo sviluppo di un materiale composito ad alta sostenibilità ambientale [1]. Carta e cartone sono il materiale che più risponde a queste caratteristiche: tutti siamo abituati a veder riciclare cartoni ondulati, giornali e riviste, e questo anche da prima che il termine riciclabile diventasse di uso comune. La sostenibilità è garantita dal fatto che per riciclare è sufficiente "buttare" i pezzi scartati nei bidoni di carta/cartone, presenti a pochi metri da ogni casa. Per poter riciclare il nostro materiale insieme al "macero" che si usa per il riciclo di carta e cartone era però necessario utilizzare una matrice idrosolubile. La scelta è caduta sul PVA (polivinilalcol), materiale polimerico prodotto senza sottrarre terreno fertile all'agricoltura, in grado di sciogliersi in acqua formando composti senza nessun rischio di tossicità [3, 4]. Ovviamente in questo caso la scarsa resistenza all'acqua dovuta alla matrice idrosolubile non è un problema, perché la resistenza all'acqua del Poly-paper (per altro modulabile a diverse temperature) è comunque maggiore di quella del cartone ondulato. In un lavoro di Wei Zhang et al [5] viene studiata l'influenza dei trattamenti chimico-meccanici della cellulosa sulle proprietà chimico-fisiche del composito cellulosa/PVA per percentuali di cellulosa del 23%. Viene mostrato il miglioramento dello sforzo di rottura e dell'allungamento a rottura in funzione della diminuzione delle dimensioni delle fibre di cellulosa, correlandolo al contestuale aumento delle area superficiale specifica di queste, dovuto all'aumento dei cicli di macinazione a cui le fibre di cellulosa sono sottoposte, prima delle loro miscelazione e estrusione con il PVA. In un lavoro di Anupama Kaushik et al [3] l'aggiunta di fibre di cellulosa è stata realizzata in una matrice di amido termoplastico (TPS) e viene mostrato che le proprietà meccaniche migliorano in funzione dell'aumento delle nanofibre di cellulosa, con massima percentuale provata del 15%. Obiettivo del nostro progetto è stato quello di utilizzare percentuali di fibra di cellulosa significativamente maggiori, così da garantirne un effettivo riciclo.



a.



b.



c.



d.

Img. 1.1.1

Prove di estrusione di:
 a) solo PVA, b) PVA modificato + 30% fibra di cellulosa, c) PVA modificato + 50% fibra di cellulosa, d) PVA modificato + 70% fibra di cellulosa

Extrusion tests on: a) PVA alone, b) modified PVA + 30% cellulose fibres, c) modified PVA + 50% cellulose fibres, d) modified PVA + 70% cellulose fibres

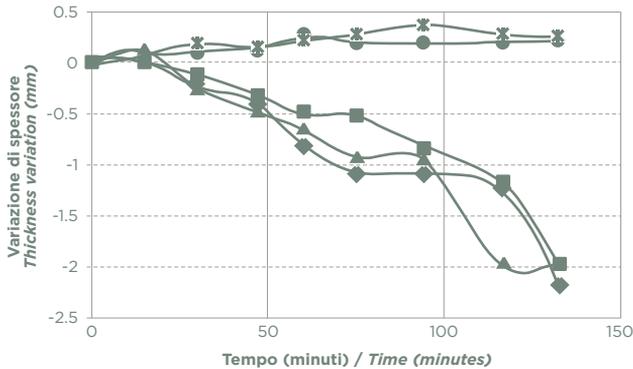


Fig. 1.1.1 - Velocità di dissoluzione a temperatura ambiente
Melting speed at room temperature

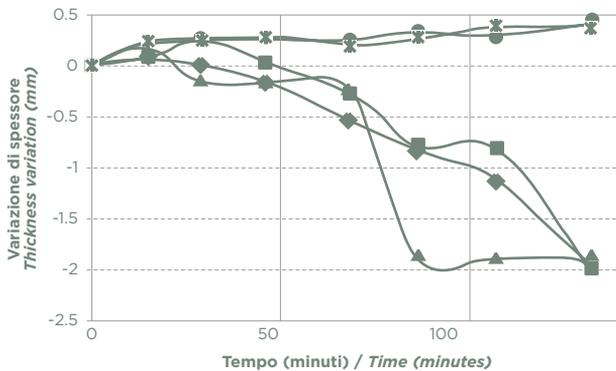


Fig. 1.1.2 - Velocità di dissoluzione a 45°C.
Melting speed at 45°C

◆ 50% cellulosa
 50% cellulose

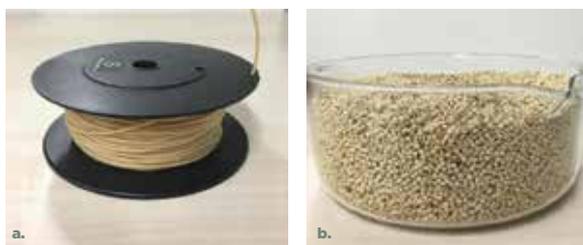
■ +3,3% resina chetone-aldeide
 +3.3% ketone-aldehyde resin

▲ +10% resina chetone-aldeide
 +10% ketone-aldehyde resin

● +smalto non idrosolubile
 non water-soluble varnish

* +smalto idrosolubile
 water-soluble varnish

Per fare questo si è lavorato modificando significativamente la matrice ed aggiungendo opportune percentuali di additivi anti-umidità. Ciò ha permesso di ottenere dopo estrusione materiali omogenei e tenaci con percentuali di fibra di cellulosa del 30 e del 50% (Img. 1.1.1 b,c). Come si può vedere in assenza di fibra la sola matrice a base di PVA ha dopo estrusione scarsa consistenza (Img. 1.1.1-a), mentre con percentuali di fibra di cellulosa del 70% il materiale diventa inconsistente (Img. 1.1.1-d). Si è poi proceduto a verificare la capacità del composito (50% di fibra di cellulosa) di dissolversi per immersione in acqua, simulando condizioni di macero; le prove sono state eseguite su provini di dimensioni 40x40x5 mm sia a temperatura ambiente (Fig. 1.1.1) che a 45°C (Fig. 1.1.2). Alcuni provini sono stati rivestiti superficialmente con un film di smalto per verificare la possibilità di rendere il materiale resistente all'acqua in vista di specifiche applicazioni. Le prove hanno mostrato come il composito si dissolva completamente per tempi dell'ordine di grandezza delle 2 ore, contrariamente ai provini rivestiti che in tale intervallo di tempo non hanno mostrato cedimenti. Si è infine verificata la possibilità di estrudere il materiale in filamenti (Img. 1.1.2-a) verificando positivamente la possibilità di essere utilizzato in stampa 3D e di produrre pellets (Img. 1.1.2-b) verificando positivamente la possibilità di essere utilizzati in stampaggio a iniezione. I risultati ottenuti hanno portato al deposito di un brevetto in cotitolarità tra Politecnico di Milano e NextMaterials srl: Domanda di brevetto italiano n. 102015000028276 del 26/06/2015 "Materiale composito ad alta sostenibilità ambientale" [6]. NextMaterials srl è uno spin-off del Consorzio Interuniversitario Nazionale per la Scienza e Tecnologia dei Materiali - INSTM. L'ulteriore caratterizzazione e sperimentazione di questo nuovo materiale da utilizzare dopo stampaggio a iniezione, termoformatura o altre tecniche tradizionali di lavorazione dei materiali polimerici è in corso. Quando sarà conclusa si ritiene che il nuovo materiale sviluppato (cui è stato attribuito il nome di Poly-paper) potrà rappresentare un importante passo avanti nello sviluppo di packaging ad alta sostenibilità ambientale, perché potrà permettere di aver un materiale molto rigido e di alta resistenza, formabile in forme anche complesse che potrà essere utilizzato in modo integrato con il cartone ondulato e potrà essere inserito nella filiera di riciclo del cartone stesso.

**Img. 1.1.2**

Filamenti (per stampa 3D) (a) e pellets (b) in PolyPaper
PolyPaper filaments (for 3D printing) (a) and pellets (b)

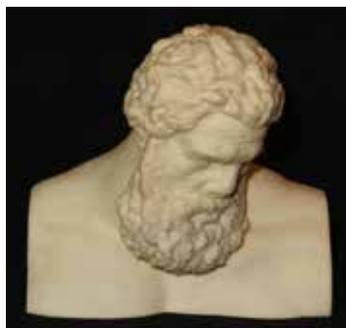
3D-paper: un materiale creativo per la stampa 3D

L'attività sperimentale è invece già stata portata a compimento per quanto riguarda lo sviluppo dello stesso materiale per la realizzazione di prodotti mediante stampa 3D. Il materiale sviluppato, chiamato 3D-paper, ha per altro mostrato caratteristiche molto particolari ed innovative, descritte nel seguito, che ci hanno portato a definirlo un materiale "creativo". È comunque opportuno ricordare che anche i materiali oggi usati per la stampa 3D hanno problemi di sostenibilità ambientale non risolti. Il PLA, materiale ad oggi più usato, è compostabile ma non riciclabile (e inoltre il rischio è quello di sottrarre terreni fertili all'agricoltura); l'ABS ha tutti i problemi di reale riciclo dei materiali polimerici, il PVA utilizzato per la realizzazione dei supporti idrosolubili da un lato non è riciclabile, dall'altro è troppo sensibile all'umidità ed ha problemi di stabilità nel tempo. Il materiale sviluppato nel corso del progetto ha mostrato alcune proprietà inaspettate, che hanno portato a definire il 3D-paper un materiale creativo, che lo rendono in qualche modo unico nel mondo della stampa 3D. Partiamo però da quelle che sono le ottime proprietà del 3D-paper in fase di stampa (vedi anche *Img. 1.1.3*):

- bassa temperatura di estrusione;
- alta velocità di stampa;
- piatto freddo e senza necessità di utilizzo di lacca per facilitare l'adesione al piano;
- ventola di raffreddamento anche spenta.

Le altre proprietà del 3D-paper sono in primo luogo quelle di finitura dopo la stampa:

- un touch che non è quello della plastica;
- levigabilità dopo semplice immersione in alcool (denaturato) e sfregamento anche solo con le mani (*Img. 1.1.4*);
- saldabilità per bagnamento con acqua con riacquisizione delle proprietà meccaniche, come verificato dopo aver prodotto due provini di trazione, di cui



Img. 1.1.3

Oggetto realizzato mediante stampa 3D con il 3D-paper
A 3D-paper object obtained by 3D printing

Img. 1.1.4

Busto dell'Ercole Farnese realizzato mediante stampa 3D con il 3D-paper
3D-paper bust of Ercole Farnese obtained by 3D printing

uno è stato rotto (Img. 1.1.5) e poi saldato con acqua: le prove meccaniche eseguite sui provini hanno mostrato praticamente le stesse proprietà meccaniche (Fig. 1.1.3);

- facilità di impermeabilizzazione e colorazione (Img. 1.1.6).

Per quanto riguarda infine le proprietà meccaniche si è verificato che (Fig. 1.1.4):

- il 3D-paper presenta subito dopo stampa 3D un modulo di elasticità relativamente basso;
- le caratteristiche meccaniche (sia rigidità che resistenza) possono essere fortemente incrementate mediante trattamenti termomeccanici.

La proprietà più innovativa e in qualche modo sorprendente posseduta dal 3D-paper è però quella che è stata chiamata “Shape Memory Forming” (Img. 1.1.7). Questa proprietà è legata alla possibilità di stampare 3D semplici oggetti piani e poi metterli in forma mediante un semplice trattamento termico, facendo loro assumere una forma che tendono a recuperare quando deformati. Questa tecnologia permette inoltre la realizzazione di oggetti altrimenti non realizzabili.

In dettaglio il ciclo a cui un oggetto può essere sottoposto è il seguente:

- produzione rapida di un pezzo piano;
- primo riscaldamento a 90°C;
- prima modellazione durante il raffreddamento manuale, su supporto o su persona;
- giunto a temperatura ambiente acquisisce una forma temporanea, rimodellabile più volte;
- decisa la forma definitiva questa può essere consolidata con un trattamento a 140°C di 2 ore.



Img. 1.1.5

Provino in 3D-paper rotto prima di essere saldato con acqua per eseguire una prova di trazione

A 3D-paper specimen cut before pasting with water to perform a stretch test

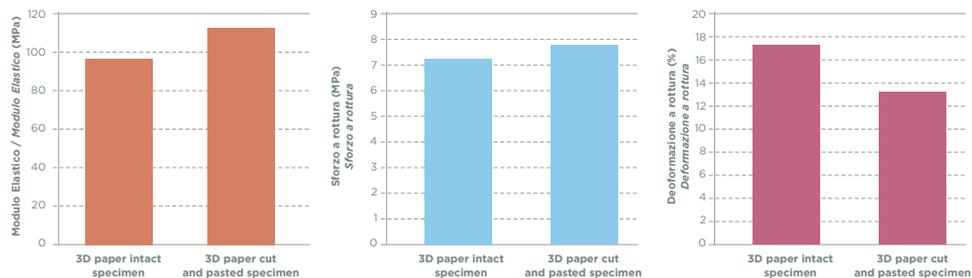


Fig. 1.1.3

Prove meccaniche eseguite confrontando un provini 3D-paper intatto e uno rotto prima di essere saldato con acqua
Mechanical tests performed by comparing an intact 3D-paper specimen and a specimen cut before pasting with water



Img. 1.1.6

Anelli realizzati mediante stampa 3D con il 3D-paper impermeabilizzati e colorati

Water-proofed and coloured 3D paper rings obtained by 3D printing

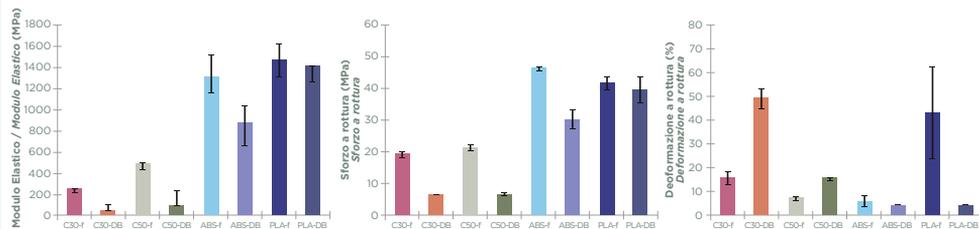


Fig. 1.1.4 - Prove meccaniche realizzate su filamenti (F) e su provini con stampa 3D (DB) su 3D paper con 30% (C30) e 50% (C50) di fibre di cellulosa confrontata con ABS e PLA
Mechanical tests performed on filaments (F) and on 3D-printed specimens (DB) of 3D-paper with 30% (C30) and 50% (C50) cellulose fibre compared against ABS and PLA



Img. 1.1.7

Pezzo piano realizzato mediante stampa 3D con il 3D-paper, successivamente messo in forma mediante trattamento termico

Flat 3D-paper piece obtained by 3D printing, then hot-shaped

1.1

Poly-paper and 3D-paper: sustainable and creative materials based on recycled paper

Alberto Cigada
Barbara Del Curto

**Department of Chemistry, Materials,
and Chemical Engineering “Giulio Natta”**
Politecnico di Milano

Alberto Cigada is Full Professor of Science and Technology of materials at the Department of Chemistry, Materials, and Chemical Engineering “Giulio Natta” of the Politecnico di Milano. He was the Director of the Department of Applied Physical Chemistry from 1998 to 2000 and of the Department of Chemistry, Materials, and Chemical Engineering “Giulio Natta” of the Politecnico di Milano from 2001 to 2007, as well as Member of the Academic Senate of the Politecnico di Milano from 2008 to 2011, President of SIB from 2000 to 2004, President of AIMAT from 2011 to 2014, and Coordinator of the Master’s Degree Course on Design & Engineering from 2013 to 2015. He is the President of the Scientific Board and Head of Technological Transfer of the INSTM Consortium, and Senior Editor-in-chief of the Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials.

Poly-paper: a sustainable packaging material

Popular packaging materials today involve unsolved environmental sustainability issues. The main reason is that packaging is, in most cases, made of multiple materials (corrugated board, polystyrene foam, polyethylene, etc.), which are often disposed of unsorted. Consider the packaging of a TV-set or of any other home appliance: it includes corrugated board for the outer case, polystyrene foam for inner filling, bubble polyethylene wrap, sundry plastic parts. Each of these materials has a different recycling channel (often complicated, as is the case of polystyrene foam). Truly sustainable packaging should have a single separate collection and recycling channel. There is no doubt that taking effective steps in view of packaging sustainability will imply using a single material, or rather materials with different properties and functional performance, but having the same recycling channel. The above considerations were at the origin of the interest of the NextMaterials-Politecnico di Milano Joint Research Lab in developing a composite material characterized by high environmental sustainability [1].

Paper and board can best satisfy these needs: recycling of corrugated board, newspapers, and magazines has been customary for some time now, even before the term “recyclable” became so popular. Sustainability is ensured by the fact that recycling simply requires placing the discarded parts in the paper/board bins available close to our homes. However, recycling of our material alongside the “waste paper” collected in view of recycling required using a water-soluble matrix. We chose PVA (polyvinyl alcohol), a

polymer-based material produced without stealing fertile lands from agriculture, capable to melt in water and forming non-toxic composites [3, 4]. Poor resistance to water due to the water-soluble matrix is obviously not an issue in this case, because the resistance of Poly-paper to water (which varies according to temperature) is anyway greater than corrugated board's. A study of Wei Whang et al. [5] focused on the influence of the chemomechanical treatments of cellulose on the physicochemical properties of a cellulose/PVA composite material with 23% cellulose. The improvement of tensile strength and elongation is shown as a function of the decrease of the size of cellulose fibres, and is correlated with the combined expansion of the specific surface area of the latter, due to the increase of the grinding cycles which cellulose fibres undergo before mixing and extrusion with PVA.

In a study of Anupama Kaushik et al. [3], cellulose fibres were added to a thermoplastic starch matrix (TPS) and mechanical properties were shown to improve as a function of the increase of the cellulose nanofibres, at a maximum demonstrated 15% rate.

Our project was aimed at using significantly higher rates of cellulose in order to ensure actual recycling. To this end, the matrix was significantly modified and supplemented with appropriate rates of anti-moisture additives. This allowed to obtain homogeneous and strong post-extrusion materials with cellulose fibre rates ranging from 30 to 50% (Img. 1.1.1-b,c). As shown, without fibre, the post-extrusion PVA-only matrix has a thin texture (Img. 1.1.1-a), and becomes unsubstantial with 70% cellulose fibres (Img. 1.1.1-d).

The ability of the composite material (with 50% cellulose fibre) to melt by soaking with

water was then evaluated by simulating maceration conditions; tests were performed on specimens sized 40x40x5 mm, both at room temperature (Fig. 1.1.1) and at 45°C (Fig. 1.1.2). Some specimens were superficially coated with a varnish film to check for possible water-resistance of the material in view of specific applications.

The tests showed that the composite material melts completely within about 2 hours, whereas the coated specimens showed no decline within the same time period.

The possibility to obtain filaments by extrusion was finally explored (Img. 1.1.2-a) by checking - with positive results - whether the material can be used to produce pellets by 3D printing (Img. 1.1.2-b) in view of injection moulding.

Our findings resulted into the filing of a patent co-owned by the Politecnico di Milano and NextMaterials srl: Italian patent application No. 102015000028276 "Environmentally sustainable composite material" [6]. NextMaterials srl is a spin-off of Consorzio Interuniversitario Nazionale per la Scienza e Tecnologia dei Materiali - INSTM.

The further characterization and testing of this novel material to be used next to injection moulding, thermosetting, or other traditional polymer processing techniques are under way. Once completed, the newly developed material (which was called Poly-paper) is expected to represent a significant step towards the development of highly sustainable packaging, being a very stiff and strong material that can be shaped into complex forms and integrated with corrugated board for inclusion in the recycling process of board itself.

3D-paper: a creative material for 3D printing

Tests were, instead, completed for development of the same material to obtain products by 3D printing. The developed material, called 3D-paper, showed very special and innovative characteristics, described below, by which we refer thereto as a "creative" material.

It should be noted, however, that materials used for 3D printing today also involve unsolved environmental sustainability issues. PLA, the most popular material today, is compostable, but not recyclable (and involves the risk of stealing fertile lands from agriculture); ABS shares the same actual recycling issues with all the other polymers; the PVA used to produce water-soluble media is, on one hand, not recyclable and, on the other, too moisture-sensitive, and therefore involves long-term stability issues.

The material developed in this project displayed a few unexpected properties, by which 3D-paper was defined as a creative material, and which make it somehow unique for 3D printing.

The excellent printing properties of 3D-paper include (see also Img. 1.1.3):

- low extrusion temperature;
- high printing speed;
- cold plate and no need to use varnish to promote adherence to the top;
- cooling fan switched off.

Other properties of 3D-paper include first and foremost post-printing finishing ones:

- a touch different from plastics;
- can be smoothed by simple hand rubbing after simple soaking with (denatured) alcohol (Img. 1.1.4);

- *weldability by wetting with water, thus reacquiring its mechanical properties, as noticed after producing two stretch specimens, one of which was cut (Img. 1.1.5) and then pasted with water; the mechanical tests performed on the specimens virtually highlighted the same mechanical properties (Fig. 1.1.3);*
- *Easy to waterproof and dye (Img. 1.1.6).*

As to mechanical properties, we observed that (Fig. 1.1.4):

- *3D-paper shows a relatively low tensile modulus just after 3D printing;*
- *mechanical properties (both stiffness and strength) can be significantly enhanced by means of thermomechanical treatments.*

The most innovative, and somehow surprising, property of 3D-paper is, however, its so-called “Shape Memory Forming” (Img. 1.1.7). This property is connected with the opportunity to 3D-print plain flat objects, which are then shaped by means of a simple hot-treatment. By doing so they tend to restore the original shape after warping. This technology also allows to produce objects that cannot be obtained otherwise.

An object may undergo the following detailed cycle:

- *high-speed production of a flat piece;*
- *preliminary heating to 90°C;*
- *preliminary shaping, on a medium or on a person, during manual cooling;*
- *once at room temperature, it acquires a temporary shape that can be repeatedly modified;*
- *once defined, the final shape can be consolidated with a 2-hour treatment at 140°C.*

Riferimenti Bibliografici /

References

[1] M.Profaizer M, Barelli N, Del Curto B, Farè S, Tanzi MC, Cigada A: “3d-paper: a novel highly sustainable material for 3d printing”, X° Congresso Nazionale INSTM, 28 giugno-1 agosto 2015

[2] DeMerlis CC, Schoneker DR: “Review of the oral toxicity of polyvinyl alcohol (PVA)”, *Food Chem Toxicol* 41 (2003) 319-26.

[3] Zhang SJ, Yu HQ: “Radiation-induced degradation of polyvinyl alcohol in aqueous solutions”, *Water Res* 38 (2004) 309-16.

[4] Zhang W et al. “Mechanochemical activation of cellulose and its thermoplastic polyvinyl alcohol ecomposites with enhanced physicochemical properties”, *Carbohydrate Polymers* 83 201) 257-263.

[5] Kaushik A et al “Green nanocomposites based on thermoplastic starch and steam exploded cellulose nanofibrils from wheat straw”, *Carbohydrate Polymers* 82 (2010) 337-345.

[6] Cigada A, Profaizer M, Del Curto B, Tanzi MC, Farè S, Barelli N: “Materiale composito ad alta sostenibilità ambientale”, Domanda di brevetto italiano n. 102015000028276 del 26/06/2015

La CartaCrusca di Barilla

Giacomo Canali

Che cosa è CartaCrusca?

CartaCrusca è una carta di alta qualità nata dalla collaborazione fra Barilla e Favini. CartaCrusca è ottenuta inserendo nell'impasto nelle cartiere una percentuale di crusca (circa il 20%) non più utilizzabile per il consumo alimentare, proveniente dai mulini Barilla, garantendo allo stesso tempo le caratteristiche tecniche necessarie per un utilizzo industriale quali la stampabilità, la resistenza meccanica, la stabilità del colore e realizzando un prodotto di gradevole aspetto estetico.

Come si ottiene?

Per realizzare la nuova carta sostenibile, si sostituisce il 20% di cellulosa ottenendo un materiale caratterizzato da un colore naturale, il cui ingrediente principale è percepibile a occhio nudo alla superficie della carta. Il processo di produzione dell'azienda Favini prevede una pre-macinazione della crusca per portarla al corretto grado di granulometria, e poi l'immissione nel ciclo produttivo insieme alle altre materie prime. CartaCrusca è prodotta nello stabilimento di Rossano Veneto vicino a Venezia, dove Favini produce anche la carta di Crush, ottimizzando costi e linee di produzione. Questo sito produttivo è l'area dove vengono smaltiti i rifiuti agro-industriali.

Quali sono i vantaggi di questo materiale?

Le caratteristiche di aspetto, tatto, "matericità", colore, e anche aroma sono uniche, ottenibili solo grazie all'inserimento di crusca all'interno dell'impasto. Sono state realizzate due grammature: 250 gr, per cartoncini, copertine, shopping bag e cartelline, e 100 gr, adatta per notebook, fogli lettera e pubblicazioni.

Come è nata la collaborazione con Favini?

La collaborazione è nata quando siamo venuti a sapere del lancio di Carta Crush da parte della cartiera Favini di Rossano Veneto: una gamma di carte ottenute incorporando residui della lavorazione agroalimentare, quali bucce di agrumi, gusci di nocciola e mandorle, sfridi di mais, caffè, kiwi, e olive, realizzate partendo dall'esperienza di circa vent'anni fa, quando venne prodotta la "Algacarta" con le alghe raccolte nella laguna di Venezia. Abbiamo contattato la cartiera sottoponendo la nostra idea, che ha trovato subito concretezza nella produzione di campioni che ne hanno dimostrato la fattibilità tecnica.

Quali sono stati i tempi di sviluppo?

Dall'idea alla finalizzazione con una prova di stampa sono trascorsi pochi mesi (circa 4), grazie alla collaborazione di tutte le parti coinvolte, e soprattutto grazie alla disponibilità

della cartiera Favini.

Quali riconoscimenti ha ricevuto? E dal mercato?

Il materiale è stato premiato in diverse occasioni, sia per il materiale come tale, sia per la prima scatola realizzata utilizzando CartaCrusca; di seguito l'elenco dei premi ricevuti: SetteGreenAward (categoria Packaging), LUXEPACK in green 2015, Oscar dell'Imballaggio 2015 (overall), A' Design Bronze Award 2014-2015, Nomination per ADI Compasso d'Oro International Award 2015 "Design for Food and Nutrition", ed è stato inoltre presentato come caso virtuoso di economia circolare al consiglio dei ministri dell'ambiente della comunità europea nel luglio 2014. Sul mercato non è ancora stata proposta, essendo ad oggi uno strumento di comunicazione dedicato a Barilla.

Come è stata comunicata?

Per lo più attraverso stampa tecnica specializzata, e con articoli su siti attenti alla sostenibilità ambientale. È stata anche oggetto di una trasmissione sul canale franco-tedesco Arte, con un servizio dedicato, nel quale vengono intervistati i tecnici Barilla e Favini.

Quali sono gli sviluppi futuri sui materiali per il packaging per Barilla?

Ad oggi è stata realizzata una tiratura limitata di confezioni, di packaging secondario per la realizzazione di cofanetti di alto valore per prodotti Academia Barilla. Si prevede, una volta risolti alcuni problemi tecnici, di ottenere un materiale che sia economicamente sostenibile per la realizzazione di packaging per gamme specifiche di prodotti. Alcuni obiettivi di Barilla relativamente ai materiali per il packaging vedono come primo e più importante traguardo aumentare sempre di più la percentuale di materiale riciclabile e riciclato, dove questo sia possibile. Un secondo obiettivo vede il reparto di ricerca e sviluppo puntare a soluzioni di packaging realizzati in monomateriali ma al tempo stesso dotati di elevato effetto barriera (a vapore acqueo e ossigeno, ecc) per avere adeguata shelf-life e qualità costante nel tempo. L'obiettivo di eco-sostenibilità del packaging in Barilla era di arrivare al 98% in peso di materiali d'imballo riciclabili; un traguardo già raggiunto e superato grazie ad una serie di azioni intraprese negli anni e i cui benefici sono sempre più evidenti.

Giacomo Canali, nato nel 1966, si laurea in Chimica Organica nel 1991 presso l'Università di Parma. Dopo uno stage nel mondo del Packaging in Barilla, inizia la sua carriera occupandosi di Qualità in un'azienda del gruppo Zambon farmaceutici, per poi passare alla vetreria Bormioli Luigi di Parma, dove assume la responsabilità della Progettazione e della Qualità del packaging per flaconi e bicchieri; nel 2003 rientra in Barilla, occupandosi di Ricerca sul Packaging, e successivamente anche di Sostenibilità ambientale.

What is CartaCrusca?

CartaCrusca is a high-quality paper that results from a cooperation between Barilla and Favini. CartaCrusca is obtained by supplementing the paper mix with an amount of bran (approximately 20%) no longer fit for food consumption, originating from the Barilla mills. The technical properties required for industrial use, such as printability, mechanical strength, and colour stability, are ensured, while producing an attractive product.

How is it obtained?

This new sustainable paper is obtained by substituting 20% of cellulose to produce a material characterized by a natural colour, whose main ingredient can be perceived with a naked eye on the paper surface. The production process of the company Favini provides for pre-grinding of the bran to obtain the appropriate grain size, followed by its introduction into the production cycle alongside the other raw materials.

CartaCrusca is manufactured at the Favini plant in Rossano Veneto, near Venice, where Crush paper is also produced, thus optimizing production costs and lines. This manufacturing site is where agro-industrial waste is disposed of.

What are the advantages of this material?

Its look, touch, material properties, colour, and smell are unique, and can only be obtained by supplementing the mix with bran. Two weights are produced: 250 g, suited for cardboard, covers, shopping bags, and folders, and 100 g, suited for notebooks, letter paper, and publications.

How did this cooperation with Favini start?

This cooperation started when we learned about the launch of Crush Paper by the paper mill Favini in Rossano Veneto – a range of papers obtained by incorporating agro-food processing residues, such as citrus peel, hazelnut and almond hulls, corn, coffee, kiwi, and olive residues, and manufactured according to the experience made approximately two decades ago with “Algacarta,” which was produced from the sea weeds collected in the Venice lagoon. We approached the paper mill and submitted our idea, which was immediately implemented to produce samples ensuring its technical feasibility.

How long did it take to develop?

It took just few months (about 4) from the idea to its implementation with a printing test, thanks to the support of all the parties involved and, particularly, to the cooperativeness of the paper mill Favini.

What acknowledgements did it receive? What was the market feedback?

The product was awarded on several occasions, both for the material as such and for

the first box produced with CartaCrusca; here is a list of the awards received: SetteGreenAward (Packaging category), LUXEPACK in green 2015, The Packaging Oscar 2015 (overall), A' Design Bronze Award 2014-2015, Nominated for the ADI Compasso d'Oro International Award 2015 "Design for Food and Nutrition. Additionally, in July 2014 it was submitted to the EU Council of the Ministers of the Environment as a virtuous case of circular economy. It has not been launched on the market yet, being right now a dedicated communication tool of Barilla.

How was it communicated?

Mostly through the specialized technical press and with articles in websites aware of environmental sustainability. It was also the subject of a broadcast on the French-German channel Arte, with a dedicated issue including interviews with the Barilla and Favini researchers.

What future developments are envisaged for packaging materials for Barilla?

A limited amount of secondary packaging units for production of high-value boxes for the Academia Barilla products were manufactured so far. Once certain technical issues are solved, we expect to obtain an economically sustainable material to produce packaging for specific product ranges. The objectives of Barilla with respect to packaging materials include, first and foremost, improving the rate of recyclable and recycled materials, wherever possible. A second objective sees the research and development team engaged in developing packaging solutions made of a single material, yet providing an excellent barrier effect (against water vapour and oxygen, etc.) to ensure an appropriate shelf-life and constant quality in time. The goal of eco-sustainable packaging at Barilla was to use 98% recyclable packaging materials (in weight); this result has been already achieved through a series of actions implemented in time, whose benefits are becoming more and more evident.



*Born in 1966, **Giacomo Canali** graduated in Organic Chemistry in 1991 at the Parma University. After an internship in the Packaging department at Barilla, he started his career working on Quality at a company of the Zambon pharmaceutical group, then moved to the Bormioli Luigi glassworks in Parma where he was in charge of the Design and Quality of packaging for bottles and glasses. He returned to Barilla in 2003 in charge of research on Packaging and, later, of environmental sustainability.*

1.2

Progettare

e fare

innovazione

con carta,

cartone e

polpa di

cellulosa

Mario Bisson

Dipartimento di Design
Politecnico di Milano

Mario Bisson, professore associato presso il Dipartimento di Design del Politecnico di Milano, insegna nella Scuola del Design dal 1996. Ha collaborato dal 1987 al 2005 con il prof. Attilio Marcoli in ricerche di Architettura, Urbanistica, Design e Arte. È membro della commissione scientifica del corso di laurea in Prodotto della Scuola del Design, del comitato tecnico scientifico dell'Istituto del Colore e del Consiglio di amministrazione del consorzio Polidesign. Dal 2000 è direttore scientifico del laboratorio di ricerca COLORE del dipartimento di Design del Politecnico di Milano. Nel 2014 ha fondato la Mediterranean Design Association che si occupa di Environmental Design. Nel 2016 è cofondatore del laboratorio interdipartimentale ED-ME Environmental Design and Multisensory Experience del Politecnico di Milano.

Introduzione al processo progettuale nella cultura del design

Progettare un artefatto è un percorso che, partendo dall'astratto si giunge al concreto. Tutto ha inizio da un'idea che si realizza nella mente. Questa idea è qualcosa in cui si esplica un rapporto fra alcuni significati e delle forme geometriche, rapporto che sembra adeguarsi al contesto del problema da risolvere.

Idee astratte che piano piano cominciano ad apparire fino a concretizzarsi in qualcosa di tangibile e definito. Ciò che accade tra l'apparire di un'idea e la sua rappresentazione materiale è legato ad un processo di traduzione, le idee si esprimono con parole, rappresentazioni grafiche, simboli matematici e modelli fisici.

Afferma Asimow Moris: "Lo stesso atto di dare espressione a un'immagine mentale fornisce a questa immagine un'essenza reale, fa di essa un oggetto che si può manipolare e cambiare con oggetti analoghi. L'idea diventa informazione che esiste di per sé stessa. L'informazione può essere ancora astratta, ma è un passo più vicino al concreto" [1].

Tra la descrizione verbale e l'espressione grafica, che hanno in sé un carattere più immediato e di speculazione elementare, si può rilevare che l'utilizzo delle descrizioni simboliche è più utile in quanto permettono di organizzare attraverso la logica della matematica le idee, che nella loro natura sono imprecise, involute e complesse rendendole impenetrabili dalle naturali capacità analitiche della mente.

Osserva Asimow Moris: "*La descrizione simbolica diventa uno strumento che consente al progettista di usare tutte le informazioni intorno all'idea al fine di prevedere analiticamente il comportamento del prototipo. In questo senso, la descrizione simbolica diventa un archetipo matematico dell'oggetto fisico non ancora materializzato*" [2]. Per la loro intrinseca natura, le descrizioni simboliche o analitiche dell'idea di progettazione sono usualmente inadatte a rappresentare la globalità di un progetto o del comportamento di un oggetto o sistema. Ogni descrizione simbolica viene applicata ad un solo aspetto, fisico, economico, statico, ecc., e lo rappresenta in forma molto semplice: l'insieme delle descrizioni viene trattato come analogo astratto dell'oggetto reale e dà conto della situazione globale. Questa natura analitica, anche se in forma meno stretta, è caratteristica di tutti i tipi di rappresentazione: di volta in volta si dà di un'idea una descrizione prestazionale, materiale, estetica, quantitativa, ecc.. È nel prototipo finale che convergono tutte le informazioni del progetto, quello è l'obiettivo.

"L'Architettura dipende da: Ordine, Disposizione, Euritmia, Simmetria, Giustizia ed Economia (...) per Ordine intendo la selezione di moduli all'interno dell'opera, che possano costituire punto di partenza per la realizzazione della corrispondente opera tutta (...); Disposizione riguarda la sistemazione delle parti al loro giusto posto, e l'eleganza dell'effetto dovuta ai ritocchi appropriati al carattere dell'opera (...); Euritmia è la bellezza e l'appropriatezza nella sistemazione delle parti (...); Simmetria

è il proprio accordo tra le singole parti dell'opera e la loro relazione con lo schema generale, dipendente da una certa parte presa come regola (...); Giustizia è quella perfezione di stile che perviene quando un'opera è costruita con autorevolezza su principi consolidati (...); Economia è sinonimo della corretta gestione dei materiali e del sito, così come del parco controllo dei costi, e del senso comune nella costruzione dell'opera" [3].

Il laboratorio di sintesi finale della Scuola del Design del Politecnico di Milano

All'interno del Laboratorio viene affrontato il problema del progetto di prodotto nella sua complessità (Per *Complessità* si vuole intendere il concorrere al processo progettuale di tutte le componenti progettuali che intercorrono alla definizione di un prodotto, in sintesi si possono riassumere in queste aree: percezione, psicologia, tecnologia, funzione, colore, ergonomia, semiotica, antropologia e normative) con una visione antropocentrica, strutturata cioè ponendo l'uomo come misura di tutte le cose. Tale punto di vista investe concettualmente anche la metodologia progettuale, orientando i possibili campi operativi attraverso l'approfondimento applicato di studi ergonomici, antropometrici, chinesiológicos, percettivi, psicologici, antropologici. Vengono quindi ad essere trattati lo studio della prensilità della mano, lo studio del corpo nella sua complessità percettiva, fino alle dinamiche del movimento, all'interno dello specifico campo progettuale assegnato.

Gli argomenti teorici che vengono affrontati a supporto della progettazione sono: tecnologia e statica delle strutture come valore semiologico e di linguaggio; contenuti attuali della storia del design; ruolo della percezione; oggetto-protesi e interfaccia; antropometria ed ergonomia; i morfogrammi; metodologia della progettazione; prassi del progetto ideativo, di massima, esecutivo; interazione progetto-produzione; morfologia come discorso sistematico.

I componenti ai quali viene fatto riferimento nello sviluppo progettuale devono essere intesi come "pars pro toto", rispettandone le valenze modulari, il significato percettivo, le variazioni formali. Il laboratorio segue un percorso denotato da tre fasi principali: l'analisi, il concept, lo sviluppo prodotto. L'analisi è la fase in cui si acquisisce la conoscenza dell'argomento, si individuano le criticità, le necessità, i sogni inespresi dell'utenza individuata, il mercato di riferimento e le relative dinamiche; il concept è il momento della discussione, del confronto (brainstorming), delle prime sintesi tangibili (modelli fisici), si individuano gli scenari e le interazioni con l'utenza finale; lo sviluppo prodotto è l'ultimo momento, la fase dedicata alle verifiche di fattibilità, le tecnologie dei materiali, i processi produttivi, la definizione del sistema prodotto, fino a giungere alla definizione di disegni pre-esecutivi utili all'ipotetica fase successiva dell'ingegnerizzazione.

È importante mettere in evidenza che alla base della definizione di un prodotto deve essere posta forte attenzione alla costruzione dei segni di cui sarà composto. Gli oggetti (prodotti di design) non valgono solo come strumenti, ma come segni che insieme ad altri segni rappresentano la nostra identità e la nostra collocazione in un sistema di valori sociali.

Quando si acquista una cosa non solo ci si appropria dell'oggetto funzionale ma anche dell'oggetto in quanto feticcio (dal latino *facticius*: artificiale) carico quindi di altri significati.

La comunicazione visiva dei prodotti appartiene al mondo dei segni mentre l'insieme dei prodotti appartiene al mondo fisico. Infatti comunicare un prodotto significa anche costruire intorno all'oggetto una rete simbolica e narrativa, in modo che il consumatore non si fermi alla percezione dell'oggetto in sé, ma soprattutto dell'atmosfera, dei colori, dei desideri e di tutto ciò che si può definire l'impalpabile. Si arriva a dei casi limite dove si affievoliscono i rimandi al prodotto a favore di elementi, semanticamente ambigui che stimolano il nostro immaginario interpretativo e creano sensazioni piacevoli e fantasie che sembrano poi coincidere con l'offerta del prodotto, che così non viene più valutato dal punto di vista funzionale.

Il messaggio dato dai prodotti, anche quando la comunicazione è in un certo modo "spettacolare", deve essere trasmesso con un linguaggio semplice e fortemente denotativo: come un codice costituito su misura dell'interprete, cioè il consumatore. La comunicazione gioca sul valore creativo del linguaggio, caricando di significati la quotidianità del prodotto.

Il design può essere interpretato come un sistema di funzioni-segno, stabilendo un ponte tra design e semiotica la quale viene così definita: *"una scienza che studia la vita dei segni nel quadro della vita sociale; essa potrebbe formare una parte della psicologia sociale e, di conseguenza, della psicologia generale; noi la chiameremo semiologia (dal greco semeion: segno). Essa potrebbe dirci in che consistono i segni, quali leggi li regolano. Poiché essa non esiste ancora non possiamo dire che cosa sarà; essa ha tuttavia diritto ad esistere e il suo posto è determinato in partenza. La linguistica è solo una parte di questa scienza generale, le leggi scoperte dalla semiologia saranno applicabili alla linguistica e questa si troverà collegata a un dominio definito nell'insieme dei fatti umani"* [4]. Se è vero l'enunciato fondamentale della semiologia per cui ogni sistema di prodotti è un linguaggio o può essere visto come un linguaggio, il metodo semiotico aggiunge e integra agli scandagli empirici, tecnici, economici, estetici, ecc. quello appunto linguistico: serve a farci riconoscere i segni, le regole combinatorie, le valenze semantiche, lo spessore storico di ciascun tipo di prodotti. Chi può negare che esista un linguaggio, non solo delle grandi categorie di manufatti, ma anche delle più particolari produzioni? [5]. Particolare attenzione si è posta alla relazione processo produttivo - impatto ambientale mettendo in evidenza che il consumo eccessivo di risorse - prime tra tutte le fonti energetiche fossili, ma sempre più anche il suolo e, in misura rilevante, seppure in

costante diminuzione, l'acqua - rischia di esaurire in pochi anni le riserve disponibili e di non lasciare risorse sufficienti a garantire il benessere, o anche solo la sopravvivenza, delle generazioni future. Il problema della scarsità delle risorse è, in parte, risolvibile sviluppando tecnologie, processi produttivi fondati su strategie progettuali che abbiano cura del futuro, che riducano i consumi o trovino delle alternative a quelle in via di esaurimento; ma altrettanto complesso è il problema dei rifiuti che il ciclo della produzione e del consumo lascia dietro di sé. Riciclare i rifiuti generati dalla produzione e dal consumo diventa pertanto una strada obbligata sia per ridurre il prelievo di risorse vergini dall'ambiente, sia per contenere il rilascio in esso di sostanze inquinanti o comunque incompatibili con il mantenimento degli equilibri climatici e biologici del pianeta.

Raccogliere i rifiuti in forma differenziata e riciclarli, o avviarli al recupero energetico, risponde pertanto a una duplice finalità. Innanzitutto si riduce il prelievo di risorse (rinnovabili o non rinnovabili) dall'ambiente, benché, nel caso degli imballaggi di carta e cartone, la materia prima, cioè la cellulosa, si ricavi dal legno, che è una risorsa rinnovabile.

In secondo luogo, con il riciclo si riduce il fabbisogno di smaltimento finale dei rifiuti. Lo stesso incenerimento con recupero di energia - che con gli imballaggi di carta e cartone è possibile, mentre è impossibile con gli imballaggi di materiali non combustibili, come il vetro o i metalli - avrebbe comunque dei rendimenti energetici inferiori al risparmio di energia che si realizza con il riciclo.

Attraverso entrambe queste vie - meno prelievi di risorse naturali e minori rilasci di rifiuti e inquinanti - si riducono le pressioni sull'ambiente: cioè si concorre a riportare un'attività rilevante del ciclo economico - la produzione e il consumo di materie prime - entro limiti più accettabili per la capacità di carico della terra e per la sopravvivenza degli ecosistemi di cui tutti siamo parte.

Solo la carta raccolta in maniera differenziata (quindi solo carta) viene avviata al riciclo. A questo proposito va ricordato che la carta bagnata, o sporca di terra o di alimenti, non va depositata nei contenitori della raccolta differenziata, perché rischia di contaminare anche la carta riciclabile. Non viene, quindi, avviata a riciclo la carta di giornali o di imballaggi, finita per sbaglio o per disattenzione tra gli scarti indifferenziati, perché mescolandosi con gli altri rifiuti si contamina e diventa impossibile separarla dalle impurità, ciò non significa che questo tipo di carta non sia riciclabile, ma significa che è necessario un maggior consumo di energia per poterlo attuare. Lo sviluppo della raccolta differenziata consente di ridurre il volume dei materiali da avviare in discarica, contribuendo a risolvere uno dei maggiori problemi connessi allo smaltimento dei rifiuti. Uno studio commissionato da Comieco e realizzato da Ambiente Italia ha dimostrato che l'attività di raccolta differenziata, che impegna ormai quasi tutti i cittadini europei, consente anche un consistente taglio delle emissioni di anidride carbonica (CO₂) nell'atmosfera. L'attività di raccolta differenziata comporta però una certa quota di emissioni di gas serra; una quota marginale, tut-

tavia, rispetto alle emissioni di CO₂ connesse al ciclo di produzione di carta e cartone. Si tratta in ogni caso di emissioni di gas serra enormemente inferiori a quelle che si potrebbero generare avviando i materiali cellulosici a discarica o impiegando nella produzione cartaria esclusivamente fibre vergini. D'altra parte, se non venisse attuata la raccolta differenziata, i rifiuti cellulosici sarebbero comunque raccolti insieme agli altri rifiuti, ma sarebbero destinati a impianti di smaltimento quali le discariche o gli inceneritori. Secondo valutazioni di Comieco i benefici del riciclo del macero da raccolta differenziata, in termini di emissioni di CO₂, sarebbero pari a quelli ottenibili bloccando completamente su tutto il territorio nazionale il traffico su strada - auto, camion, mezzi pubblici compresi - per sei giorni e sei notti.

Applicazioni

Nell'800, tempo di grandi invenzioni e scoperte di incredibile valore, l'idea di progresso era forte, affascinante e si nutriva di consapevolezze a quel tempo in germe, ancora un po' incerte. In sostanza il mondo era tutto da inventare. Oggi in un'era che i sociologi definiscono da tempo postmoderna e gli psicologi-filosofi definiscono liquida, il bisogno di invenzioni non manca, ma i terreni materiali su cui sperimentare ed inventare si sono ridotti. La carta è un materiale già sviluppato, è un materiale che non ha conosciuto da qualche centinaio di anni sostanziali evoluzioni tecnologiche nel suo modo di farsi e trasformarsi. Cosa aggiungere a ciò che è noto da tempo? Risultati, performance, soluzioni, concept, usando una parola cara a noi che ci occupiamo di design ed ai progettisti tardo moderni. Ci sono esempi che esprimono fantasia e capacità di usare la carta in maniera diversa impiegando idee, saperi e mezzi di varia provenienza, anche tecnologica.

Il nostro partner industriale: Ghelfi Ondulati Spa

L'azienda Ghelfi Ondulati Spa ha grande esperienza nella produzione e impiego del cartone ondulato tanto da essere leader in Italia. L'innovazione è perseguita da sempre con grandi risultati, grazie al legame con il mondo della ricerca ed in particolare con il Politecnico di Milano (Dip. Design e Dip. Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "Giulio Natta"). La loro mission, così come recita il loro sito internet è la qualità dei loro prodotti, l'attenzione dei servizi offerti con obiettivo ultimo la massima soddisfazione dei propri clienti.

La collaborazione con il Laboratorio di sintesi del terzo anno dell'indirizzo "Prodotto" della Scuola di Design del Politecnico di Milano iniziata nell'A/A 2007/08 e proseguita nei sette anni successivi ha portato ad analizzare molteplici settori, dal packaging per discount alla realizzazione di isole vendita per la GDO, dal packaging

per la vendita on-line alla realizzazione di contenitori per il mercato di Porta Palazzo a Torino ed infine la realizzazione di prodotti per il mercato della componentistica per il campeggio, per lo sport, per l'home office, per il mondo medico ecc.

Per quanto riguarda il cartone ondulato, questo è fornito direttamente dall'azienda stessa. Il metodo di produzione è quello in uso da svariati anni: da grandi bobine di carta, si ricavano le varie tipologie di cartone grazie ad una macchina chiamata ondulatrice. Tale processo permette di accoppiare, almeno, due fogli tesi di carta, con uno ondulato interposto tra i due. Il processo produttivo prevede poi di tagliare il cartone ondulato in dimensioni prestabilite. Tali fogli vengono poi inseriti in un'altra macchina, la fustellatrice. Questo procedimento taglia ulteriormente il cartone per ottenere lo sviluppo della scatola e le relative cordonature per permetterne il piegamento. Passo ulteriore è la stampa flessografica. Questo particolare tipo di stampa è utilizzato nel mondo del cartone perché, come dice il nome stesso, la matrice di natura polimerica ha la capacità di adattarsi perfettamente alla superficie flessibile del cartone, imprimendo la stampa desiderata sulla superficie. Infine, per particolari tipologie di scatole il cartone lavorato passa in una macchina, la piega e incolla, che automaticamente realizza il prodotto finito.

L'acquisizione da parte dell'azienda di nuove tecnologie permette di aprire nuove visioni del mondo del packaging come la stampante digitale, sistema di stampa in cui l'inchiostro viene impresso sul supporto da stampare, direttamente dal file digitale, eliminando una serie di passaggi onerosi della classica stampa offset. Il livello prestazionale di questa nuova tecnologia è l'eccellenza delle attrezzature che è pari se non superiore al livello della stampa offset. Vi è infatti la possibilità di stampare in tempo reale, la possibilità di personalizzare ogni singolo pezzo prodotto o la possibilità di applicare informazioni che cambiano in tempo reale al cambiare delle necessità, campagne pubblicitarie, promozionali, informazioni culturali dei contenuti, permettendo quindi la personalizzazione di ogni singolo cliente.

Conclusioni

A conclusione dei laboratori di sintesi finale si sono ottenuti dei prodotti di ottimo livello dando risposte ai brief concordati con l'azienda all'inizio dell'anno accademico. La molteplicità delle soluzioni trovate, le modalità costruttive con soluzioni innovative hanno dato valore al materiale "cartone", materiale questo tendenzialmente riservato al solo ed esclusivo mondo del packaging. Il cartone, con le sue caratteristiche peculiari: la leggerezza, la versatilità, la possibilità di riutilizzarlo più volte in un circolo virtuoso di riciclaggio ha dato modo di rendersi conto della sua capacità espressiva in vari settori, da quello tipico dell'imballaggio (settore per cui, storicamente, è nato) a quello della comunicazione, da quello dedicato al tempo libero al mondo degli allestimenti temporanei, da prodotti per la casa a sistemi innovativi per

l'uso di strumenti elettronici.

Il materiale carta/cartone è sempre stato pensato come un materiale che racchiude in sé una serie di fattori (letti normalmente come vincoli invalicabili) legati al risparmio delle risorse destinando, quindi, questo materiale a prodotti di basso costo.

Da un'analisi più attenta possiamo rilevare una serie di limitazioni, non solo da un punto di vista strutturale (facile degrado delle caratteristiche meccaniche in presenza di umidità), ma da un punto di vista percettivo questo materiale riporta alla mente collettiva un senso di povertà, di instabilità, la sensazione di breve durata nel tempo, colori poco accattivanti.

Lo stesso materiale, però, è in continua evoluzione, ha grandi potenzialità d'uso, è riconosciuto come materiale facile da riciclare, la possibilità di eseguire molteplici trattamenti superficiali.

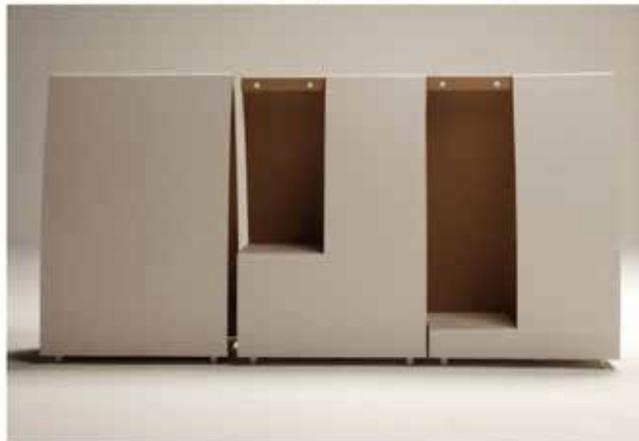
Il fattore costo può diventare un'opportunità e non un vincolo, l'esempio del prodotto ideato da Francesco Gusella "ISI" è emblematico, il materiale è dedicato a diventare packaging, struttura, contenitore della componentistica hardware di una stampante laser, parte di un sistema di gestione delle stampanti ad uso privato o per micro aziende.

"La semplice rimozione dei quattro snapfit determina l'immediata apertura della scocca e la separazione dei due componenti. Può essere possibile, al fine di velocizzare il disassemblaggio, intervenire in maniera distruttiva sul materiale stesso per separarli.

Una volta superata questa fase non resta che inviare le componenti tecnologiche all'azienda produttrice per il riuso o la dismissione, mentre il cartone viene riciclato al 100% e reinserito in questo ciclo produttivo o in altri settori" [6].

Il progetto è stato realizzato per poter separare con il minor consumo di energie la maggior parte di componenti in previsione del loro possibile riciclaggio, questo atteggiamento è ormai considerato come parte integrante di qualsiasi progetto di prodotto: *"Semplificare vuol dire cercare di risolvere il problema eliminando tutto ciò che non serve alla realizzazione delle funzioni. Semplificare vuol dire ridurre i costi diminuire i tempi di lavorazione, di montaggio, di finitura. Vuol dire risolvere due problemi assieme in un'unica soluzione. Semplificare è un lavoro difficile ed esige molta creatività" [7].*

Seguono alcuni dei progetti realizzati dagli studenti del Politecnico di Milano.



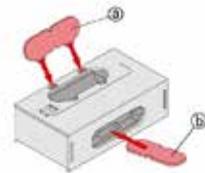
Img. 1.2.1

Sistema di allestimento "arko" dedicato alle mostre degli studenti di Design del Politecnico di Milano a.a. 2008/2009
Studentessa: Elisa Cucchetto



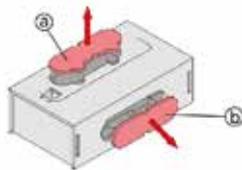
1 - Rompere i sigilli di garanzia e rimuoverli dal prodotto.

1 - Break and remove the security seals from the product.



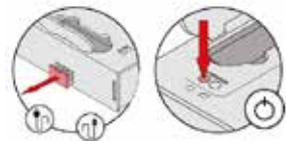
3 - Infilare le componenti "a" e "b" nelle apposite sedi.

3 - Fit components "a" and "b" into the corresponding compartments



2 - Estrarre le componenti "a" e "b" dalla scocca

2 - Remove components "a" and "b" from the body



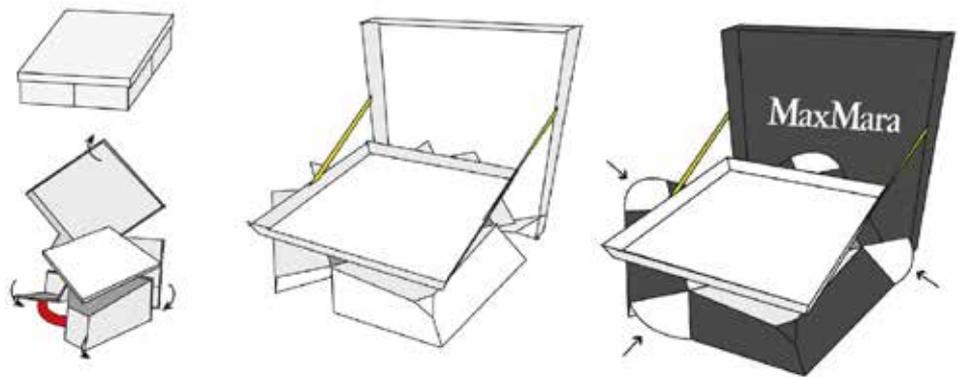
4 - Rimuovere lo sportellino, connettere l'alimentazione e premere il tasto ON.

4 - Remove the door, connect the power cable, and press ON.

Img. 1.2.2

Stampante "ISI" per sistema di noleggio a.a. 2009/2010 - Studente: Francesco Gusella

"ISI" printer for rental system, a.y. 2009/2010 Student: Francesco Gusella



Img. 1.2.3

Packaging per vendita on-line "Pickup" per azienda Max-Mara - Studente: Matteo Limonta

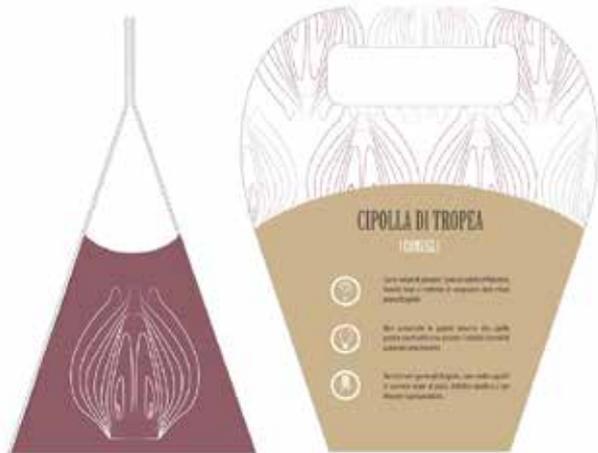
"Pickup," online sale packaging for the company MaxMara - Student: Matteo Limonta



Img. 1.2.4

Packaging per frutta "Fruttedro" dedicato alle campagne di educazione alimentare per i bambini delle scuole elementari a.a. 2013/2014
Studente: Paola Ollani

*"Fruttedro," fruit packaging designed for food education campaigns aimed at primary school children, a.y. 2013/2014
Student: Paola Ollani*



Img. 1.2.5

Borsa della spesa per il mercato di Porta Palazzo a Torino "Balloon" a.a. 2014/2015
 Studente: Luisa Gibertoni

"Balloon", shopping bag for the Porta Palazzo market in Turin, a.y. 2014/2015
 Student: Luisa Gibertoni

1.2

Designing and Innovating with paper, board, and cellulose pulp

Mario Bisson

Department of Design
Politecnico di Milano

Mario Bisson, associate professor at the Politecnico di Milano's Design Department, has been teaching at the Design School since 1996. From 1987 to 2005 he carried out research on Architecture, Urban Planning, Design, and Art with prof. Attilio Marcoli. He is a member of the scientific commission of the Products graduate course at the Design School, of the technical-scientific committee of the Colour Institute, and of the Board of Directors of the Polidesign consortium. Since 2000 he has been the scientific director of the research lab COLORE at the Politecnico di Milano's Design Department. In 2014 he founded the Mediterranean Design Association, focused on Environmental Design. In 2016 he is the co-founder of the interdepartmental lab ED-ME Environmental Design and Multisensory Experience of the Politecnico di Milano.

An Introduction to the Design Process in the Culture of Design

Designing a product is a process that starts from the intangible to come up with something tangible. Everything moves off from an idea that dawns on the mind. This idea establishes a relation between meanings and geometric forms, which seems to adjust to the context of the issue that needs to be addressed.

Intangible ideas gradually start to appear and take shape as something tangible and defined. What happens between the appearance of an idea and its material representation is connected with a translation process; ideas are expressed with words, graphics, mathematical symbols, and physical models. According to Asimow Moris: "The mere act of giving an expression to a mental image makes such image real, turns it into an object that can be handled and exchanged for similar ones. The idea becomes a piece of information that exists as such. The piece of information can still be intangible, but is a further step towards the tangible" [1].

Between the verbal description and the graphic expression, which are more straightforward as such and the result of basic speculation, the use of symbolic descriptions turns out more profitable, in that these allow to apply the logical principles of mathematics to organize ideas that are inaccurate, convoluted, and complex by their own nature and make them impossible to penetrate using the natural analytical skills of the mind. Says Asimow Moris: "The symbolic description becomes an instrument for the designer to use all the information surrounding the idea for an analytical prediction of the prototype's behaviour. In this respect, the symbolic de-

scription becomes a mathematical archetype of the physical, still intangible, object" [2]. By their own intrinsic nature, symbolic or analytical descriptions of the design idea are generally unfit to represent a whole project or the behaviour of an object or a system. Each symbolic description is applied to a single aspect, which may be physical, economic, static, etc., and represents this in a very simple manner: the whole set of descriptions is treated as an abstract analogue of the real object and describes the global situation. This analytical nature is typical of all types of representations, albeit to a looser extent: each time, a description of an idea is provided, which may be performance-related, material, aesthetic, quantitative, etc. All the information on the project converge in the final prototype, which is the ultimate goal. "Architecture depends on: Order, Layout, Eurhythm, Symmetry, Appropriateness, and Economics (...) by Order I mean the selection of modules within the work, which may be the starting point to produce the corresponding entire work (...); the Layout concerns the arrangement of the parts in the right position, and the elegant effect due to appropriate adjustments to the work's character (...); Eurhythm is the beautiful and appropriate arrangement of the parts (...); Symmetry is the matching of the individual parts of the work and their relation with the general scheme, which depends on a specific part taken as a rule (...); Appropriateness is the perfect style achieved when a work is produced authoritatively based on well-established principles (...); Economics means the appropriate management of the materials and of the site, as well cost control and common sense in the production of the work" [3].

The Final Workshop of the Politecnico di Milano's Design School

Part of the Workshop is dedicated to the issue of the product project and its complexity (complexity here means the involvement in the design process of all the design components participating in product definition. These can be summarized in the following areas: perception, psychology, technology, function, colour, ergonomics, semiotics, anthropology, and regulations) using a man-centric approach, where man is taken as a benchmark for all things.

This viewpoint is conceptually connected with the design methodology, where the focus on the possible operational fields is directed through practical follow-up on ergonomic, anthropometric, kinesiological, perceptive, psychological, and anthropological studies.

Several issues are therefore addressed, including the hand's prehensibility, the study of the body's perceived complexity, as well as motion dynamics within the framework of the specific design field concerned.

*Theoretical subjects addressed in support to design include: structure technology and statics as a semiological and language-related value; updated contents on the history of design; the role of perception; the object as a prosthesis and an interface; anthropometry and ergonomics; morphograms; design methodology; draft, executive, and conceptual design practice; project-production interaction; morphology as a systematic process. The components referred to in design development should be intended as *pars pro toto*, respecting their modular value, their perceptive meaning, and their formal variations.*

The workshop develops through three main steps: analysis, concept, product development. Analysis involves learning about the subject; in this step the critical issues, the needs, the unspoken dreams of the identified users, the reference market, and the relevant dynamics are identified. The concept is a step for discussion, brainstorming, early tangible recaps (physical models), where scenarios and interactions with the end users are identified. Product development is the final step, dedicated to feasibility checks, material technologies, manufacturing processes, product system definition, and down to the pre-executive drawings required for possible subsequent engineering.

Most importantly, when defining a product, great care should be given to the construction of the signs that will make it up.

Objects (design products) are not just instruments, but also signs that, combined with other signs, represent our identity and our positioning in a system of social values.

*When we buy something, we take ownership of the functional object, as well as of the object as a fetish (from the Latin *facticus*: artificial), thus loaded with other meanings. Visual product communication is part of the world of signs, whereas products belong to the physical world. In fact, communicating a product also means creating a web of symbols and stories around the object, so that consumers may perceive the object as such but also, and particularly, the ambiance, colours, wishes, and whatever can be defined as intangible. In some extreme cases, references to the product fade away in favour of semantically ambiguous elements that stimulate our imagination and arouse pleasant feelings and reveries, which seem to coincide with the product offering. Thus the product*

is no longer evaluated from the functional viewpoint.

The message conveyed by products, even when their communication is somehow "spectacular," should be phrased in a simple and strongly characterizing manner – like a code custom-designed for the interpreter, i.e. the consumer. Communication exploits the creative value of language, and loads the product's everyday character with meanings. Design can be interpreted as a system of sign-functions by creating a connection between design and semiotics, which is thus defined as "a science that studies the life of signs within the framework of social life; it could form a part of social psychology and, therefore, of general psychology; we will call it semiology (from the Greek "semeion," sign). It could tell us what signs consist of, which laws regulate them. Since it still does not exist, we cannot say what it will be like; however, it has a right to exist and its place is determined at the outset. Linguistics is only a part of this general science, the laws discovered by semiology will be enforceable to linguistics, and the latter will be connected with a specific domain within human facts" [4].

If the fundamental statement of semiology - by which each product system is, or can be seen as a language - is true, the semiotic approach adds to and integrates the linguistic analysis with empirical, technical, economic, aesthetic, etc. ones: it helps recognize signs, combination rules, semantic values, the historical importance of each type of products. No one can deny that a language exists, not just of large product groups, but also of more specific productions [5].

Special focus was made on the production process-environmental impact relation by stressing that overconsumption of resources

– including first and foremost fossil energy sources, as well as the soil and, significantly, albeit to a declining extent, water – risks to deplete the available reserves within few years, so that there will not be sufficient resources left to ensure the wellbeing – or the mere survival – of future generations. The issue of resource depletion can be partly solved through the development of technologies and production processes founded on design strategies respectful of the future, capable to reduce consumption or to find alternatives to depleting resources. An equally complex issue is connected with the waste resulting from the production and consumption cycle. Recycling the waste generated through production and consumption is therefore a must to both reduce the subtraction of new resources from the environment and limit the release of polluting substances, or anyway of substances that are not compatible with the preservation of the planet's climatic and biological balance.

Collecting separately and recycling waste, or using it to produce energy, has therefore two purposes: the first is to reduce the subtraction of resources (both renewable and non-renewable) from the environment, although the raw material for paper and board, i.e. cellulose, is obtained from wood, which is a renewable resource.

Secondly, recycling reduces the need for final waste disposal. Incineration combined with energy recovery – which is possible for paper and board packaging but impossible for non-combustible packaging, such as glass or metals – would provide more limited energy yields compared to the energy saving achieved with recycling.

Taken together, these approaches – reduced subtraction of natural resources and reduced

release of waste and pollutants – lift pressures on the environment, which means that a significant activity of the economic cycle – raw material production and consumption – is brought back within limits that are more acceptable for the earth's load capacity and for the survival of our ecosystems.

Only the paper collected separately (just paper, then) is recycled. In this respect it should be noted that wet paper, or paper soiled with earth or food, should not be placed in containers for separate collection, lest it contaminates recyclable paper. Any paper deriving from newspapers or packaging placed by mistake or negligence in non-separate waste bins is not recycled, because its mixing with other waste may cause contamination and because it cannot be separated from impurities. This does not mean this kind of paper is not recyclable, but rather that more energy is required for the purpose.

The development of separate waste collection allows to reduce the volume of materials in landfills, and thus helps solve one of the main problems connected with waste disposal. A study requested by Comieco and carried out by Ambiente Italia demonstrated that separate collection, which involves nearly all European citizens by now, also allows to cut carbon dioxide (CO₂) emissions in the atmosphere to a significant extent. Separate collection implies some greenhouse gas emissions though, however limited compared to the CO₂ emissions produced by the paper and board production cycle. These greenhouse gas emissions are anyway much more limited than those that would be generated by collecting cellulose-based materials in landfills or using only new fibres for paper production. On the other hand, if separate collection were not performed, waste paper

and board would be collected together with other waste, but would end up in disposal facilities, such as landfills or incinerators. According to Comieco, the benefits of recycling the paper obtained from separate collection, in terms of CO₂ emissions, would be equal to those that could be achieved by stopping road traffic – cars, trucks, as well as public transport means – across the national territory for 6 days and 6 nights.

Applications

In the 19th century, a time of great inventions and valuable discoveries, there was a strong, fascinating idea of progress, nourished by a consciousness that was still uncertain at such an early time. The world was basically something to be invented. Today, a time that sociologists tend to define as post-modern and psychologists-philosophers call liquid, some inventions are still needed, but the material grounds for testing and inventing have shrunk. Paper is a well-developed material, hardly the target of substantial technological evolutions in its production and processing for several centuries. What can be added to something that has been known for such a long time? Results, performance, solutions, concepts, using a word that is so dear to those involved in design and to late-modern designers. Examples can be found of the imagination and ability to use paper in a different way to implement ideas, wisdoms, and means of various origins, including technological.

Our Industrial Partner: Ghelfi Ondulati Spa

The company Ghelfi Ondulati Spa is an Italian leader in the production and use of corrugated board. The company boasts innovation, always pursued with excellent results, as well as connections with the world of research and, particularly, with the Politecnico di Milano (Dept. of Design and Dept. of Chemistry, Materials, and Chemical Engineering “Giulio Natta”). Their mission, as stated in their website, is the quality of their products, their care in service provision, with the ultimate goal to ensure maximum customer satisfaction.

Cooperation with the final Workshop of the third year of the “Product” course organized at the Politecnico di Milano’s Design School, which started during a.y. 2007/08 and continued for seven more years, involved the analysis of multiple sectors – from discount stores packaging to the creation of sale corners for large-scale organized retail, from online sale packaging to the production of containers for the Porta Palazzo market in Turin and, lastly, the creation of products for the market of components for camping, sports, home office, the medical world, etc.

Corrugated board is supplied directly by the company. The production method has been in place for many years: different types of board are obtained from large paper coils using a machine called corrugator. This process allows to couple a minimum of two flat sheets of paper with a corrugated one in-between. The production process provides for cutting the corrugated board in pre-set sizes. These sheets are then loaded into another machine, the die cutter, which cuts the board further to obtain the flat box and the relevant creasing to allow folding. Flexographic print-

ing follows. This particular printing method is used for board because – as can be inferred from the name – the polymeric matrix can be perfectly adapted to the supple surface of board in order to print the desired text on its surface. Lastly, for certain types of boxes the processed board is loaded into a machine – the folding and gluing machine – which automatically produces the end product. The company has acquired new technologies fit to open up new visions of the packaging world. These include digital printers, which apply ink to the medium that needs to be printed directly from a digital file, thus avoiding the multiple costly steps typical of classical offset printing. The performance of this new technology and the quality of the equipment are equal to offset printing. It offers the opportunity to print in real time, to customize each individual item and to apply information that may change in real time according to varying needs, including advertising and promotional campaigns, information on the contents, customization for each individual customer.

Conclusions

As an output of the final workshops high-level products were obtained, which comply with the briefs agreed with the company at the beginning of the academic year. The multiple identified solutions and the construction modes, providing for innovative approaches, valued “board” as a material that tends to be solely used for packaging. Board, with its peculiarities – lightweight, versatility, reusability through a virtuous recycling process – demonstrated its expressive capabilities in a variety of sectors, from the typical one

of packaging (for which it was historically created) to communication, from leisure to temporary setups, from household items to innovative systems for use of electronic tools. Paper and board were always conceived as materials that possess a number of features (usually seen as unmanageable constraints) connected with resource saving. This is why they were often allocated to low-cost products. Following a more thorough analysis, a number of limits emerge, including structural ones (quick decline of mechanical properties in case of humidity) and perception-related ones: this material brings to the collective mind a feeling of poverty, instability, short life, not too attractive colours.

However the same material keeps evolving, offers great usage potentials, is acknowledged as easy to recycle, and is fit for multiple surface treatments.

The cost factor can be an opportunity, rather than a constraint. The example of the product "ISI" designed by Francesco Gusella is very appropriate: the material is prone to turn into packaging, structure, a container for the hardware components of a laser printer, part of a system for printer management by private individuals or micro-companies. "The simple removal of the 4 snapfits results into immediate opening of the case and separation of both components. For quicker dismantling, the material itself can be destroyed to separate them. Once this step is completed, the technological components can be simply shipped to the manufacturer for reuse or disposal, while the board is 100% recycled and reintroduced in the same or in other production cycles" [6].

The project was conceived in order to separate most components with minimum energy consumption in view of their possible

recycling, an attitude that is by now seen as an integral part of any product project. "Simplifying means trying to solve the problem by eliminating everything unnecessary to implement the functions. Simplifying means reducing costs, as well as the processing, assembly, and finishing time. It means solving two problems together with one solution. Simplifying is a hard job and calls for great creativity" [7].

In previous pages are a few projects conceived by the students of the Politecnico di Milano

Riferimenti Bibliografici / References

- [1]** Enzo Frateili Architettura, design, tecnologia ed. SKIRA, Milano 2001
- [2]** Enzo Frateili op.cit.
- [3]** Vitruvio De Architettura, I Libro, Il Capitolo
- [4]** Ferdinand de Saussure, Corso di linguistica generale, Laterza, Bari 1967
- [5]** Renato De Fusco Una semiotica per il design Franco Angeli, Milano 2005
- [6]** Francesco Gusella progetto di laurea ISI Politecnico di Milano a.a. 2009/2010
- [7]** Bruno Munari Da cosa nasce cosa Editori Laterza, Bari, 1996.

2.

Controllare la temperatura

Monitoring
temperature

La conservazione dei prodotti è il risultato della combinazione di numerosi fattori, taluni legati al prodotto stesso - alla sua natura e forma - riconducibili alle sue caratteristiche chimiche e fisiche, altri che dipendono dalla composizione dell'atmosfera in cui gli alimenti sono conservati e dalla temperatura alla quale l'alimento viene mantenuto; su questi ultimi fattori è possibile intervenire applicando strategie che consentano di migliorarne la conservazione. Va sottolineato come ad oggi i materiali solitamente utilizzati negli imballaggi alimentari giochino ancora un ruolo marginale per il controllo della temperatura e che, in particolare, non siano in grado di controllare il surriscaldamento accidentale indesiderabile durante la fase di distribuzione, e molti sono i possibili improvement nel contesto degli imballaggi. Inoltre nella nostra società vi è una crescente consapevolezza nel consumo di alimenti e sempre più l'utente richiede informazioni sullo stato di freschezza o meno di un prodotto, a partire da quando è stato realizzato fino a quando viene acquistato o consumato.

Queste necessità sono state i driver dello sviluppo di materiali e tecnologie che siano in grado di fornire indicazioni sulle temperature alle quali i prodotti sono stati conservati durante tutto il percorso della filiera, dalla produzione fino all'utente finale. Per i prodotti deperibili o per i quali è necessario mantenere la catena del freddo esistono ad oggi sul mercato molti imballaggi intelligenti che sono destinati a diventare dei sistemi d'identificazione del reale stato di conservazione del prodotto. Questi materiali e tecnologie, come gli indicatori di tempo-temperatura (TTI), permettono di definire tali imballaggi come intelligenti: vengono posti all'esterno della

confezione e segnalano quando una determinata temperatura viene superata per troppo tempo, come nel caso dei prodotti surgelati compromettendone la conservazione. Sono quindi degli ottimi indicatori dello stato di “salute” del contenuto del packaging, ma non sono in grado di intervenire per evitare il deterioramento rilevato.

L'utilizzo invece di un packaging attivo potrebbe costituire l'innovazione effettiva per il settore del packaging alimentare e non solo; una ricerca in questa direzione è stato il progetto Mantello che ha visto l'utilizzo di materiali a cambiamento di fase (Phase Change Materials) che permettono di controllare e modulare la temperatura, applicati ad un packaging secondario in cartone ondulato. Questi materiali a cambiamento di fase raccolgono nella loro categoria diverse tipologie di sostanze accomunate dalla capacità di immagazzinare, a temperature utili, un'elevata quantità di energia durante il fenomeno della transizione di fase ed essere in grado di rilasciarla mediante il processo inverso. Esistono sul mercato applicazioni di materiali a cambiamento di fase in svariati settori, dall'edilizia, al settore dell'abbigliamento, al packaging alimentare e medico. I PCM possono essere utilizzati sia incorporati con altri materiali sottoforma di semilavorati, sia contenuti all'interno di involucri a formare sistemi multistrato. Interessante è stato lo sviluppo di un materiale composito costituito da polpa di cartone e PCM per applicazioni nel packaging secondario per prodotti di IV gamma, dove l'innovazione principale sui materiali è costituita dall'applicazione dei materiali a cambiamento di fase per migliorare l'efficienza energetica e la qualità del prodotto al consumatore.

Product preservation is the result of a combination of multiple factors: some of these are connected with the product itself – its nature and form – and its physico-chemical properties, while others depend on the composition of the atmosphere and on the temperature adopted for product storage. These features can be influenced through the implementation of strategies to improve preservation. It should be noted that ordinary food packaging materials still play a marginal role in temperature control and, particularly, cannot control undesired accidental overheating upon distribution. Several improvements are therefore possible in the packaging sector. Moreover, our society is more and more conscious about food consumption, and users request abundant information on the freshness of products, from production to purchase or consumption.

These requirements were the drivers of the development of materials and technologies capable to provide information on product storage temperatures throughout the supply chain – from production to final consumption. For perishable products, or for products that require strict preservation of the cold chain, lots of smart packaging options are available on the market, bound to turn into systems to identify the actual conditions of a product. These materials and technologies, such as time-temperature indicators (TTI), allow to refer to these packaging options as smart: they are placed inside the pack and warn about long-lasting overheating, for example for

deep-frozen products, whose preservation would be jeopardized. While they are excellent indicators of the “health” conditions of the packaging contents, they cannot act to prevent the observed decay.

On the other hand, the use of active packaging could represent a true innovation for the packaging sector, both for food and for other products. Research in this respect included the project Mantello, which provided for the use of phase change materials (PCM) allowing to monitor and adjust temperature if applied to secondary corrugated board packaging. As a category, phase change materials include different types of substances that share the ability to store - at appropriate working temperatures - a high amount of energy upon phase change, and release such energy through the reversed process.

Phase change materials are applied in a broad variety of sectors on the market, from building to clothing and to food and medical packaging. PCMs can either be incorporated into other materials as semifinished products or contained in shells to form multi-layer systems.

An interesting composite material was developed with board pulp and PCMs, to be used as secondary packaging for fresh ready-to-eat products, where the main innovation is the application of phase change materials to improve energy efficiency and the quality of products to the benefit of consumers.

2.1

Phase Change

Materials,

materiali a

cambiamento

di fase: cosa sono

come funzionano

Luigi De Nardo

Barbara Del Curto

Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica “Giulio Natta”
Politecnico di Milano

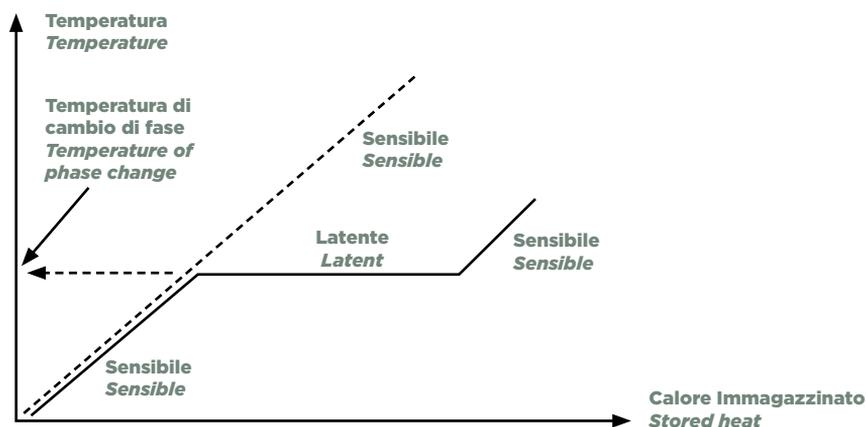
Luigi De Nardo è professore associato di Scienza e Tecnologia dei Materiali presso il Politecnico di Milano, dove svolge la propria attività di ricerca su materiali funzionali e tecnologie innovative in diversi ambiti industriali. I suoi studi sono incentrati sulla risposta dei materiali a stimoli fisici e chimici esterni per la progettazione di sistemi avanzati.

Ha partecipato e coordinato progetti di ricerca competitivi, collaborato con primarie aziende manifatturiere, pubblicato più di 50 lavori a tiratura internazionale; svolge la propria attività didattica presso la Scuola del Design e di Ingegneria Industriale e dell'Informazione del Politecnico di Milano.

Principio di funzionamento dei Phase Change Materials

I PCM, letteralmente “Phase Change Materials”, sono materiali a cambiamento di fase. Questa classe di materiali comprende diverse tipologie di sostanze accomunate dalla capacità di immagazzinare, a temperature utili, un'elevata quantità di energia durante il fenomeno della transizione di fase ed essere in grado di rilasciarla mediante il processo inverso.

Il seguente diagramma rappresenta la curva di riscaldamento di un generico PCM: il calore accumulato aumenta con l'aumento di temperatura e durante la transizione di fase.



Per immagazzinare energia è possibile sfruttare l'accumulo di calore di un materiale. Esistono sistemi di accumulo di calore sensibile (con acqua, laterizio, calcestruzzo, pietra) e sistemi di accumulo di calore latente (con PCM) a seconda della natura dei materiali impiegati. Nel primo caso il funzionamento si basa sulla variazione di temperatura di una sostanza che mantiene lo stesso stato di aggregazione. Quindi il calore accumulato può essere ottenuto con la formula:

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T \text{ [J]}$$

dove m è la massa [kg], c è il calore specifico [J/(kg K)], ΔT è la variazione di temperatura [K].

Nel secondo caso invece si sfrutta principalmente il calore accumulato per effettuare la transizione di fase. Quindi alla formula precedente si aggiunge il contributo dell'entalpia specifica Δh [J/kg], cioè la quantità di calore latente necessario per il passaggio di stato [1].

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T + m \cdot \Delta h \text{ [J]}$$

Classificazione

Poiché il funzionamento dei PCM si basa sul processo del cambiamento di fase, essi possono essere classificati a seconda della trasformazione interessata in Fig. 2.1.1:

- solido-liquido;
- liquido-gassoso;
- solido-gassoso;
- solido-solido.

Le transizioni che implicano il passaggio allo stato gassoso hanno elevati valori di entalpia specifica, tuttavia sono meno utilizzabili poiché danno una notevole variazione di volume che causa problemi di contenimento. Nella transizione solido-solido si ha invece il passaggio da una struttura ad un'altra con minori valori di entalpia specifica. I materiali più utilizzati sono i PCM che sfruttano il passaggio da solido a liquido. A loro volta si possono suddividere in tre categorie [2]:

- Organici: paraffine e non-paraffine;
- Inorganici: sali idrati e metalli;
- Eutettici: inorganici-inorganici, inorganici-organici, organici-organici.

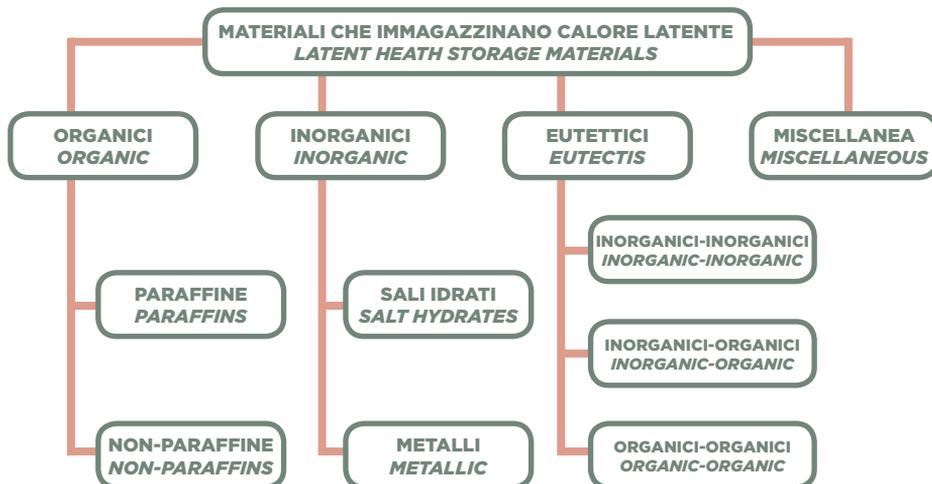


Fig. 2.1.1
Classificazione dei PCM
PCM classification

PCM in commercio

Le principali aziende fornitrici di PCM sono le seguenti: Rubitherm GmbH, Climator, Cristopia, EPS Ltd. PCM Products, Mitsubishi Chemical Corporation, TEAP Latest, Microtek, PCP Australia (Tab. 2.1.1). Alcune aziende sono produttrici di sostanze allo stato puro, altre le commercializzano all'interno di semilavorati. Le applicazioni sono le più varie e anche le forme in commercio sono differenti perché comprendono un'ampia tipologia di sostanze con proprietà specifiche. È infatti possibile ordinare PCM fuori catalogo con le caratteristiche termiche che si desiderano [3].

I PCM solido-liquido allo stato puro si trovano in commercio sottoforma di microcapsule. Sono sfere che presentano un diametro fra 0,5 e 20 μm e vengono create con diversi materiali polimerici: urea formaldeide, nylon reticolato, melamina-formaldeide, formaldeide in gelatina, e poliuretano.

L'incapsulamento permette alla sostanza di non disperdersi quando si trova in fase liquida. Le microcapsule vengono distribuite pure sottoforma di polveri, granuli o soluzioni liquide e possono essere usate in due modi:

- all'interno di macrocapsule metalliche/polimeriche, che fungono da contenitori e possono avere forma di pannelli, sfere, cilindri o buste;
- miscelate con altri materiali a formare dei composti, per esempio con gesso, intonaco, calcestruzzo, argilla, fibre di cellulosa, fibre tessili.

I PCM sono stati applicati in svariate modalità nell'ambito dell'edilizia, nel settore dell'abbigliamento, del packaging alimentare e medico, sia incorporati con altri materiali sottoforma di semilavorati, sia contenuti all'interno di involucri a formare sistemi multistrato.

Tab. 2.1.1

Principali aziende fornitrici di PCM nel mondo
Commercial PCM Manufacturers companies in the world

Azienda Manufacture	Range di Temperatura dei PCM PCM Temperature Range (°C)	Numero di PCM in elenco Number of PCMs listed
RUBITHERM (www.rubitherm.de)	-3 to 100	29
Cristopia (www.cristopia.com)	-33 to 27 C	12
TEAP (www.teappcm.com)	-50 to 78	22
Doerken (www.doerken.de)	-22 to 28	2
Mitsubishi Chemical (www.mfc.co.jp)	9.5 to 118	6
Climator (www.climator.com)	-18 to 70	9
EPS Ltd (www.epsltd.com)	-114 to 164	61

L'incapsulamento

La motivazione del perché i PCM non possano essere utilizzati sfusi è di facile intuizione, essi infatti esplicano la loro funzione grazie alla transizione di fase che da solidi li rende liquidi. Di qui la necessità di contenerli. Questo è un limite per i PCM perché si tratta di un passaggio in più, che implica il fatto di doversi porre preventivamente delle questioni tecnologiche come la variazione di volume del PCM durante la transizione, la necessità di garantire una chiusura ermetica onde evitare fuoriuscite indesiderate, la compatibilità tra contenitore e contenuto. La tecnologia di contenimento più utilizzata per i PCM è l'incapsulamento [4] attraverso cui si ottengono le capsule, ovvero dei contenitori capaci di trattenere dalla dispersione il contenuto in fase solida, liquida o gassosa, rendere maneggevoli e innocue sostanze che altrimenti non lo sarebbero, consentire il rilascio controllato del contenuto o conservare il contenuto in condizioni sfavorevoli. A seconda delle dimensioni si distingue tra macrocapsule e microcapsule (Img. 2.1.1). Le prime, nell'ordine dimensionale dei millimetri, possono essere caratterizzate da forme di diverso tipo: sacchetti, tubi, sfere, vere e proprie scatole. Le macrocapsule contenenti PCM sono realizzate in plastica o metallo e vengono per lo più integrati in strutture edilizie in modo da ridurre il fabbisogno energetico per il condizionamento degli ambienti. Più complessa è la questione delle microcapsule. Siamo nell'ordine dimensionale dei micrometri. Le tecniche per il microincapsulamento sono riconducibili a due categorie: i metodi chimici: emulsioni, coacervazione o separazione di fase, polimerizzazione interfacciale e i metodi fisici: rivestimento in letto fluido, spray cooling, spray dying.



Img. 2.1.1
Esempi di macro e micro capsule contenenti PCM
Examples of macro and microcapsules containing PCMs

Esempi di applicazioni dei PCM

Si possono trovare esempi di applicazione dei PCM in svariati campi, dall'architettura con esempi come Solar House a Ebnat-Kappel (Svizzera, 2000, Arch. Dietrich Schwarz) [5], la 3 Litre House, Ludwigshafen (Germania) [6], gli Appartamenti Senior Citizens' a Donat/Ems (Svizzera, 2004, Arch. Dietrich Schwarz) [5] e in Italia l'edificio residenziale a Colognola (Bergamo) [7].

Vi sono poi altre applicazioni come nel settore dell'abbigliamento, dove tra le aziende più attive nella messa a punto e produzione di tessuti a tecnologia di cambiamento di fase si pone sicuramente la svizzera Schoeller [8] Textil di Sevelin, che ha messo a punto un'ampia collezione di tessuti con tecnologia a cambiamento di fase, proposti per l'impiego in diversi settori come lo sportwear. Altra azienda importante che sfrutta questi materiali è la Outlast che è entrata sul mercato dell'abbigliamento con i prodotti Outlast Adaptive Comfort [9].

Nel settore medicale e sanitario troviamo un sistema innovativo di trasporto passivo di sangue "BLOOD IN MOTION" (Img. 2.1.2) [10]. L'azienda tedesca Delta T Gesellschaft für Medizintechnik mbH commercializza dei dispositivi per il trasporto di sangue, farmaci e altro materiale medicale che deve essere conservato e trasportato a temperatura controllata onde evitarne il deterioramento. L'offerta prevede una gamma di prodotti che, a seconda del tipo di applicazione a cui sono destinati, sono capaci di mantenere la temperatura a 4 °C, a 22 °C, a 37 °C, a -21 °C, a -30 °C. In particolare il dispositivo, capace di mantenere la temperatura a 4°C, con una tolleranza di +/- 2 °C, è stato pensato e progettato per il trasporto di sangue (Blood in motion). Si tratta di un accumulatore di calore latente che incorpora PCM dell'azienda tedesca Rubitherm al suo interno, e che è costituito da due scocche e un termometro LCD per rilevare la temperatura. La borsa contenente il sangue viene posta nel vano apposito tra le due scocche. In previsione del trasporto multiplo, il dispositivo è stato progettato in modo da essere impilabile. Inoltre ogni borsa di sangue viene "imballata" separatamente e mantenuta fresca all'interno del contenitore per il trasporto, fino ad arrivare direttamente alla sala di emergenza dell'ospedale. Ciò significa che se il sangue non viene poi utilizzato, può essere riposto nella sala di immagazzinamento nel suo stato originale. Tutto questo assicura che il sangue sia mantenuto a una temperatura tra i 2 °C e i 10 °C per almeno dodici ore, con una temperatura esterna di 35 °C. La temperatura di ciascuna borsa viene registrata durante il trasporto da un sistema che garantisce una completa documentazione della temperatura e della catena di trasporto.

Infine nel settore della ristorazione troviamo vassoi e contenitori alimentari [11]

La possibilità offerta dai PCM di mantenere una temperatura costante per un certo periodo di tempo ha indotto l'azienda Rubitherm a sperimentare la loro applicazione anche nell'ambito del trasporto di alimenti, in modo da preservare gli stessi da oscilla-

zioni termiche importanti nel lasso di tempo che intercorre tra la loro preparazione e il loro consumo. Nel caso del trasporto di cibi caldi le linee guida fornite dalla HACCP (European Hazard Analysis and Critical Control Points) prevedono che la temperatura degli stessi durante la loro movimentazione non debba scendere al di sotto dei 65 °C soprattutto per non dover successivamente riscaldare il pasto, cosa che dovrebbe essere evitata. Nella pratica però questo parametro non è sempre semplice da rispettare perché può accadere che ci voglia più tempo del previsto per portare i pasti fino a destinazione, oppure la temperatura esterna può essere particolarmente bassa, o ancora la distribuzione dei pasti può prevedere delle tappe intermedie con conseguente apertura del contenitore isolante per il prelevamento degli stessi. I dispositivi pensati per questo tipo di applicazione sono composti da PCM in granuli e pannelli in fibra con PCM microincapsulati. I vantaggi che derivano dall'uso di questi elementi sono oltre alla buona capacità di immagazzinamento di energia termica, una temperatura costante degli alimenti trasportati per un intervallo di tempo lungo, la possibilità di riscaldare gli elementi in un forno convenzionale e la facilità d'uso e di pulizia.



Img. 2.1.2
"BLOOD IN MOTION" trasporto
passivo di sangue
*"BLOOD IN MOTION" passive
blood transportation system*

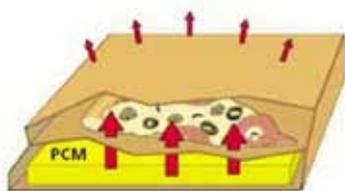


Fig. 2.1.2
Contenitore per pizza con PCM
Container for pizza with PCM

Il rilascio del calore avviene lentamente, senza che avvenga un surriscaldamento e conseguente ulteriore cottura dell'alimento trasportato.

Lo stesso principio è alla base dei contenitori per la pizza realizzati negli Stati Uniti per la catena Domino's Pizza in collaborazione con Rubitherm (Fig. 2.1.2). Solo che in questo caso i contenitori sono usa e getta e questo fa sì che le potenzialità dei PCM non vengano sfruttate a pieno, infatti il contenitore termina il suo ciclo di vita quando la pizza viene consumata, ovvero quando ancora i PCM sono nel pieno della loro efficienza.

Selezione dei PCM per il packaging alimentare del progetto Mantello

Le temperature di conservazione ottimali dei prodotti ortofrutticoli variano in base al tipo di alimento trasportato. In generale per garantire la refrigerazione è necessario che le temperature rimangano inferiori agli 8 °C. Pertanto al fine di evitare il surriscaldamento della merce, i PCM da selezionare per questo tipo di applicazione dovranno avere una temperatura di transizione compresa tra i 3 e i 7 °C.

Altro requisito per la scelta della sostanza più adatta alla sperimentazione è la compatibilità con gli alimenti. È infatti possibile che i PCM vengano a contatto con il cibo durante il trasporto nei packaging, pertanto le sostanze utilizzate non devono essere dannose per la salute dell'uomo.

Tab. 2.1.2

Scheda tecnica dei PCM
PCM data sheet

Proprietà / Properties	
Nome / Name	MPCM-6D
Temperatura di fusione <i>Melting temperature</i>	6 °C
Capacità accumulo calore latente <i>Latent heat storage capacity</i>	157 - 167 KJ/Kg
Materiale interno / <i>Inner material</i>	Paraffina / <i>Paraffin</i>
Forma / <i>Form</i>	Polvere Asciutta / <i>Dry Powder</i>
Dimensione delle microcapsule <i>Size of the microcapsules</i>	17 - 20 µm

I PCM organici e inorganici sono per la maggior parte atossici, alcuni eutettici possono risultare invece altamente tossici. In particolare le cere di paraffina sono le sostanze più indicate per il contatto alimentare.

A seguito di un'indagine riguardo ai costi di acquisto e tempi di spedizione dei PCM selezionati, la sostanza scelta per la sperimentazione è stata la Paraffina MPCM 6D dell'azienda Microteck Laboratories. Si presenta come polvere di microcapsule (Img. 2.1.3) e ha le caratteristiche riportate in tabella 2.1.2.



Img. 2.1.3
PCM - MICROTECK

2.1

Phase Change Materials: Properties and Action Mechanism

Luigi De Nardo
Barbara Del Curto

**Department of Chemistry, Materials,
and Chemical Engineering “Giulio Natta”**
Politecnico di Milano

Luigi De Nardo is associate professor of Science and Technology of Materials at the Politecnico di Milano, where he carries out his research on functional materials and innovative technologies in a variety of industrial sectors. His studies are focused on the response of materials to outer physical and chemical stimulations to design advanced systems. He participated in, and coordinated competitive research projects, cooperated with primary manufacturing companies, published more than 50 international papers, and lectures at the Design and Industrial & Information Engineering School of the Politecnico di Milano.

The Working Principle of Phase Change Materials

The class of PCMs, or “Phase Change Materials”, includes multiple types of substances that share the ability to store, at working temperatures, a high amount of energy upon phase change, and to release it through the reversed process.

The diagram in previous pages shows the heating curve of a generic PCM: the stored heat increases as temperature increases, as well as upon phase change.

Energy can be stored by exploiting the heat storage capacity of a material. Heat storage systems can store sensible heat (with water, bricks, concrete, stone) or latent heat (with PCMs), according to the nature of the used materials. Functioning of the former is based on the temperature change of a substance that maintains the same aggregation state. Therefore the stored heat can be calculated based on the following formula:

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T \text{ [J]}$$

where m is the mass [kg], c is the specific heat [J/(kg K)], and ΔT is the temperature change [K].

In the latter the stored heat is, rather, mostly used to perform the phase change. Therefore the input of specific enthalpy Δh [J/kg], i.e. the amount of latent heat required for phase change, is added to the above formula [1].

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T + m \cdot \Delta h \text{ [J]}$$

Classification

PCMs function according to the phase change process and can be classified accord-

ing to the relevant change as follows (Fig. 2.1.1)

- solid-liquid;
- liquid-gaseous;
- solid-gaseous;
- solid-solid.

Changes that imply a transition to the gaseous phase have high specific enthalpy values, yet are harder to use because they display significant volume variations that cause containment problems. In solid-solid transition, change takes place from a structure to another with lower specific enthalpy values. PCMs that exploit the transition from solid to liquid are most popular and can, in turn, be divided in three categories [2]:

- Organic: paraffins and non-paraffins;
- Inorganic: hydrated salts and metals;
- Eutectic: inorganic-inorganic, inorganic-organic, organic-organic.

Commercial PCMs

The following companies are the main suppliers of PCMs: Rubitherm GmbH, Climator, Cristopia, EPS Ltd. PCM Products, Mitsubishi Chemical Corporation, TEAP Latest, Microtek, PCP Australia (Tab. 2.1.1). Some of these manufacture pure substances, others sell them incorporated in semifinished products. A broad variety of applications exist and the commercial forms are also different, in that they include a high number of substances with specific properties. Custom-made PCMs can, in fact, be ordered to obtain the desired thermal characteristics [3]. Pure solid-liquid PCMs are available on the market as microcapsules. These are spheres with a diameter between 0.5 and 20 μm , created with different polymeric materials including urea formaldehyde,

nylon mesh, melamine-formaldehyde, formaldehyde gel, and polyurethane.

Encapsulation allows to prevent the substance's dispersion when in the liquid phase. The microcapsules are also marketed in the form of powders, grains, or liquid solutions and can be used in either of the following ways:

- inside metallic/polymeric macrocapsules acting as containers and shaped as panels, spheres, cylinders, or bags;
- mixed with other materials – such as chalk, plaster, concrete, clay, cellulose fibres, or textile fibres – to obtain composites.

PCMs have been applied in a variety of ways in the building, clothing, food and drug packaging sector, both incorporated in other materials as semifinished products and contained in shells to form multi-layer systems.

Encapsulation

PCMs carry out their function through the phase change from solid to liquid, and this is obviously why they cannot be used in the loose form. Hence the need to contain them. This poses a limit, because it represents an additional step for PCMs, which implies the need to first address technological issues, such as PCM volume changes during the phase change, the need to ensure tight closing to prevent undesired leaks, and compatibility between the container and the contents. The most popular containment technology used for PCMs is encapsulation [4]. It allows to obtain capsules, i.e. containers, capable to prevent any dispersion of the contents in the solid, liquid, or gaseous

phase, to make hard to handle substances more manageable, to allow controlled content release, or to preserve the contents in unfavourable conditions. A distinction is made between macrocapsules and microcapsules, according to their size. The former, sized a few millimetres, may come in different forms: pouches, tubes, spheres, real boxes. The macrocapsules that contain PCMs can be made of plastics or metal and are most often integrated into building structures in order to reduce the energy requirements of room air conditioning. Microcapsules are more complex to deal with, in that their size is just a few micrometres. Microencapsulation techniques can be divided in two categories: chemical methods – emulsions, coacervation or phase separation, interface polymerization – and physical methods – fluid bed coating, spray cooling, spray dyeing.

Examples of PCM applications

Examples of PCM applications can be found in a variety of fields, including architecture, with the Solar House in Ebnat-Kappel (Switzerland, 2000, by Arch. Dietrich Schwarz) [5], the 3 Litre House in Ludwigshafen (Germany) [6], the Senior Citizens' Apartments in Donat/Ems (Switzerland, 2004, by Arch. Dietrich Schwarz) [5], and the residential building in Colognola (Bergamo) in Italy [7]. Other applications are found in the clothing sector, where one of the best performing players in the design and production of phase change technology textiles is the Swiss company Schoeller [8] Textil in Sevelin, which designed a broad collection of phase change technology fabrics to be used in a variety of sectors, such as sportswear. Another

important company that uses these materials is Outlast, which entered the clothing market with the products Outlast Adaptive Comfort [9]. An innovative passive blood transportation system, "BLOOD IN MOTION" [10], is available in the medical and health sector. The German company Delta T Gesellschaft für Medizintechnik mbH sells devices to transport blood, drugs, and other medical materials that need to be stored and transported at controlled temperatures to prevent their decay. Its range includes products capable to keep temperature at 4 °C, 22 °C, 37 °C, -21 °C, or -30 °C, according to the type of application they are meant for. In particular, the device capable to keep temperature at 4 °C, with a ± 2 °C tolerance, was conceived and designed for blood transportation (Blood in motion). It is a latent heat storage system incorporating PCM from the German company Rubitherm, made up of two shells and an LCD thermometer to measure temperature. The blood pouch is placed in the specific compartment between the shells. The device was designed for stacking in case of multiple transport. Moreover, each blood pouch is "packaged" separately and kept cool inside the transport container until it reaches the hospital's emergency room. This means that any unused blood can remain in the storage room in its original conditions. All this ensures that blood is kept at a temperature between 2 °C and 10 °C for at least twelve hours, with an outside temperature of 35 °C. The temperature of each pouch is recorded during transport by a system that provides full reporting of temperature and of the transport process. Lastly, food trays and containers are available in the catering sector [11].

The opportunity offered by PCMs to keep

temperature constant for some time has led the company Rubitherm to test their application for food transport, so as to protect food from significant temperature fluctuations in the period from preparation to consumption. For hot food transportation, the guidelines issued by the HACCP (European Hazard Analysis and Critical Control Points) provide for temperature during transport to remain above 65°C, mostly in order to prevent the need for subsequent meal heating, something that should best be avoided. However, this is not always easy to achieve in practice, because it may take longer than expected to carry the meals to destination, the outside temperature can be particularly low, or meal distribution can provide for intermediate stops, with subsequent opening of the insulating container to remove the food.

Devices conceived for this kind of application are made up of PCM grains and fibre panels with microencapsulated PCMs. The benefits provided by the use of these items include high thermal energy storage capacity, constant temperature of the transported food for an extended period of time, the possibility to warm up the items in a conventional oven, and their user-friendly and easy cleaning properties. Heat is released slowly, without overheating and subsequent further cooking of the transported foodstuffs.

The same principle is at the basis of the containers for pizza produced in the US in cooperation with Rubitherm for the Domino's Pizza chain (Fig. 2.1.2). However in this case the disposable character of the containers results into the inability to fully exploit the potentials of PCMs. In fact the container's lifecycle ends with the consumption of the pizza, i.e. when the PCMs are still fully effective.

PCM selection for food packaging in the Mantello project

Optimal storage temperatures of fruits and vegetables change according to the type of transported foodstuffs. In general, refrigeration can only be ensured if temperatures remain below 8 °C. Therefore, in order to prevent product overheating, the PCMs selected for this kind of application should have a phase change temperature between 3 and 7 °C. Food compatibility is another criterion to select the substance that is best suited for trials. In fact, PCMs may get in touch with packaged food during transport, and therefore the used substances should not be harmful for man's health.

While organic and inorganic PCMs are mostly non-toxic, certain eutectics can be highly toxic. In particular, paraffin waxes are best suited for food contact.

108

Following a survey on the purchase costs and shipping times of the selected PCMs, the substance selected for the trials was Paraffin MPCM 6D manufactured by the company Microteck Laboratories. It comes as microcapsule powder (Img 2.1.3) and has the following characteristics (Tab. 2.1.2).

Riferimenti Bibliografici /

References

[1] Mehling Harald, Cabeza Luisa F. , Heat and cold storage with PCM: an up to date introduction into basics and applications, Springer, Berlin 2008.

[2] Sharma Shalendra D., Sagara Kazunobu, Latent heat storage materials and systems: a review, International Journal of Green Energy, Taylor & Francis, (2005).

[3] Tyagi V.V. , Kaushika S.C. , Tyagi S.K., Akiyamac T., Development of phase change materials based microencapsulated technology for buildings: A review, 2010

[4] S. Cascione, Microincapsulazione di farmaci in biopolimeri mediante atomizzazione assistita da ultrasuoni, Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica, Università degli studi di Salerno, a.a. 2008/2009.

Sitografia /

Website References

[5] glassx.ch

[6] www.energyefficiency.basf.com

[7] www.atelier2.it

[8] www.schoeller-textiles.com

[9] www.outlast.com

[10] www.deltat.de/home.html

[11] www.rubitherm.com

[12] www.microteklabs.com

2.2

MANTELLO

**Materiali e packaging
a MANtenimento
TErmico per il
risparmio energetico
nella LOGistica e nel
trasporto di prodotti
alimentari freschi**

Barbara Del Curto

Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "Giulio Natta"
Politecnico di Milano

Introduzione e finalità

Il progetto Mantello finanziato da Regione Lombardia nel programma POR Competitività 2007-2013 Linea di intervento 1.1.1.1 - Azione B ha visto come capofila l'azienda Ghelfi Ondulati S.p.a. e come partner NanoSurfaces S.r.l. e il Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "Giulio Natta" del Politecnico di Milano e prevedeva l'applicazione nel packaging di materiali a cambiamento di fase per il mantenimento termico nella logistica di prodotti di IV gamma.

La realizzazione di scatole per la logistica e il trasporto di cibi deperibili è basata sull'uso di cartoni ondulati: si tratta di una tecnologia consolidata e a basso costo, che tuttavia presenta alcune criticità dovute ai rischi di superamento tecnologico e alla competitività di un settore a basso valore aggiunto. Soprattutto, l'uso di tali contenitori non fornisce nessun vantaggio dal punto di vista energetico nell'efficienza della logistica e del trasporto di cibi deperibili.

Tale limitazione potrebbe essere superata mediante l'uso di contenitori per la logistica a immagazzinamento di energia, realizzati mediante materiali a cambiamento di fase (Phase Change Materials, PCM). Una struttura contenente materiali a cambiamento di fase è in grado di immagazzinare in modo significativo energia termica e, a causa della alta capacità termica di tali materiali, l'effetto di eventuali larghe fluttuazioni di temperatura ambientale risultano pertanto in genere minimizzate.

Sebbene i PCM presentino indubbi vantaggi applicativi, dimostrati sperimentalmente e teoricamente in diversi studi, tali vantaggi possono risultare competitivi nella logistica e nel risparmio energetico solo se la scelta dei materiali e il loro uso è fatto seguendo i principi di buona progettazione. Dal punto di vista tecnico e scientifico, in particolare, i pochi esempi applicativi di tali materiali nella logistica alimentare pongono alcune limitazioni quali:

- la scelta di opportuni PCM deve rispondere a logiche economiche e di compatibilità con l'applicazione specifica (alimentare);
- la realizzazione dei PCM deve essere associata a forme che possano essere inglobate in opportune matrici di supporto o racchiuse in strutture con cui realizzare le scatole per la logistica.

Dal punto di vista progettuale, questi ostacoli possono essere superati attuando specifiche strategie e valutando opportunamente le soluzioni presenti anche in altri settori applicativi. In particolare:

- negli ultimi anni diversi PCM, organici e inorganici, sono stati proposti commercialmente e in letteratura scientifica. In alcuni casi, sono presenti applicazioni legate alla logistica (mercato nord-americano) anche in settori "poveri": un'attenta indagine merceologica e di letteratura, in grado di guidare la ricerca sperimentale, può fornire le indicazioni opportune per la selezione o sintesi, in particolare di innovativi PCM ibridi organico-inorganici;

- i PCM, per l'applicazione specifica, possono essere utilizzati per impregnazione di materiali cellulosici (carte, cartoni) o inglobandoli in opportune strutture. Per ottimizzare tali processi, una possibile soluzione può essere offerta dalle tecniche di macro- e micro-incapsulazione. In particolare la micro-incapsulazione consente di realizzare particelle di PCM con dimensioni tali da consentire di rendere trascurabili alcuni limiti tecnologici dei PCM stessi e di inglobare in modo semplice ed efficace in materiali e strutture per il packaging.

I vantaggi di questa soluzione tecnologica si possono ritrovare sia in termini energetici che di competitività del settore. L'innovazione principale sui materiali è costituita dall'applicazione dei materiali a cambiamento di fase per migliorare l'efficienza energetica e la qualità del prodotto al consumatore.

Approcci analoghi potrebbero consentire anche la realizzazione di innovativi sistemi per il trasporto su breve distanza di cibi deperibili e in particolare della IV gamma. Ciò poiché la tecnologia proposta consente di traslare nel tempo la domanda di energia, in quanto ritarda i tempi per i quali la richiesta energetica di raffreddamento viene fatta. Questo punto è di particolare rilievo in una ottica di logistica e di trasporto, poiché consente di mantenere per tempi programmabili tali contenitori a temperature costanti, apportando indubbi vantaggi qualitativi sul prodotto al consumatore finale.

La catena del freddo e la gestione della logistica

Il progetto di durata biennale ha visto coinvolti i partner in una prima fase di analisi e ricerca riguardante la gestione della catena del freddo nel mercato ortofrutticolo e un'indagine di mercato riguardante i contenitori termici per il settore alimentare.

L'effetto delle basse temperature sulla conservazione degli alimenti è legata al tipo di trattamento termico (che sia di refrigerazione o di congelamento) e alla capacità di mantenere stabile la temperatura durante tutte le fasi, dalla produzione, alla trasformazione, dallo stoccaggio al trasporto del prodotto stesso.

Il freddo non fa altro che mantenere più a lungo le proprietà che caratterizzano a monte il prodotto che ci si appresta a trattare. Ne preserva le qualità sensoriali e nutrizionali (turgidità, colore, tenore dei principi nutritivi come le vitamine), blocca o rallenta l'attività di microorganismi ed enzimi, sfavorendo la loro proliferazione che invece viene facilitata da temperature più miti.

Le basse temperature esercitano sui microorganismi un'azione prevalentemente batteriostatica e solo in piccola parte battericida. La maggior parte dei batteri sono mesofili, hanno cioè una temperatura di crescita compresa tra i 25 e i 40°C [1].

Le temperature impiegate nelle refrigerazione non permettono ai liquidi contenuti

nell'alimento di solidificare e quindi di danneggiare la struttura cellulare dello stesso. In questo modo la refrigerazione lascia quasi intatto il valore nutritivo del prodotto, e per la stessa ragione non ha valenza battericida; ne consegue che la conservabilità dei prodotti refrigerati risulta molto limitata nel tempo. Il trattamento della refrigerazione, il più blando tra quelli che utilizzano le basse temperature, risulta quindi poco efficace nel contrastare la crescita dei microorganismi, ed è perciò essenziale evitare la contaminazione dei prodotti alimentare all'inizio della filiera. (Tab. 2.2.1)

Durante queste attività sono state quindi approfondite le fasi necessarie ad assicurare la conservazione delle merci deperibili (Fig. 2.2.1) (produzione, lavorazione, distribuzione, vendita, conservazione) e sono stati individuati i punti di criticità del sistema (fasi di trasbordo, esposizione, acquisto).

Il percorso che unisce la produzione e il consumo dei prodotti alimentari facilmente deperibili, quali carne, pesce e ortofrutticoli, consta di svariati passaggi. Per garantire l'arrivo di questi prodotti al consumatore finale in condizioni qualitative ottimali, è necessario applicare in modo attento e scrupoloso la catena del freddo. Il termine catena del freddo indica "la continuità di mezzi impiegati in sequenza per assicurare la conservazione a bassa temperatura di derrate deperibili dalla fase di produzione al consumo finale" [2]. Essa prevede tutti i passaggi (Fig. 2.2.2) che possono interessare i prodotti che necessitano di una conservazione a bassa temperatura:

- la prima conservazione del prodotto appena raccolto, se si tratta di un vegetale, con l'eventuale abbattimento rapido della sua temperatura (prerrefrigerazione);
- la lavorazione del prodotto sia di origine animale che vegetale in ambiente refrigerato;
- lo stoccaggio in magazzini frigoriferi di conservazione presso il produttore;
- il trasporto dai centri di produzione ai magazzini frigoriferi di deposito;
- lo stoccaggio presso i magazzini frigoriferi di deposito;
- la distribuzione ai centri di distribuzione e vendita;
- la conservazione presso i punti di vendita in appositi banconi e armadi refrigerati;
- il trasporto dai punti di vendita al luogo di consumo;

Tab. 2.2.1

Temperature dei principali trattamenti a freddo
Temperatures of major cold treatments

Trattamento <i>Treatment</i>	Temperatura °C <i>Temperature °C</i>
Conservazione in fresco <i>Cool Storage</i>	< 15
Refrigerazione <i>Refrigeration</i>	< 8
Surgelamento <i>Freezing</i>	- 18

- la conservazione presso il consumatore all'interno di frigoriferi domestici, frigoriferi di centri di ristoro, comunità.

La successione di queste fasi consente di mantenere le derrate deperibili al valore di temperatura adeguato per consentirne la trasformazione, la conservazione e la commercializzazione [3]. La catena del freddo è idealmente un procedimento perfetto per garantire qualità e sicurezza nel trasporto degli alimenti. Nella realtà dei fatti la maggiore difficoltà nella sua applicazione sta nel riuscire ad assicurare il mantenimento della temperatura entro i range prestabiliti. I punti critici di questo processo sono rappresentati da:

- le fasi di trasbordo della merce da un luogo di stoccaggio ad un altro. Richiedono l'impiego di sistemi di trasporto adeguati e in grado di mantenere la temperatura ottimale per ogni derrata. Il trasferimento può essere eseguito senza alcuna sosta oppure mediante fermate intermedie in magazzini, dove il carico iniziale può essere suddiviso in unità più piccole. Maggiore è il numero dei passaggi intermedi che il prodotto deve subire, maggiore sarà il rischio di alterazione termica dello stesso;
- le modalità di vendita ed esposizione dei prodotti presso i dettaglianti. I prodotti freschi e surgelati vengono esposti nei punti vendita mediante appositi espositori che, oltre ad assicurare le condizioni di temperatura idonee, devono svolgere una funzione di attrazione per il cliente. La merce deve essere chiaramente visibile e



Fig. 2.2.1
Fasi di lavorazione delle merci deperibili
Processing steps of perishable goods

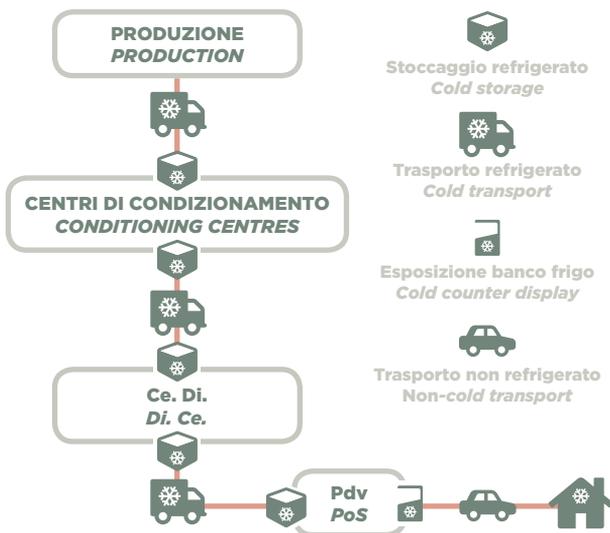


Fig. 2.2.2
Fasi della catena del freddo
Cold chain steps

facile da raggiungere. Questo induce variazioni alla temperatura del prodotto che risultano in contraddizione con i principi di conservazione perché possono causare perdita di qualità e di sicurezza degli alimenti congelati. Paradossalmente il miglior modo per proteggere il prodotto congelato o refrigerato dalle escursioni termiche è quello di conservarlo lontano da sorgenti di calore (aria esterna, sorgenti luminose, ecc.) e quindi lontano dalla portata dei potenziali acquirenti. Oggi alle apparecchiature di esposizione si richiede di conciliare questi due aspetti contrastanti: conservazione ed esposizione;

- il trasporto finale dei prodotti dal negozio a casa. Durante questa fase il prodotto si trova nelle mani del consumatore e viene conservato in frigoriferi domestici che, operando senza alcun tipo di controllo o monitoraggio, costituiscono una maglia potenzialmente debole nella catena del freddo.

Il monitoraggio della temperatura lungo tutta la catena è quindi l'obiettivo principale da perseguire per beneficiare a pieno delle possibilità offerte da questo metodo di distribuzione. Il monitoraggio della temperatura lungo la catena del freddo si basa sull'analisi di informazioni dettagliate sulla storia termica dei prodotti trasportati. Tale monitoraggio comprende sia la fase di misurazione che quella di registrazione dei dati. La temperatura può essere misurata direttamente, attraverso il contatto con l'alimento, o indirettamente misurando la temperatura dell'ambiente.

Le piattaforme logistiche sono state progressivamente organizzate secondo una logica di temperatura. Infatti, le strategie di miglioramento della qualità dei prodotti alimentari si sono sviluppate anche grazie ad una diffusione crescente delle tecnologie del freddo, e perché ciò fosse possibile era necessario che fosse messa a punto una catena integrale del freddo che si estendesse a tutte le fasi che vanno dalla produzione alla vendita al dettaglio.

In Italia, i costi logistici pesano circa un terzo del volume d'affari della filiera ortofrutticola. A incidere fortemente sono i costi legati al trasporto dei prodotti, considerando le grandi distanze che la materia prima compie per raggiungere le sedi di trasformazione e poi di commercializzazione (spesso infatti la materia prima proviene dal Mezzogiorno e viene trasformata in stabilimenti dedicati situati per lo più al Nord Italia). In sostanza, questo dato sottolinea l'importanza della logistica su tutta la filiera ortofrutticola e sulla sua gestione commerciale [4].

La merce a elevata deperibilità è condizionata da una shelf-life assai ridotta e un efficiente controllo della catena del freddo ha degli indubbi ritorni economici e competitivi. Il controllo della temperatura di condizionamento permette, infatti, di contrastare il rischio di deperibilità della merce e la conseguente riduzione del grado di qualità e della perdita di valore. Lo stock di capacità frigorifera disponibile in Italia è del tutto inadeguato alla crescente domanda di questo servizio da parte degli operatori produttivi e commerciali. Una gestione logistica razionale dei prodotti alimentari non può non basarsi su di un'altrettanto efficace gestione della catena del freddo, non solo in

termini di trasporto ma anche di stoccaggio e di gestione di magazzino [5], [6]. Nello specifico è stata poi svolta un'indagine sulla struttura della filiera ortofrutticola in Italia e le diverse logiche di gestione della merce dal produttore al consumatore (tradizionali e moderne).

Come detto i punti critici della catena del freddo sono riconducibili alle fasi di trasbordo, ai collegamenti di luoghi anche molto distanti gli uni dagli altri. La catena infatti è composta da anelli statici (magazzini, celle, banconi, frigoriferi domestici) che devono essere collegati mediante vettori, i quali consentono il trasferimento delle derrate senza che queste subiscano apprezzabili variazioni di temperatura durante il trasporto [7]. Diventa quindi importante analizzare la normativa ATP che regola il mantenimento termico all'interno dei vettori, e le tecnologie utilizzate per la produzione del freddo.

Sperimentazione

Dopo le varie fasi di analisi e ricerca e sulla base degli studi eseguiti su PCM [8] sono state condotte due sperimentazioni finalizzate ad inglobare i PCM all'interno di una struttura in cartone ondulato:

- una prima prova è consistita nella creazione di una pasta a base di amido e PCM, da utilizzare come riempitivo all'interno della struttura ondulata del cartone o da spalmarne esternamente;
- una seconda prova è consistita nell'additivazione dei PCM durante il processo di lavorazione della carta da macero.

Le prove effettuate hanno portato a prediligere la seconda delle ipotesi. In laboratorio è stata quindi sperimentata l'integrazione dei PCM nel cartone durante il processo di produzione dei fogli, questo permetterebbe anche di utilizzare e quindi recuperare gli sfridi di lavorazione del cartone, realizzando un materiale riciclato dall'alto valore aggiunto. La tipologia di PCM idonea all'utilizzo in esame è stata opportunamente selezionata. Sono state infatti sperimentate le tecniche di dispersione dei PCM nella polpa di cellulosa. In particolare sono state eseguite prove di variazione della concentrazione dei PCM. La scelta del quantitativo di PCM da utilizzare è stata determinata dai test termici effettuati sui campioni. Il compromesso migliore si è ottenuto utilizzando il 50% di PCM e il 50% di carta da macero. Il processo messo a punto prevede l'inserimento in un pulper di una data massa di sfridi di cartone e PCM, e di un volume di acqua calcolato in base a questa. La macchina permette di macerare e mescolare le componenti in modo omogeneo senza tagliare le fibre del cartone (Img. 2.2.1).

Una volta pronta la polpa seguono i processi di stesura, sgocciolatura, asciugatura, pressatura per ottenere un foglio dello spessore costante di 3-4 mm (Img. 2.2.2). Il pannello ottenuto viene infine incollato tra un foglio di cartone ondulato e un foglio di carta kraft per costituire una struttura multistrato.

Conclusioni

La realizzazione dei pannelli contenenti PCM sono stati successivamente analizzati e caratterizzati in laboratorio per verificarne le proprietà meccaniche e di isolamento termico. Successivamente si è deciso di svolgere le sperimentazioni sul campo per verificare il funzionamento degli imballaggi prodotti in carta da macero e PCM. Sono stati realizzati prototipi di dimensioni reali di packaging per prodotti di IV gamma (con materiale composito contenente PCM). Tali campioni sono stati testati con la collaborazione dell'azienda San Lidano (sede Bergamo). Una seconda prova sul campo è stata svolta realizzando, con il materiale composito contenete PCM, degli alveoli per pesche, in collaborazione con l'azienda Naturitalia (sede Bologna).



Img. 2.2.1

Il pulper viene utilizzato nella fase di spappolamento del cartone, che unito ad acqua permette di ottenere una polpa umida alla quale è possibile additivare i PCM. La polpa permetterà poi l'ottenimento dei campioni in seguito all'evaporazione dell'acqua in essa contenuta

The pulper is used to reduce board to pulp; mixing with water allows to obtain a humid pulp, which can be supplemented with PCMs. The pulp will then allow to obtain the samples following evaporation of its water contents



Img. 2.2.2

Fasi del processo di produzione effettuato in laboratorio, rispettivamente: Stesura, Sgocciolatura, Asciugatura, Pressatura, Incollaggio

Steps of the lab-based production process: spreading, dripping, drying, pressing, gluing

2.2

MANTELLO:

Temperature-preserving materials and packaging for energy saving in fresh food logistics and transport

Barbara Del Curto

Department of Chemistry, Materials,
and Chemical Engineering "Giulio Natta"
Politecnico di Milano

Introduction and purposes

The project Mantello, funded by the Lombardy Region within the framework of the Operating Programme for Competitiveness 2007-2013 - Intervention line 1.1.1.1 - Action B, saw the company Ghelfi Ondulati S.p.a. as the main player and NanoSurfaces S.r.l. as well as the Department of Chemistry, Materials, and Chemical Engineering "Giulio Natta" of the Politecnico di Milano, as partners. The project provided for introducing phase-change materials in packaging to ensure a stable temperature in the logistic chain of ready fresh produce.

The creation of containers for the logistics and transport of perishable foodstuffs is based on the use of corrugated board: this is an established, low-cost technology that, however, poses a few challenges due to the risk of technological superseding and to competition in a low added value sector. In particular, the use of such containers does not provide any energy-related benefits in terms of efficient logistics and transport of perishable goods.

This limit could be overcome by using shipping containers capable to store energy, produced with phase-change materials (PCMs). A structure that contains phase-change materials can store significant amounts of thermal energy and usually minimize the impact of any broad room temperature fluctuations thanks to the excellent thermal properties of these materials.

PCMs offer undisputed practical advantages, demonstrated in practice with tests and in theory with several studies, but such advantages can only be competitive in logistics and energy saving if materials are selected and used according to sound design principles.

From the technical and scientific viewpoint, in particular, the few examples of application of these materials in the food logistic chain pose a few limits, such as:

- *The selection of appropriate PCMs should satisfy an economic rationale and comply with the desired application (food);*
- *PCMs should be processed into forms that can be embedded in appropriate supporting media or enclosed in structures to be used to produce shipping containers.*

From the design viewpoint, these barriers can be overcome with specific strategies and with an appropriate evaluation of the options available in other sectors. In particular:

- *In the past few years, several organic and inorganic PCMs were launched on the market and recommended in the scientific literature. In some cases, logistics-related applications (North-American market) exist also in "poor" sectors: a thorough product and literature review, capable to drive experimental studies, can provide appropriate information for selection or production, particularly of innovative hybrid organic-inorganic PCMs;*
- *PCMs for specific applications can be used to soak cellulose-based materials (paper, board) or embedded in appropriate structures. These processes can be optimized by means of macro- and micro-encapsulation techniques. Micro-encapsulation, in particular, allows to obtain PCM particles whose size allows to make certain technological limits of PCMs negligible, and to simply and effectively embed them into packaging materials and structures.*

This technological option provides both ener

gy-related and competitive advantages. The main innovation is represented by the application of phase-change materials to improve the energy efficiency and quality of products to the benefit of consumers.

Similar approaches could also allow to create innovative systems for the short-range transport of perishable goods and, particularly, of fresh ready produce, because the proposed technology allows to postpone the energy requirement in time by delaying the moment in which cooling energy is required. This is particularly important for logistics and transport, because it allows to keep such containers at constant temperatures for programmable periods of time, with undisputed qualitative benefits for the product and the end consumer.

The cold chain and the management of the logistic chain

During these activities, the necessary steps to ensure the preservation of perishable goods (Fig. 2.2.1) – production, processing, distribution, sale, storage – were analyzed and the challenges posed by the system (transfer, display, purchase) were identified.

The process from production to consumption of perishable foodstuffs, such as meat, seafood, fruits, and vegetables, includes multiple steps. In order to ensure that end consumers receive these products in optimal qualitative conditions, the cold chain should be implemented with great care. The term cold chain identifies “the continuity of means used in sequence to ensure the low-temperature preservation of perishable goods from production to end consumption [2]. It provides for all the

steps (Fig. 2.2.2) that may involve products requiring low-temperature storage:

- first product storage just after picking (for vegetable products) and potential quick reduction of its temperature (pre-refrigeration);
- processing of the product – both of vegetal and of animal origin – in a cold environment;
- storage in cold warehouses at the producer’s premises;
- transport from the production premises to the cold storage premises;
- storage in cold warehouses;
- distribution to retail and sale centres;
- storage in appropriate cold counters and cabinets in the points of sale;
- transport from the points of sale to the points of consumption;
- storage in a fridge at the consumer’s home, in bars and restaurants, or in communities.

The sequence of these steps allows to keep perishable goods at the appropriate temperature to allow processing, preservation, and sale [3]. The cold chain is ideally a perfect process to ensure the transport of high-quality and safe food. In real life, its main challenge is to ensure that temperature remains within the desired range. The challenges posed by this process include:

- goods transfer between storage locations. This requires the use of appropriate transport systems capable to preserve the optimal temperature for each type of product. Transfer can be performed either without stops or with intermediate stops at warehouses, where the original load can be split up into smaller units. The higher the number of intermediate steps the product undergoes, the greater the

risk of temperature changes thereof;

- product sale and display mode at the retailers' premises. Fresh and frozen products are arranged on appropriate displays in the points of sale. In addition to ensuring appropriate temperature conditions, these should also attract customers. Goods should be clearly visible and within reach. This causes changes in the products' temperature that are in contradiction with storage principles, because they can reduce the quality and safety of frozen food.

Paradoxically, the best way to protect frozen or refrigerated products from sudden temperature changes is to store them far from heat sources (outside air, light sources, etc.) and therefore far from the reach of potential buyers. Today, display facilities are expected to reconcile these two contrasting functions – preservation and display;

- final product transport from the point of sale to the consumer's home. At this stage, the products are in the consumer's hands and are stored in home fridges operating without control or monitoring, thus representing a potentially weak link in the cold chain.

Temperature monitoring along the entire chain is therefore the main goal to pursue to fully leverage on the opportunities offered by this distribution method. Temperature monitoring along the cold chain is based on the analysis of detailed information on the thermal history of the transported products. This monitoring includes both measurement and recording of data. Temperature can be measured directly, through food contact, or indirectly by measuring the room temperature.

Logistic centres were gradually organized according to a temperature-based logic. Strategies for improvement of the quality of food products, in fact, developed also through the growing diffusion of cold technologies. To this end, an integrated cold chain had to be implemented and extended to include all the steps, from production to retail.

Logistic costs account for approximately one-third of the turnover of the fruit and vegetable supply chain in Italy. Product transport costs account for the largest share, in consideration of the long distance that raw materials need to cover to reach the processing and retail facilities (raw materials, in fact, often come from the South and are processed in dedicated plants, mostly located in Northern Italy). This basically stresses the importance of logistics for the entire fruit and vegetable supply chain and for its commercial management [4].

Highly perishable goods suffer from quite a short shelf-life, and effective control of the cold chain provides undisputed economic and competitive advantages. Conditioning temperature monitoring, in fact, allows to counter the risk of product decay and the connected loss of quality and value. The cooling capacity stock available in Italy is utterly inappropriate vs. the growing producer and retailer demand for this service. A rational logistic management of food products necessarily calls for equally effective management of the cold chain, both in terms of transport and of storage and warehouse management [5], [6]. More specifically, a survey was carried out on the structure of the fruit and vegetable supply chain in Italy, as well as on the different goods handling principles from the producer to the consumer (both traditional and modern).

As mentioned, challenges in the cold chain concern transfers and connections among places sometimes very far apart. The chain is, in fact, made up of static links (warehouses, cells, counters, home fridges) that need to be joined together by carriers. These allow to transfer goods without subjecting them to significant temperature changes during transport [7]. This is why it is so important to review the ATP regulation, which governs temperature preservation inside the carriers' vehicles and the refrigerating technologies used.

Trials

Following analysis and research and based on studies carried out on PCMs [8], two trials were performed, aimed at embedding PCMs into a corrugated board structure:

- the first trial consisted in creating a starch and PCM-based paste, to be used as a filler in the fluted structure of board, or to be spread outside;
- the second trial provided for the addition of PCMs during the processing of paper for recycling.

Based on the performed trials, the second option was preferred. PCM integration into board during the sheet production process was then tested in the lab. This would also allow to use, and therefore recover, the board processing scraps and thus obtain a recycled material with a high added value. The PCM type fit for the use under study was duly selected. Techniques for PCM dispersion into the cellulose pulp were, in fact, tested. In particular, PCM concentration change tests were performed. The choice of the PCM amount to be used

was determined by the temperature tests performed on the samples. The best compromise was achieved by using 50% PCM and 50% paper for recycling.

The designed process provides for introducing into a pulper a given mass of board scraps and PCM, as well as a volume of water calculated according thereto. The equipment allows to macerate and mix the components homogeneously without breaking the board's fibres (Img. 2.2.1).

Once ready, the pulp is spread, dripped, dried, and pressed to obtain a sheet with a constant 3-4 mm thickness (Img. 2.2.2). The resulting panel is finally glued between a sheet of corrugated board and a sheet of kraft paper to obtain a multi-layered structure.

Conclusions

The panels containing PCM were then analyzed and characterized in the lab to explore their mechanical and thermal insulation properties. We then decided to perform field trials to analyze the operation of packaging obtained from paper for recycling and PCM. Real-size prototypes of packaging were created for ready fresh produce (with a composite material containing PCM). Such samples were then tested in cooperation with the company San Lidano (based in Bergamo). A second field trial was performed by creating recesses for peaches using the composite material containing PCM, in cooperation with the company Naturitalia (based in Bologna).

Riferimenti Bibliografici /

References

[1] A. Galli Volonterio, Microbiologia degli alimenti, Casa Editrice Ambrosiana, Milano, 2005.

[2] Autori vari, Nuovo Dizionario Internazionale del Freddo, IIR (International Institute of Refrigeration).

[3] G. Panno, La catena del freddo dei prodotti alimentari, Centro Galileo.

[4] E. Maggi, La logistica: aspetti concettuali e normativi, Milano, Cusl, 2002.

[5] L. Lanini, L'ortofrutta italiana e la sfida logistica: limiti ed opportunità, 2003.

[6] Coldiretti, Numeri sull'Ortofrutta: uno studio della Coldiretti sulla consistenza del settore ortofrutticolo in Italia, Europa e nel mondo, 2006

[7] C. Beni, V. Iannicelli, C. Di Dio, Il condizionamento dei prodotti ortofrutticoli, Calderini Ed Agricole, Bologna, 2001.

[8] Melone L, Altomare L, Cigada A, De Nardo L., Phase change material cellulosic composites for the cold storage of perishable products: From material preparation to computational evaluation, Applied Energy, Vol.89, No.1, 339-346, 2012 ELSEVIER

Sitografia /

Website References

www.normattiva.it

www.trasporti.atp.it

www.tecnologiaeambiente.com

2.3 Case Study

Paola Garbagnoli

Massachusetts Institute of Technology

Singapore-MIT Alliance for Research and Technology (SMART)

Barbara Del Curto

Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "Giulio Natta"

Politecnico di Milano

Packaging attivo: sviluppo di vassoi per la IV gamma realizzati con carta da macero e PCM

Paola Garbagnoli è nata a Varese nel 1985. Dopo aver conseguito la Laurea in Disegno Industriale, e la Laurea Magistrale in Design & Engineering, presso il Politecnico di Milano, nel marzo 2014 ottiene il titolo di Dottore di Ricerca in Design, elaborando un progetto incentrato sullo smart food packaging. Durante il dottorato di ricerca lavora inoltre presso il Senseable City Lab (Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA), e il Laboratory for the Modeling of Biological and Socio-technical Systems (Northeastern University, Boston, MA).

Dal 2015 svolge il suo lavoro di ricerca per il Massachusetts Institute of Technology, all'interno del progetto Singapore-MIT Alliance for Research and Technology (SMART) con sede a Singapore, dedicandosi all'Interaction Design e User Experience

Introduzione

Come anticipato in "MANTELLO: Materiali e packaging a MANtenimento TErmico per il risparmio energetico nella LOGistica e nel trasporto di prodotti alimentari freschi" l'obiettivo del progetto era lo sviluppo e la valutazione di un imballaggio attivo innovativo in grado di controllare il surriscaldamento dei prodotti contenuti ad una temperatura specifica. In questo caso studio viene presentato un innovativo packaging, con particolari proprietà di isolamento termico, fattore chiave per garantire la qualità e la sicurezza dei prodotti alimentari. I picchi di temperatura durante la fase di distribuzione hanno a volte la durata fino a ore, sufficiente a causare un deterioramento del prodotto e sono generalmente correlati ad un'esposizione incontrollata temporanea a temperature incompatibili o passaggi in aeree non refrigerate. Come ampiamente riportato in letteratura, per esempio, la temperatura adeguata per la conservazione di molte verdure fresche, come la lattuga, è compresa tra 0 / + 8 °C con 0 / + 4 °C come range ottimale. Temperature più elevate aumentano la velocità di diversi processi degradanti e aumentano anche la presenza di colonie batteriche [1]. Un'ottimizzazione del controllo del calore, durante le fasi di trasporto e di distribuzione, è importante anche in riferimento al risparmio energetico. La fase sperimentale ha visto sia un'attività in laboratorio sia la sperimentazione sul campo in collaborazione con un'azienda alimentare (San Lidano, Società cooperativa Agricola S.r.l.) [2].

Il prodotto selezionato per i test è l'insalata in busta, cioè un prodotto di IV gamma, perché risulta molto sensibile alle variazioni termiche, e perché presenta un ulteriore valore, in termini di costi, rispetto alle verdure fresche non trasformate. L'imballaggio secondario per le insalate di IV gamma è costituito tipicamente in vassoi di cartone ondulato. Il cartone è il materiale più comune utilizzato per imballaggio all'ingrosso (quota 38% nel settore del packaging alimentare, fonte Comieco). I materiali cellulorici presentano buone proprietà di isolamento termico in condizioni statiche (conduttività termica: $\lambda = 0,06 \text{ W/mK}$). Circa il 22% della massa totale dei rifiuti è fatto di materiali a base di cellulosa: il recupero della carta per la produzione di carta riciclata è un processo industriale ben consolidato che porta vantaggi economici e ambientali comprovati. Tuttavia la raccolta e la produzione di carta riciclata è caratterizzata da un eccesso di offerta, che difficilmente può essere assorbita da materiali e prodotti attualmente realizzati (fonte Comieco). L'idea di sviluppare un materiale composito a base di fibra di cellulosa con l'aggiunta di un materiale intelligente per conferire proprietà speciali al composito stesso può essere un approccio per estendere i campi di applicazione. I materiali compositi sono costituiti dalla combinazione di due o più materiali che hanno proprietà diverse come comportamento meccanico, termico o elettrico. I diversi materiali funzionano insieme dando proprietà uniche al composito. I grandi vantaggi ottenibili con l'uso di un materiale composito sono quindi correlati con la capacità di combinare diverse proprietà e ottenerne di uniche che i singoli componenti (materiali) non hanno.

Realizzazione vassoi per prova sul campo

La struttura a sandwich mostrata nel contributo 2.2 è stata scelta e realizzata per conferire al materiale l' idoneità ad essere utilizzato come imballo per il confezionamento, sia in termini di adeguate proprietà meccaniche sia per la possibilità di stare a contatto con i prodotti alimentari.

Utilizzando un plotter da taglio sono stati realizzati vassoi sia standard che con il materiale composito contenente PCM al fine di confrontare i comportamenti termici di entrambi (Img. 2.3.1).



Img. 2.3.1 - Realizzazione di vassoi con plotter da taglio / *Production of trays by means a cutting plotter*

Sono stati realizzati 40 vassoi (Img 2.3.2), della stessa forma e dimensione di quelli già utilizzati per il trasporto di prodotti di IV gamma dall'azienda San Lidano:

- 10 vassoi realizzati con materiale composito (indicati come PCM);



- 10 vassoi realizzati con un fondo in materiale composito (indicati come TOP);



- 20 vassoi realizzati con cartone ondulato (indicati come STANDARD).



Img. 2.3.2 - Tipologie di vassoi realizzati / *Types of trays produced*

Ciascun vassoio è stato etichettato e identificato con un codice (Img 2.3.3). Tutti i vassoi sono stati trasportati presso la sede dell'azienda (BG) per procedere nella prova sul campo (Img 2.3.4).

Sperimentazione

In ogni vassoio è stato effettuato il monitoraggio dell'andamento della temperatura tramite un tracciatore di temperatura: termografo RYAN-SENSITECH modello EZT funzionante fra i -30 °C e +40 °C (Img. 2.3.5, 6, 7).

I tracciatori sono stati inseriti all'interno di tutte le 40 scatole e riempite con due prodotti di IV gamma con diverse destinazioni (Img. 2.3.8, 9, 10):

- Duetto (28 vassoi destinati alla piattaforma di Verona);
- Misticanza (12 vassoi destinati alla piattaforma di Figino Serenza, Como).

A partire dalla fase di confezionamento, quando le buste di insalata sono state poste all'interno dell'imballaggio secondario, sono state monitorate le variazioni di temperatura. Le confezioni riempite con i prodotti, sono state trasportate da camion e consegnate alla piattaforma di distribuzione alimentare dove sono stati poi riorganizzati in differenti pallet e inviati ai diversi supermercati finali. Tutti l'itinerario ha avuto una durata di circa 20 ore. Quando i vassoi sono arrivati al supermercato, le buste di insalata sono state estratte dall'imballo secondario e tutti i registratori di dati di temperatura sono stati fermati.

La figura 2.1.3 raffigura la logistica distributiva della merce oggetto di studio.

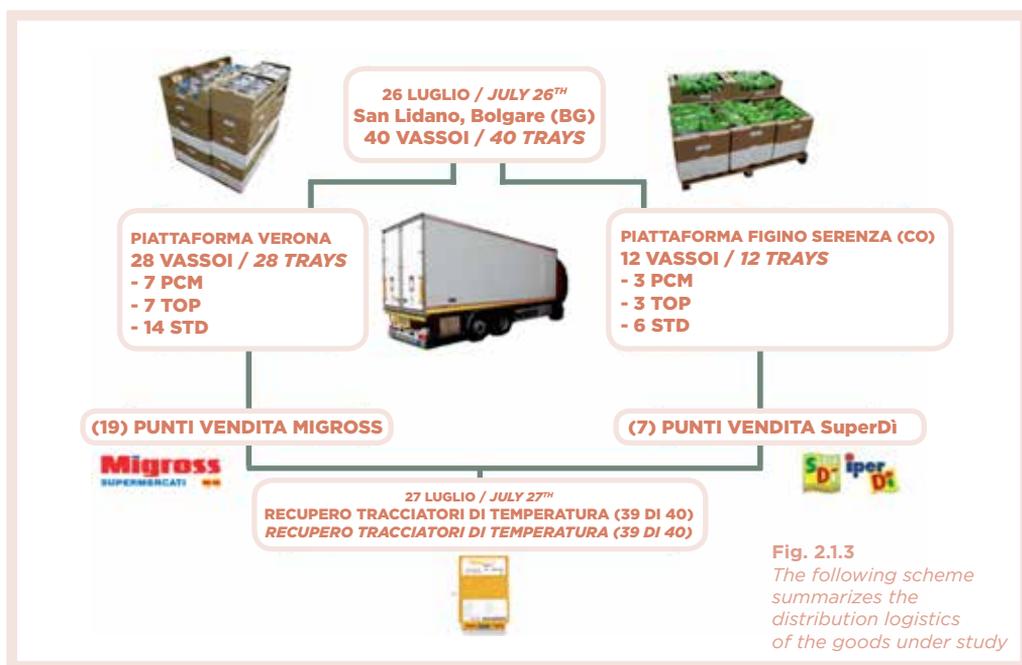


Fig. 2.1.3
The following scheme summarizes the distribution logistics of the goods under study



Img. 2.3.3
Esempio di codice
Example of code



Img. 2.3.4
Vassoi presso la sede
dell'azienda
*Trays at the company's
premises*



Img. 2.3.5, 6, 7
Inserimenti di
termografi e
descrizione della
sperimentazione
*Fitting of
thermographs and
description of the trial*



Img. 2.3.8, 9, 10
Riempimento dei vassoi
Filling of the trays

Risultati

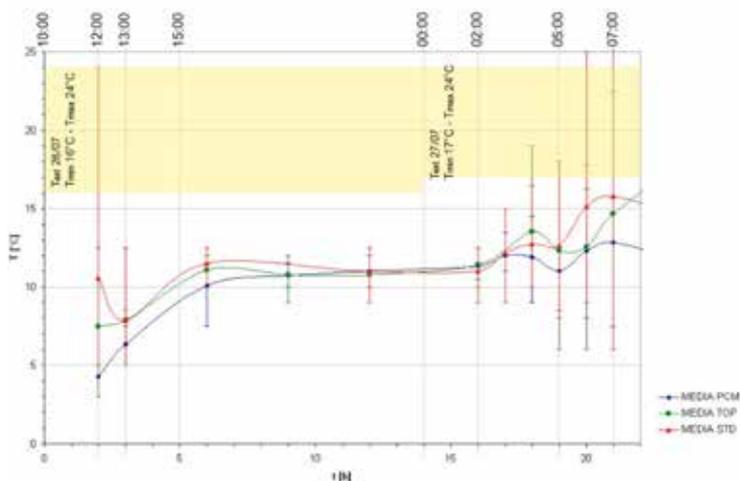
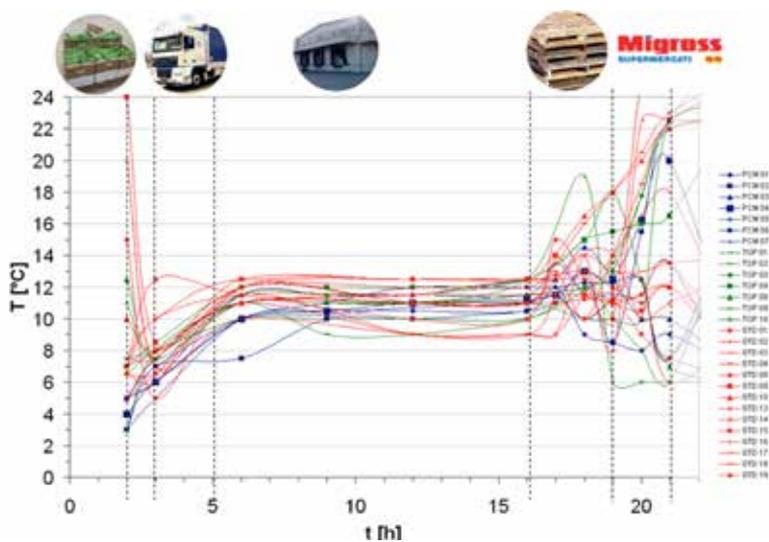
I grafici di monitoraggio delle temperature ottenuti dai termografi hanno permesso di valutare l'efficacia del materiale sviluppato.

Di seguito si riportano, per entrambe i percorsi:

- i grafici di ciascun vassoio (Fig. 2.3.2, Fig. 2.3.4);
- la media per tipologia di vassoio (Fig. 2.3.2, Fig. 2.3.4);
- caso studio di una specifiche destinazione (Fig. 2.3.3, Fig.2.3.5).

Fig. 2.3.2

Prova presso la piattaforma di Verona e distribuzione ai supermercati Migross
Test at the Verona centre and distribution to the Migross supermarkets



Dalla media delle 3 diverse tipologie si evince chiaramente come i vassoi con PCM (linea blu) presentino temperature inferiori.

Fig. 2.3.3

Caso studio presso il punto vendita di TOSCOLANO MADERNO.

All'aumentare di T (oltre i 10°C) i vassoi PCM rallentano il fenomeno da 1 a 2 h

Case study at the point of sale in TOSCOLANO MADERNO.

As T increases (to above 10°C), PCM trays slow down this phenomenon by 1 to 2 hours

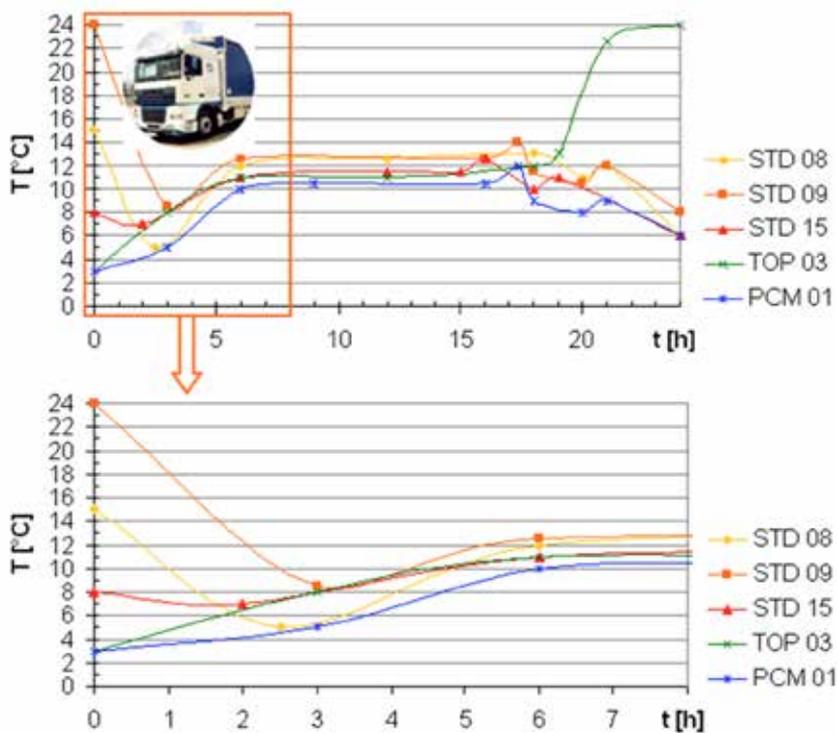


Fig.2.3.4

Prova nella piattaforma di Figino Serenza e distribuzione ai supermercati SuperDi
Trial at the Figino Serenza centre and distribution to the SuperDi supermarkets

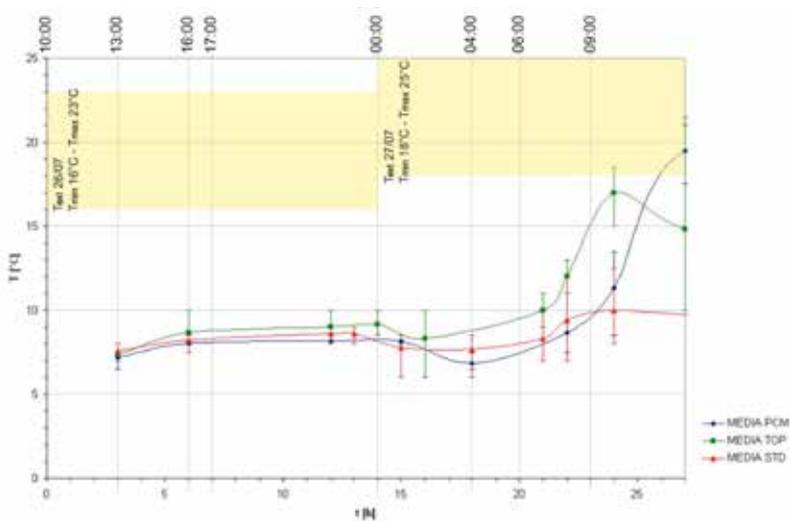
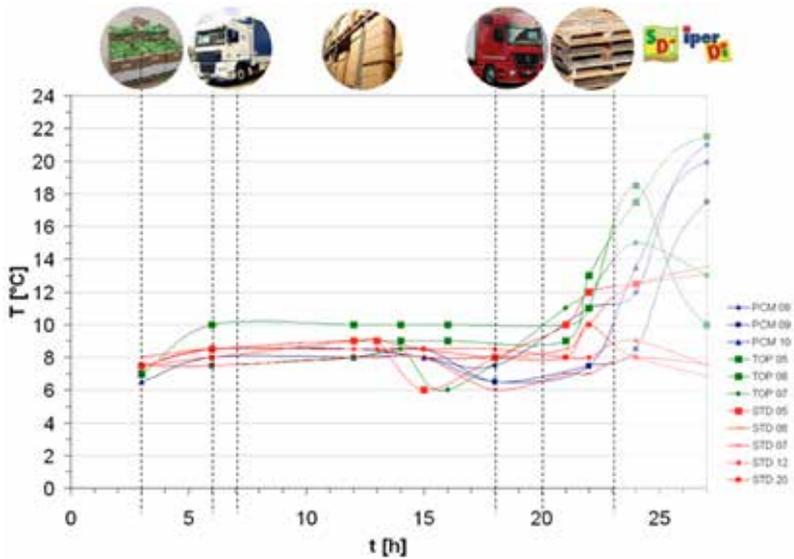


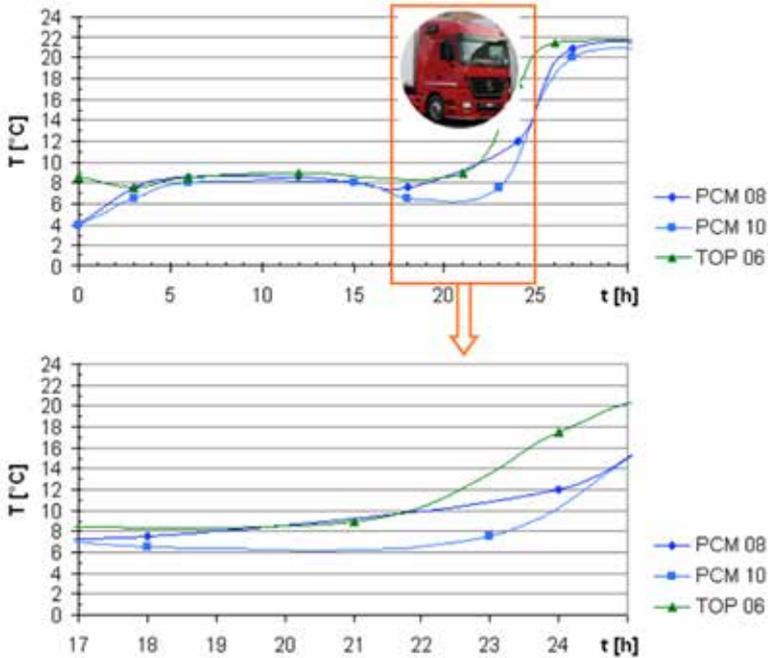
Fig. 2.3.5

Caso studio presso il punto vendita di TREZZANO SUL NAVIGLIO

All'aumentare di T (oltre i 10°C) i vassoi PCM rallentano il fenomeno di 2 h

Case study at the point of sale in TREZZANO SUL NAVIGLIO

As T increases (to above 10°C), the PCM trays slow down the phenomenon by 2 hours



Conclusioni

I risultati ottenuti, come illustrano i precedenti grafici, mostrano che effettivamente non sempre è garantita la conservazione dei prodotti all'interno del range di temperatura idoneo alla loro ottimale conservazione sia durante la fase di trasporto che di stoccaggio. I passaggi che sono risultati più problematici dove si evidenzia chiaramente un aumento della temperatura all'interno dei vassoi risultano le fasi di passaggio/trasporto su camion e può essere dovuto al malfunzionamento del sistema frigorifero del camion, al contatto con prodotti più caldi, o altro ancora. Questa conservazione non corretta provoca però rifiuti alimentari e può anche aumentare in modo significativo la diffusione dei batteri. Risultati interessanti sono stati osservati durante la prima 9 ore: quando ha iniziato ad aumentare la temperatura, a causa delle temperature esterne, e gli imballaggi attivi hanno dimostrato di essere

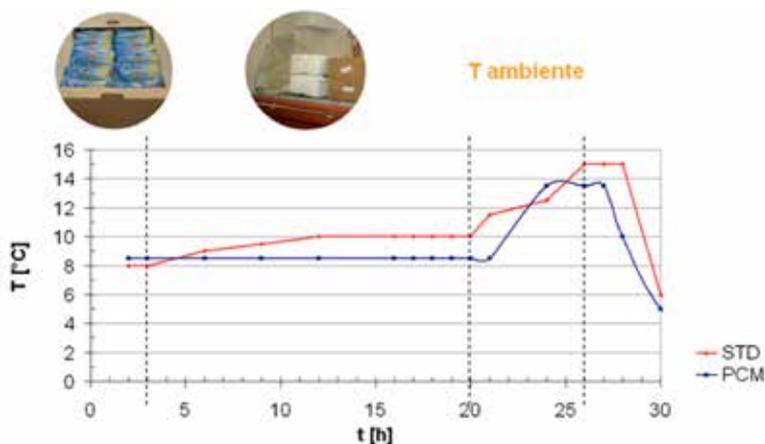
in grado di ritardare l'aumento della temperatura. In particolare l'imballaggio attivo ritarda il raggiungimento del punto critico di + 8 °C, per più di 1 ora. I vassoi funzionalizzati con PCM sono in grado di ritardare il fenomeno di surriscaldamento (oltre i 10 °C) in un intervallo temporale che spazia da 1 a 5 h. La configurazione dei vassoi (PCM con o senza TOP) influenza il mantenimento termico. La registrazione della storia termica dei vassoi, dall'inscatolamento dei prodotti fino alla consegna ai punti vendita, permette di simulare nuove prove in laboratorio e di intervenire per migliorare i risultati ottenuti. Risultati simili possono essere osservati anche alla fine del ciclo termico, dopo 17 ore, ma in quel momento le buste di insalata vengono rimosse dalla confezione al supermercato, ed i risultati sono privi di significato. I risultati delle prove in condizioni reali hanno quindi dimostrato che è possibile utilizzare imballaggi con isolamento termico attivo per migliorare la conservazione degli alimenti.

Prove sperimentali in laboratorio con vassoi

Viene riprodotto in laboratorio il ciclo termico della logistica e del trasporto dei vassoi per ortofrutta di IV gamma. I vassoi sono stati inseriti in un frigorifero (Img. 2.3.11) regolato a 2 °C, dopo 24 ore sono stati estratti e lasciati in una stanza a temperatura ambiente. Con una prima prova le temperature sono state monitorate con un termografo RYAN-SENSITECH (Img. 2.3.12) [3]. Il grafico seguente (Fig. 2.3.6) mostra le temperature rilevate. I vassoi con PCM, all'aumentare della temperatura, mantengono la temperatura inferiore di circa 2 °C rispetto ai vassoi standard e

Fig. 2.3.6

The following diagram shows the recorded temperature. As temperature increases, the PCM-supplemented trays keep temperature at levels about 2°C lower compared to standard trays and reach 10°C about 2 hours later than standard trays

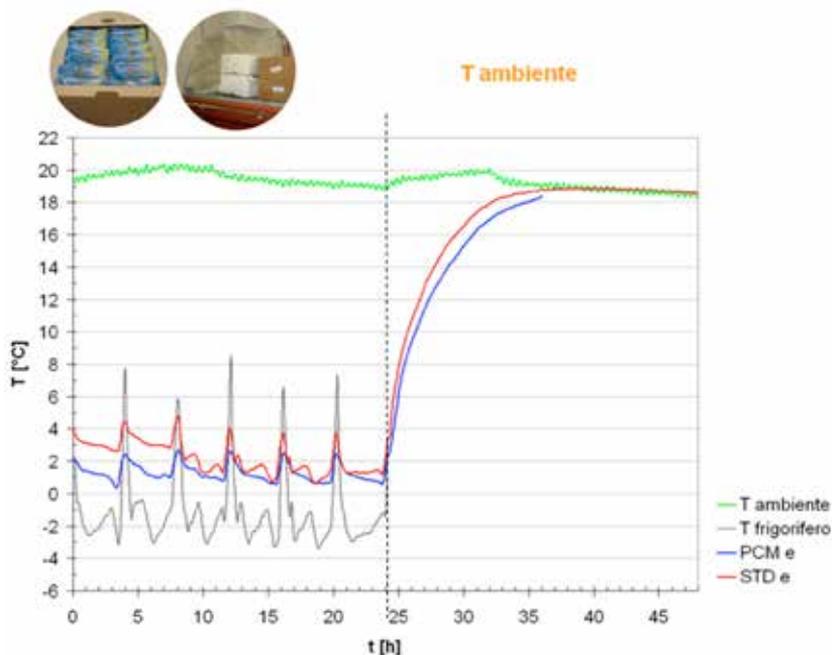


raggiungono i 10 °C dopo circa 2 ore rispetto ai vassoi standard. Con una seconda prova i dati relativi alle variazioni termiche di ciascun vassoio sono stati acquisiti accuratamente utilizzando un sistema di termocoppie (Img. 2.3.13) (National Instrument system acquisition NI cDAQ 9172). Sono state registrate le variazioni termiche all'interno di ciascun vassoio oltre alla temperatura effettiva interna del frigorifero e alla temperatura ambiente della stanza.

Il grafico seguente (Fig. 2.3.7) mostra le temperature rilevate. I valori registrati dalle termocoppie posizionate in ogni vassoio mostrano che i vassoi contenenti PCM sono in grado di ritardare l'aumento di temperatura (oltre i 10 °C) di circa 1 ora rispetto ai vassoi standard (STD). È molto interessante notare, dalla curva che riporta la temperatura interna del frigorifero, come anche all'interno di quest'ultimo la temperatura non si mantenga costante ma sia soggetta ad una oscillazione considerevole a causa del duty cycle (ciclo di lavoro) della macchina. I vassoi funzionali rispetto agli imballaggi standard sono stati in grado di modulare questi picchi di aumento della temperatura e mantenerla a valori inferiori.

Fig. 2.3.7

The following diagram shows the recorded temperatures. The values recorded by the thermocouples fitted into each tray show that the PCM-supplemented trays can delay temperature increases (to above 10°C) by approximately 1 hour compared to standard trays (STD)



Conclusioni

L'acquisizione dei dati tramite termocoppie, sistema più accurato dei termografi, ha permesso di verificare l'attendibilità dei risultati registrati tramite termografo.

La prima considerazione che si può fare è che la temperatura all'interno del frigorifero, fissato a + 3 °C, non è costante, ma è soggetta ad una oscillazione considerevole a causa del duty cycle della macchina. Il motivo è legato al ciclo operativo della macchina. Un ciclo di lavoro è la percentuale di tempo che un'entità passa in uno stato attivo rispetto ad una frazione del tempo totale considerato. I motori elettrici, come quello del frigorifero, tipicamente utilizzano meno di un ciclo di lavoro del 100%. Ad esempio, se un motore funziona per uno di 100 secondi, o 1/100 del tempo, quindi, il suo ciclo di lavoro è 1/100 o 1 per cento. La migliore stima del ciclo di lavoro per tutti frigoriferi funzionanti sembra essere il 50%.

Il ciclo di lavoro riguarda le condizioni di temperatura nel frigorifero, e di conseguenza, la manutenzione dei prodotti al suo interno. Come mostrato dal diagramma (Fig. 2.3.7), il picco raggiunge + 9 °C nonché -3 °C ogni poche ore. Questa tipologia di profilo termico accelera la degradazione del cibo fresco e lascia capire che anche durante la conservazione in frigorifero, molti fattori possono influenzare la qualità della conservazione degli alimenti. Osservando il diagramma, è possibile notare un doppio ruolo per gli imballaggi attivi. Il primo avviene quando i prodotti vengono conservati in frigorifero: qui gli imballaggi attivi sono in grado di modulare meglio questi picchi di aumento della temperatura e mantenerla a valori inferiori di circa 2 °C rispetto ad un imballaggio standard.

Questo fatto potrebbe avere implicazioni anche in termini del risparmio energetico; infatti gli impianti frigoriferi rappresentano la prima fonte di consumo di energia in un supermercato (30% del totale dell'energia impiegata, Commissione Europea Direzione generale dell'Energia e dei Trasporti).

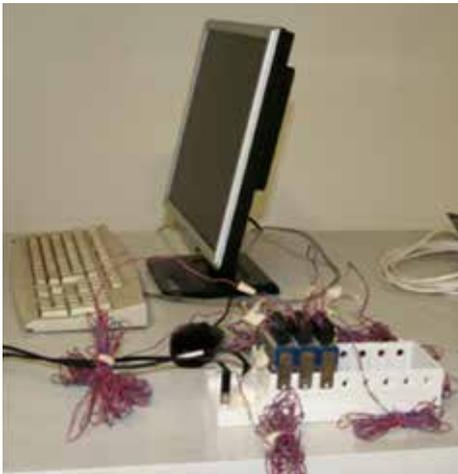
Utilizzando un imballaggio con isolamento termico attivo è possibile supporre una riduzione dell'uso di impianti frigoriferi, mantenendo la stessa qualità di conservazione. L'altro importante risultato chiaramente mostrato dal diagramma è la conferma dei risultati ottenuti durante i test in reali condizioni. Dopo 24 ore, quando tutti gli imballaggi sono stati tirati fuori dal frigorifero a temperatura ambiente, l'imballaggio attivo hanno dimostrato di essere in grado di ritardare l'aumento della temperatura, oltre + 10 °C , di almeno 1 ora [4],[5].



Img. 2.3.11 - Frigorifero / Refrigerator



Img. 2.3.12 - Termografo / Thermograph



Img. 2.3.13 - Sistema di termocoppie / Thermocouple system

2.3

Case study

Active packaging: Development of trays for ready-to-eat products made of paper for recycling and PCM

Paola Garbagnoli

Massachusetts Institute of Technology
Singapore-MIT Alliance for Research and
Technology (SMART)

Barbara Del Curto

**Department of Chemistry, Materials,
and Chemical Engineering “Giulio Natta”**
Politecnico di Milano

Paola Garbagnoli was born in 1985 in Varese. In March 2014, after graduating in Industrial Design and obtaining a Master's Degree in Design & Engineering at the Politecnico di Milano, she earned a PhD in Design with a project focused on smart food packaging. During her PhD she also worked at the Senseable City Lab (Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA) and at the Laboratory for the Modeling of Biological and Socio-Technical Systems (Northeastern University, Boston, MA). Since 2015 she has been a researcher at the Massachusetts Institute of Technology, within the framework of the Singapore-MIT Alliance for Research and Technology (SMART) project based in Singapore, with a focus on Interaction Design and the User Experience

Introduction

As mentioned in “MANTELLO: Temperature-preserving materials and packaging for energy saving in fresh food logistics and transport,” the project was aimed at developing and evaluating an innovative active packaging option capable to limit overheating of the products within, stored at a specified temperature. This case study introduces an innovative packaging option with special thermal insulation properties, which are key to ensure the quality and safety of food products. Temperature peaks in the distribution chain, usually connected with temporary uncontrolled exposure to incompatible temperatures or with transit in non-refrigerated areas, sometimes last up to a few hours, and this is enough to cause product decay. As broadly reported in the literature, for example, the appropriate temperature for storage of most fresh vegetables, including lettuce, ranges from 0 to + 8 °C, with 0 to + 4 °C being the optimal range. Higher temperatures speed up a variety of degeneration processes, while increasing the development of bacterial colonies [1]. Optimized temperature control upon transportation and distribution is also important in view of energy saving.

The trial phase, developed in cooperation with a food company (San Lidano, Società cooperativa Agricola S.r.l.), involved lab-based activities and field testing [2]. Salad in bags, i.e. a ready-to-eat fresh product, was selected for the tests for being sensitive to temperature fluctuations and for offering an added value, in terms of costs, compared to non-processed fresh vegetables. Secondary packaging for ready-to-eat salad mostly includes corrugated board boxes.

Board is the most common material used for wholesale packaging (accounting for 38% in the food packaging sector, source: Comieco). Cellulose-based materials offer good thermal insulation properties in static conditions (thermal conductivity: $\lambda = 0.06 \text{ W/mK}$). About 22% of the total mass of waste is made up of cellulose-based materials: paper recovery for the production of recycled paper is a consolidated industrial process that offers well-known economic and environmental benefits. However, recycled paper collection and production are characterized by an excess supply that can hardly be absorbed by current material and product manufacturing (source: Comieco). The idea to develop a composite cellulose-based material supplemented with a smart material to improve its properties can be an option to expand the fields of application. Composites result from a combination of two or more materials with different mechanical, thermal, or electric properties. The individual combined materials work together to provide unique properties to the composite. The main benefits that can be achieved through the use of a composite material are therefore connected with the ability to combine different properties and obtain unique ones, which the individual components (materials) lack.

Production of trays for field tests

The sandwich structure shown in paper 2.2 was selected and produced to ensure that the material is fit for use as packaging, which means in terms of mechanical properties and with respect to contact with food products. Standard and PCM-supplemented composite trays were produced by means of a cutting

plotter in order to compare the thermal behaviour of both (Img. 2.3.1). Forty trays were produced (Img. 2.3.2) of the same shape and size as those used by the company San Lidano to transport ready-to-eat produce:

- 10 trays were made of a composite material (identified as PCM);
- 10 trays were made with a composite bottom (identified as TOP);
- 20 trays were made of corrugated board (identified as STANDARD).

Each tray was labelled and identified with a code (Img. 2.3.3). All the trays were carried to the premises of the company (Bergamo) to perform field tests (Img. 2.3.4).

Trial

For each tray, the temperature curve was monitored by means of a temperature tracking device - a RYAN-SENSITECH thermograph model EZT with working temperatures from -30 °C to +40 °C (Img. 2.3.5, 6, 7).

The tracking devices were fitted inside the 40 boxes and filled with two ready-to-eat products with different destinations (Img. 2.3.8, 9, 10):

- Duetto (28 trays bound towards the Verona distribution centre)
- Misticanza (12 trays bound towards the Figino Serenza (Como) distribution centre)

Temperature changes were monitored starting from the packaging phase, when the salad bags were arranged inside the secondary packaging.

The packs filled with the product were transported by truck and delivered to the food distribution centre, where they were later rearranged on pallets and finally shipped to

the supermarkets. The whole process lasted about 20 hours. When the trays reached the supermarket, the salad bags were removed from the secondary packaging and all the temperature tracking devices were stopped (Fig. 2.3.1).

Results

The temperature monitoring diagrams obtained from the thermographs allowed to evaluate the efficacy of the developed material. The following information is provided for both processes:

- the diagrams of each tray (Fig. 2.3.2, Fig. 2.3.4);
- the average value per type of tray (Fig. 2.3.2, Fig. 2.3.4);
- a case study of a specific destination (Fig. 2.3.3, Fig. 2.3.5).

Conclusions

The results summarized in the above diagrams clearly show that actually product preservation is not always ensured within the temperature range that is most appropriate for optimal preservation, both upon transportation and during storage.

The most difficult steps, which clearly point out to a temperature increase inside the trays, include transit/transportation by truck. This may be a result of malfunctioning of the truck's cooling system, of contact with warmer products, or of other factors. However, such inappropriate preservation produces food waste and may significantly enhance bacterial dissemination.

Interesting results were observed during the

first 9 hours, when temperature started to increase, affected by the outside temperature, and active packaging demonstrated its ability to delay such increase. In particular, active packaging delays the attainment of the critical point of +8 °C by more than 1 hour.

PCM-supplemented trays can delay overheating (to above 10 °C) by 1 to 5 hours.

Tray configuration (PCM with or without TOP) influences temperature stability.

Recording the thermal history of the trays – from product packing to delivery to the points of sale – allows to simulate new lab tests and work in view of improving the achieved results.

Similar results can also be observed at the end of the thermal cycle, after 17 hours, but then the salad bags are removed from the packaging at the supermarket, and results are meaningless.

The results of tests in real-life conditions demonstrated that active thermal-insulation packaging can be used to improve food preservation.

Lab-based tests with trays

The thermal cycle of ready-to-eat product tray logistics and transportation was reproduced in a lab. The trays were placed in a refrigerator (Img. 2.3.12) set to 2 °C, removed after 24 hours, and left in a room at ambient temperature. In the first trial, temperatures were monitored by means of a RYAN-SENSE-ITECH thermograph (Img. 2.3.12) [3]

As temperature increases (Fig. 2.3.7), the PCM-supplemented trays keep temperature at levels about 2 °C lower compared to standard trays and reach 10°C about 2 hours later than standard trays. In a second

trial, data on temperature changes in each tray was carefully collected by means of a thermocouple system (Img. 2.3.13) (National Instrument system acquisition NI cDAQ 9172). Temperature changes inside (Fig. 2.3.7) each tray were recorded, alongside the actual inside temperature of the refrigerator and the ambient temperature in the room. The values recorded by the thermocouples fitted into each tray show that the PCM-supplemented trays can delay temperature increases (to above 10 °C) by approximately 1 hour compared to standard trays (STD).

Interestingly, the curve of the refrigerator's internal temperature shows that even inside the refrigerator temperature is not constant, but rather subject to significant fluctuations caused by the equipment's duty cycle. Compared to standard packaging, active trays were able to modulate these peaks and keep temperature at lower values. The results of lab trials show, respectively, the average temperature cycles recorded inside the refrigerator for standard packaging and for active packaging.

Conclusions

Data acquisition by means of thermocouples, more accurate than thermographs, allowed to ascertain the reliability of results obtained via thermograph.

It should first be noted that temperature inside the refrigerator, set to +3 °C, is not constant, but rather subject to significant fluctuations caused by the equipment's duty cycle. A duty cycle is the rate of time an entity spends in the active status vs a fraction of the total time considered. Electric engines, like the refrigerator's, typically use less than

a 100% duty cycle. For example, if an engine operates for one out of 100 seconds, or 1/100 of the time, its duty cycle is 1/100 or 1 per-cent. The best estimate of the duty cycle for all working refrigerators seems to be 50%.

The duty cycle concerns the temperature in the refrigerator and, therefore, the preservation of the products stored inside. As shown in the diagram (Fig. 2.3.7), the peak is +9 °C, as well as -3 °C, every few hours. This kind of thermal profile speeds up the decay of fresh food and shows that multiple factors can influence preservation, even when food products are stored in a refrigerator.

The diagram highlights a dual role of active packaging. The first role is performed when the products are stored in a refrigerator: here active packaging can better modulate these temperature peaks and keep it at values about 2 °C lower than standard packaging.

This could also have implications for energy saving; in fact, cooling plants are the primary source of energy consumption in supermarkets (30% of total energy consumption, European Commission, Directorate General for Energy and Transport).

When packaging with active thermal insulation properties is adopted, a reduction of the use of cooling systems can be expected, while ensuring the same preservation conditions.

Another important result clearly highlighted in the diagram confirms the findings of real-life tests. After 24 hours, when all the packaging is removed from the refrigerator and brought to ambient temperature, active packaging demonstrated its ability to delay temperature increases to above +10 °C by at least 1 hour [4],[5].

Riferimenti Bibliografici / References

[1] Melone L., Altomare L., Cigada A., De Nardo L., 2012. Phase change material cellulosic composite for the cold storage of perishable products: From material preparation to computational evaluation. Applied Energy 89, 339-346.

[2] www.sanlidano.it

[3] www.sensitech.com

[4] Garbagnoli P., Altomare L., Del Curto B., Cigada A., De Nardo L., 2012. Innovative composite material for smart packaging for the cold storage of perishable products, Agrindustrial Design Symposium 2012: Conference Proceedings.

[5] Garbagnoli P., Altomare L., Del Curto B., De Nardo L., Cigada A., 2013. Development of Innovative Packaging Characterized by Active Thermal Insulation Properties. Nanotech 2013: Technical Proceedings of the 2013 Nsti Nanotechnology Conference and Expo.

2.4 Case Study

Paola Garbagnoli

Massachusetts Institute of Technology

Singapore-MIT Alliance for Research and Technology (SMART)

Barbara Del Curto

Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica “Giulio Natta”

Politecnico di Milano

**Packaging Attivo:
sviluppo di vassoi
ad alveolo per prodotti
freschi realizzati con
carta da macero e PCM**

Introduzione

Con il materiale composito sviluppato nel progetto “Mantello: Materiali e packaging a MANtenimento TErmico per il risparmio energetico nella LOGistica e nel trasporto di prodotti alimentari freschi”, costituito da 50% di carta da macero e 50% PCM (Phase Change Materials), è stata realizzata una campionatura di vassoi ad alveolo per monitorare il funzionamento dell’imballo innovativo anche per ortofrutta fresca. Gli alveoli ottenuti sono stati rivestiti con strisce di carta KRAFT vergine opportunamente tagliate e sagomate all’interno dei fori per poter stare direttamente a contatto con gli alimenti (Img. 2.4.1).

Prova sul campo per prodotti ortofrutticoli freschi

La prova sul campo è stata possibile grazie alla collaborazione con Naturitalia, presso l’azienda “La buona frutta” a Voltana (RA).

Si è scelto di utilizzare 10 alveoli realizzati in materiale composito e 8 alveoli standard in materiale plastico. Sono stati attivati i 18 tracciatori termografo di temperatura (RYAN-SENSITECH modello EZT funzionante fra i -30 °C e +40 °C) inseriti in vassoi con alveoli standard in plastica e in vassoi con alveoli in materiale composito. I vassoi sono stati successivamente riempiti con pesche (Img. 2.4.2).

I vassoi sono stati posizionati nella parte superiore di una pedana (Img. 2.4.3).

La pedana è stata impacchettata e inserita nella cella frigorifera a 0 °C. Il giorno successivo è stata caricata su un camion refrigerato con destinazione Russia (Img. 2.4.4).

Risultati

Il camion ha viaggiato per circa 12 giorni e successivamente i tracciatori di temperatura recuperati sono stati analizzati con i seguenti risultati: nella Fig. 2.4.1 in rosso è rappresentato l’andamento medio delle temperature nei vassoi con alveoli in carta e PCM. In blu è rappresentato l’andamento medio delle temperature nei vassoi con alveoli standard in polipropilene. Gli alveoli con PCM (in rosso) sono in grado di attenuare gli sbalzi di temperatura che il prodotto subisce occasionalmente durante la fase di trasporto.



Img. 2.4.1
 Realizzazione dei
 vassoi ad alveolo con
 il materiale composito
 sviluppato

*Production of cupped
 trays using the
 developed composite
 material*



Img. 2.4.2
 Riempimento dei
 vassoi con le pesche
 Tray filling with
 peaches



Img. 2.4.3
 Caricamento pedana
 Platform loading

Stoccaggio merce
Goods storage

Trasporto in camion Italia - Russia
Truck transport from Italy to Russia

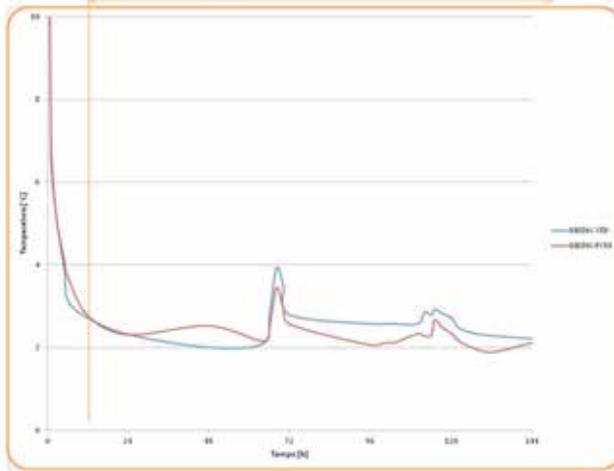


Fig. 2.4.1
Andamento delle temperature per alveoli standard e per alveoli in materiale composito

Temperature trend for standard cups and for composite cups

Prove sperimentali in laboratorio con alveoli

150

È stato riprodotto in laboratorio il ciclo termico della logistica e del trasporto di due vassoi per le pesche (Img. 2.4.5). I vassoi sono stati stoccati in frigorifero a 3 °C per 23 ore e poi estratti a temperatura ambiente. Si utilizza un sistema di acquisizione dei dati tramite termocoppie (National Instrument system acquisition NI cDAQ 9172) (Img. 2.4.6).

Confezionamento pallet
Pallet packaging



Cella frigorifera a 0°
Refrigerating room at 0°C



Camion Refrigerato
Refrigerating truck



Img. 2.4.4

Confezionamento pallet, stazionamento in cella frigorifera e caricamento sopra camion refrigerato
Pallet packaging, storage in the refrigerating room, and loading onto a refrigerating truck



Img. 2.4.5

Vassoio con 28 pesche e alveolo in materiale composito (cellulosa + PCM)
Tray with 28 peaches and composite cups (cellulose + PCM)



Vassoio con 28 pesche e alveolo in polpa di cartone standard
Tray with 28 peaches and standard board pulp cups



Img. 2.4.6

Posizionamento in frigorifero dei 2 vassoi
Tray storage in the refrigerator



Risultati

Sono state registrate le variazioni termiche all'interno di ciascun vassoio oltre alla temperatura effettiva interna del frigorifero e alla temperatura ambiente della stanza (Fig. 2.4.2 e Fig. 2.4.3).

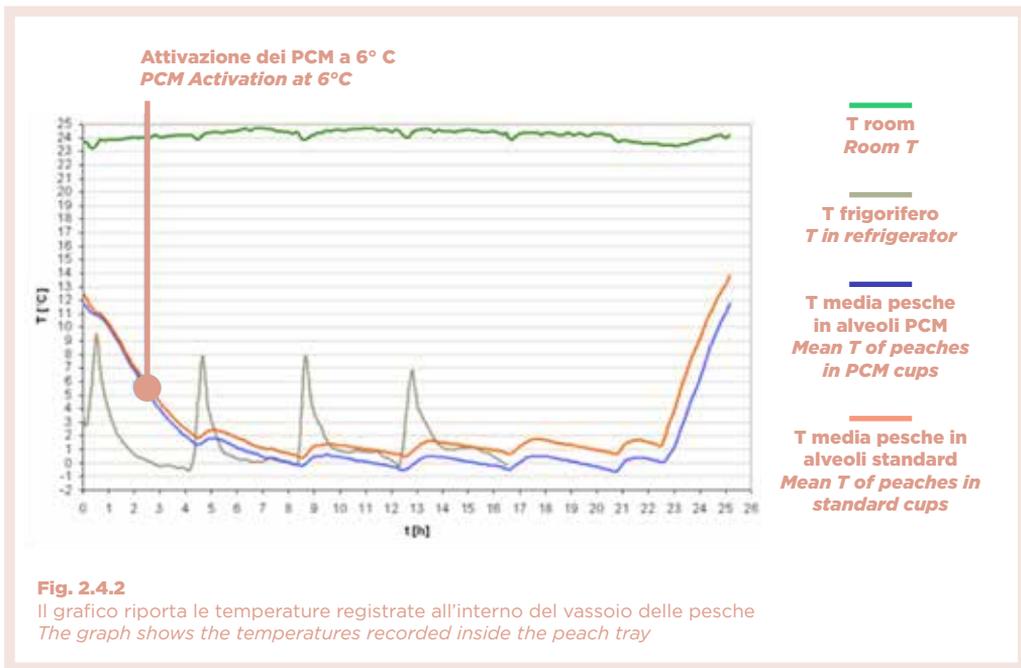


Fig. 2.4.2

Il grafico riporta le temperature registrate all'interno del vassoio delle pesche
The graph shows the temperatures recorded inside the peach tray

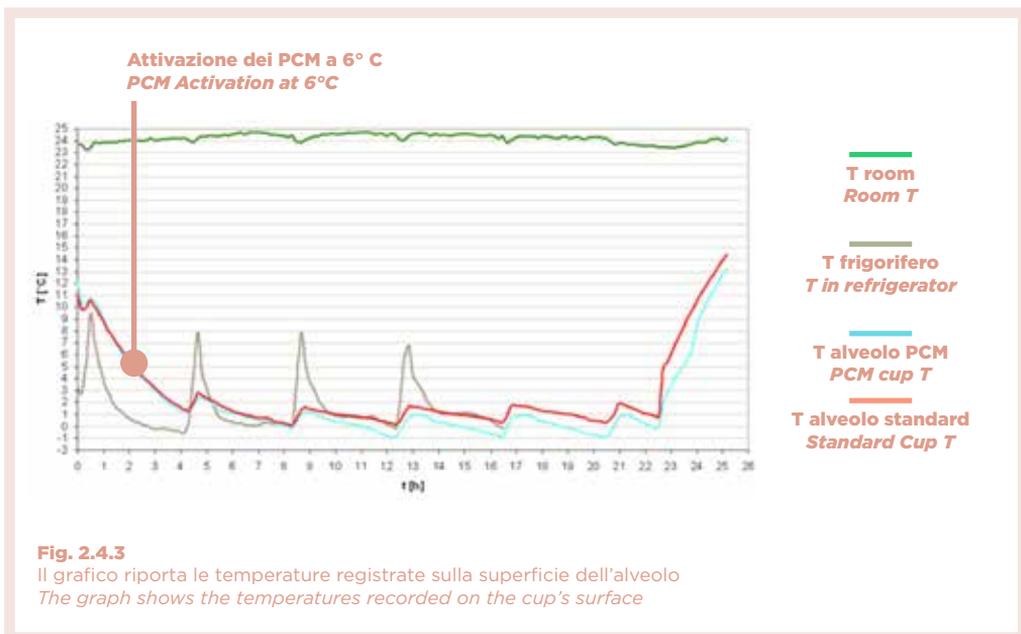


Fig. 2.4.3

Il grafico riporta le temperature registrate sulla superficie dell'alveolo
The graph shows the temperatures recorded on the cup's surface

Il vassoio con alveolo in PCM, all'aumentare della temperatura, mantiene la temperatura inferiore di circa 2 °C rispetto ai vassoi standard.

È molto interessante notare, dalla curva che riporta la temperatura interna del frigorifero, come all'interno di questo la temperatura non si mantenga costante ma sia soggetta ad una oscillazione considerevole a causa del duty cycle (ciclo di lavoro) della macchina. I vassoi funzionali rispetto agli imballaggi standard sono stati in grado di modulare questi picchi di aumento della temperatura e mantenerla a valori inferiori.

Conclusioni

L'utilizzo delle termocoppie ha mostrato, come nel precedente caso studio "Packaging attivo: Sviluppo di vassoi per la IV gamma realizzati con carta da macero e PCM", che la temperatura all'interno del frigorifero, fissato a + 3 °C, non è costante, ma è soggetta ad una oscillazione considerevole a causa del duty cycle della macchina. L'altro importante risultato, chiaramente mostrato dal diagramma, è la conferma dei risultati ottenuti durante i test in reali condizioni confermando che l'utilizzo del materiale composito sviluppato permette, in presenza di un aumento della temperatura, di mantenere la temperatura inferiore di circa 2 °C rispetto ai vassoi standard.

Per maggiori approfondimenti sul duty cycle si vedano le conclusioni del caso studio "Packaging attivo: Sviluppo di vassoi per la IV gamma realizzati con carta da macero e PCM".

2.4

Case study

Active packaging: development of trays for fresh products made of paper for recycling and PCM

Paola Garbagnoli

Massachusetts Institute of Technology
Singapore-MIT Alliance for Research and
Technology (SMART)

Barbara Del Curto

**Department of Chemistry, Materials,
and Chemical Engineering “Giulio Natta”**
Politecnico di Milano

Introduction

A number of cupped tray samples were produced using the composite material developed in the project “Mantello: Temperature-preserving materials and packaging for energy saving in fresh food logistics and transport”, made of 50% paper for recycling and 50% PCM – Phase Change Materials, in order to monitor the operation of the innovative packaging used for fresh fruits and vegetables. The cups thus obtained were coated with strips of virgin KRAFT paper, appropriately cut and shaped inside the hollows to ensure direct contact with food (Img. 2.4.1).

Field trial with fresh fruits and vegetables

The field trial was carried out in cooperation with Naturitalia at the company “La buona frutta” in Voltana (RA). We decided to use 10 cups made of composite material and 8 standard plastic cups. The 18 temperature thermograph trackers (RYAN-SENSITECH model EZT operating between -30 °C and +40 °C) were activated inside the trays with standard plastic cups and in trays with composite cups. The trays were then filled with peaches (Img. 2.4.2) and arranged on the top of a platform (Img. 2.4.3). The platform was packaged and placed inside a refrigerating room at a temperature of 0 °C.

On the following day the platform was loaded onto a refrigerating truck travelling to Russia (Img. 2.4.4).

Results

The truck travelled for about 12 days and the temperature trackers were then collected and analyzed. The following results were obtained: Fig. 2.4.1 shows the mean temperature trend – in red – in the trays with paper and PCM cups. The mean temperature trend in the trays with standard polypropylene cups is shown in blue. The cups with PCM (in red) can mitigate the temperature fluctuations occasionally affecting fresh produce during transport.

Lab trials with cups

The thermal cycle of the logistics and transport of two peach trays was reproduced in a lab (Img. 2.4.5). The trays were stored in a refrigerator at 3 °C for 23 hours, then brought to room temperature. A data acquisition system based on thermocouples (National Instrument system acquisition NI cDAQ 9172) was used (Img. 2.4.6).

Results

Temperature changes inside each tray, as well as the actual inner temperature of the refrigerator and the room temperature, were recorded (Fig. 2.4.2 and Fig. 2.4.3).

As temperature increases, the PCM-cupped tray keeps temperature approximately 2 °C below the level of standard trays.

Interestingly, the curve of the refrigerator's inner temperature shows that this does not remain constant, but is subject to significant fluctuations due to the duty cycle of the appliance. Functional trays, compared to standard packaging, were able to modulate these temperature peaks and to keep temperature at lower levels.

Conclusions

Similar to the previous case study “Active packaging: Development of trays for ready-to-eat produce made of paper for recycling and PCM”, the use of thermocouples showed that temperature inside the refrigerator, set to +3 °C, is not constant, but rather subject to significant fluctuations due to the duty cycle of the appliance. Another important result, clearly shown in the graph, confirms the results achieved in real-life tests, thus showing that the use of the developed composite material allows to keep temperature about 2 °C below the level of standard trays as temperature increases.

For more details on the duty cycle, please refer to the conclusions of the case study “Active packaging: Development of trays for ready-to-eat produce made of paper for recycling and PCM”

PCM e polpa di cellulosa per l'isolamento termico in edilizia

MariaPia Pedeferra

Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "Giulio Natta"
Politecnico di Milano

Il progetto NATURALMENTE finanziato dalla Regione Lombardia è stato finalizzato all'ottenimento di prodotti innovativi per l'edilizia sostenibile caratterizzati da una migliorata efficienza termica valorizzando al contempo una materia prima seconda (la fibra di carta riciclata). Obiettivo del progetto è stato sviluppare un pannello innovativo nel quale la parte isolante, utilizzata dalla società PIZ, fosse non più costituito né da uno strato isolante polimerico né dalla ancor più costosa perlite, ma da un pannello sviluppato ad hoc a base di carta riciclata e/o derivati, addizionati con materiali a cambiamento di fase (PCM, Phase Change Materials), materiali questi ultimi che consentono di modulare l'assorbimento di calore - condizione particolarmente gravosa nella stagione estiva - consentendo un risparmio energetico. In termini ambientali, il progetto NATURALMENTE ha avuto come scopo il miglioramento dell'isolamento termico degli edifici al fine di garantire abitazioni eco-efficienti. Abitazioni, dove all'incremento del confort e del valore economico e competitivo è associato anche un ridotto impatto ambientale.

Nello specifico l'obiettivo è stato quello di ridurre gli impatti ambientali associati all'attuale rivestimento di facciata realizzato con perlite espansa di provenienza estera. I benefici ambientali sono stati quantificati attraverso la metodologia di Life Cycle Assessment (LCA) con applicazione di indicatori di valutazione consolidati.

Le attività in cui si è articolata la ricerca hanno visto un primo studio e analisi dei pannelli per edilizia e della carta e cartone da macero. Sono state analizzate e approfondite le proprietà dei materiali utilizzati nei pannelli di rivestimento di facciate di edifici esistenti sul mercato e le normative di riferimento a livello nazionale ed europeo, individuando le prove necessarie per caratterizzare i pannelli di rivestimento e determinando i punti di forza e di debolezza dei prodotti esistenti permettendo così di individuare gli ambiti d'intervento progettuale per la realizzazione di nuovi pannelli con il nuovo materiale. È stato inoltre analizzato il mercato del macero e gli attuali utilizzi della carta da macero, per meglio comprendere quali fossero i test e i requisiti a cui i materiali debbano rispondere a livello nazionale ed europeo e quale fosse il mercato di riferimento per le materie prime alternative. Sono stati successivamente sviluppati e ottimizzati materiali, in termini composizionali e di struttura, da utilizzarsi come alternativa a quanto attualmente in uso come strato interno isolante (materiale polimerico espanso o perlite).

Sono state considerate differenti opzioni sia in termini di composizione che di modalità realizzative. Delle differenti tipologie di pannello realizzate sono state caratterizzate le proprietà termiche oltre a verificare quelle meccaniche. In particolare sono state studiate

e caratterizzate formulazioni a base di polpa di cartone e PCM. L'utilizzo di PCM consente di progettare superfici per l'edilizia in grado di assorbire energia solare sfruttando il cambiamento di fase da solido a liquido di questi materiali ed aumentare il comfort termico. Una struttura contenente materiali a cambiamento di fase è in grado, infatti, di immagazzinare in modo significativo energia termica e, a causa della alta capacità termica dei materiali contenenti PCM, l'effetto di eventuali larghe fluttuazioni di temperatura ambientale risultano pertanto in genere minimizzate. Sono state considerate tipologie di PCM il cui cambiamento di fase avviene a circa 28 °C con l'obiettivo di contenere gli incrementi termici superiori a questi valori e consentendo quindi di modulare il carico termico sugli edifici e conseguentemente di ridurre i costi energetici correlati alla climatizzazione con particolare attenzione ai climi caldi durante la stagione estiva. Sono stati sperimentati diversi mix design con relativi campioni di pannelli isolanti in carta da macero di dimensioni utili per i primi test di laboratorio, composti da PCM e additivi antiumidità e antifiamma, cercando di alleggerire i materiali mediante additivi areanti. Infine lo studio e la ricerca si sono orientati verso la soluzione di utilizzare come legante del tradizionale cemento, alleggerendo il campione mediante la polpa della carta da macero con PCM, inerti leggeri a base di fillite e aria.

Le proprietà termiche sono state caratterizzate mettendo a punto un set-up sperimentale che permettesse di verificare le proprietà del pannello in condizioni che simulassero quelle estive a diverse latitudini.

Il materiale isolante selezionato realizzato con polpa di carta riciclata, cemento bianco, inerte di fillite, idroflugo a base di silani, PCM e acqua presenta ottime caratteristiche meccaniche, resistenza al fuoco e buoni valori di isolamento termico. I dati delle prove di caratterizzazione meccanica e fisica sono stati confrontati con materiali isolanti di tradizionale impiego con la produzione PIZ come perlite espansa, EPS, e lana di roccia ad alta densità in modo di avere un quadro preciso di raffronto. È seguita poi un'attività di valutazione di impatto ambientale svolta con il metodo della Life Cycle Assessment (LCA), che è stata implementata con l'obiettivo di definire le priorità di intervento progettuale per il miglioramento della qualità ambientale. La valutazione di impatto ambientale è stata svolta a partire dai dati sui processi che caratterizzano l'intero ciclo di vita (pre-produzione, produzione, distribuzione, uso e dismissione), del prodotto selezionato, e consente di evidenziare gli effetti ambientali per tutti i processi e per tutte le fasi del ciclo di vita del prodotto. In questa fase l'analisi è stata eseguita su pannelli commercializzati da PIZ. Nella fase finale del progetto l'analisi LCA è stata applicata sui nuovi pannelli sviluppati e realizzati. Al fine di ridurre l'impatto ambientale dei pannelli analizzati l'analisi LCA ha evidenziato come si possa considerare significativa una riduzione del materiale isolante e una ottimizzazione delle operazioni di taglio con conseguente riduzione dell'energia necessaria. Si deve anche considerare che un minor utilizzo di materia prima influenza positivamente anche le fasi di distribuzione (meno peso da trasportare) e dismissione (minor materiale perso).

MariaPia Pedeferrì, laureata con lode e Dottore di ricerca in Ingegneria Chimica, è Professore associato di Scienza e Tecnologia dei Materiali presso il dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "Giulio Natta" del Politecnico di Milano. La sua attività di ricerca si svolge nell'ambito della scienza e tecnologia dei materiali, con particolare attenzione alla proprietà di superficie dei materiali e la loro durabilità. Ha partecipato e/o coordinato progetti di ricerca nazionali ed internazionali, collaborando con numerose aziende.

PCM and cellulose pulp for the thermal insulation of buildings

MariaPia Pedeferra

Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "Giulio Natta"
Politecnico di Milano

The project NATURALMENTE, funded by the Lombardy Region, was aimed at obtaining innovative products for sustainable building characterized by improved thermal efficiency, while valorizing a secondary material (recycled paper fibre). The goal of the project was to develop innovative panels with the insulating element, used by the company PIZ, made neither of an insulating polymeric layer nor of more expensive perlite, but rather designed ad hoc and produced with recycled paper and/or derived products, supplemented with Phase Change Materials (PCMs). These allow to modulate heat absorption – a very tough condition in the summer season – while allowing energy saving. From the environmental point of view the project NATURALMENTE was intended to improve the thermal insulation of buildings to create eco-efficient residential housing options, where the increased comfort and economic and competitive value are combined with a reduced environmental impact. More specifically, the goal was to reduce the environmental impact associated with the existing front wall coating made of perlite foam of foreign origin. The environmental benefits were quantified using the Life Cycle Assessment (LCA) method and applying consolidated evaluation indicators.

The activities carried out within the framework of this research included a preliminary study and analysis of building panels and of paper and board for recycling. The properties of the materials making up the panels for front wall coating of the buildings available on the market, as well as the national and European reference rules, were analyzed and studied to identify the necessary tests to characterize the new coating panels and the strengths and weaknesses of the existing ones. This allowed to identify the areas of intervention within the project to create panels using the new material.

The market and the present uses of paper for recycling were analyzed to gain a deeper insight of the tests and requirements materials should satisfy at national and European level and to identify the reference market for alternative raw materials.

Materials were then developed and optimized in terms of composition and structure in view of using them as an alternative to the present ones as inner insulating layers (polymeric or perlite foam).

Different options were considered in terms of composition and implementation mode. The thermal properties of the different types of panels were characterized, and the mechanical ones were reviewed.

In particular formulas based on board pulp and PCM were studied and characterized. The use of PCMs allows to design building surfaces capable to absorb solar energy by

exploiting the phase change properties of these materials from solid to liquid, as well as to enhance thermal comfort. A structure that contains phase change materials, in fact, can store significant amounts of thermal energy; the high thermal capacity of materials containing PCM ensures that the effects of any significant room temperature fluctuations are generally minimized. Types of PCMs were considered, whose phase change takes place at approximately 28 °C, in view of preventing temperature increases above these values and, consequently, of allowing to modulate the thermal load on buildings and to reduce the costs connected with air conditioning accordingly, with special focus on warm climates during the summer.

A variety of design mixes were tested with the relevant samples of insulating panels made of paper for recycling of the appropriate size for preliminary lab tests, made up of PCMs, anti-moisture, and fireproof additives, trying to reduce the weight of the materials with the introduction of aerating additives. Lastly, the study and the research tended towards the option of using traditional cement as a binding agent, and making the sample lighter with pulp of paper for recycling containing PCMs, which are inert and light, being based on fillite and air.

The thermal properties were characterized by designing a trial set-up allowing to review the properties of the panel in conditions similar to the summer ones at different latitudes. The selected insulating material – made of recycled paper pulp, white cement, inert fillite, silane-based hydrophobic agents, PCM, and water – displays excellent mechanical properties, fire-resistance, and high thermal insulation values. The data obtained from the mechanical and physical characterization tests were compared against the traditional insulating materials used alongside the products of PIZ, such as perlite foam, EPS, and high-density stone wool, in order to obtain a clear comparison framework.

There followed an evaluation of the environmental impact based on the Life Cycle Assessment (LCA) method, which was implemented in view of defining design intervention priorities to improve the environmental quality. The environmental impact assessment started from data on the processes characterizing the entire life cycle (pre-production, production, distribution, use, and disposal) of the selected product, and allowed to explore the environmental effects of all processes and all phases of the product's life cycle. At this stage, the analysis was performed on the panels sold by PIZ. In the final step of the project, the LCA analysis was applied to the newly developed and manufactured panels. In order to mitigate the environmental impact of the analyzed panels, the LCA analysis highlighted that a reduction of the insulating materials and the optimization of cutting operations can be considered as significant, with subsequent reduction of energy requirements. It should also be noted that using a more limited amount of raw material has a positive impact on distribution (less weight to carry) and disposal (reduced material waste).

MariaPia Peddeferrì holds a degree with honours and a Ph.D. in Chemical Engineering, and is Associate Professor of Science and Technology of Materials at the Department of Chemistry, Materials, and Chemical Engineering "Giulio Natta" of the Politecnico di Milano. She carries out research on the science and technology of materials, with special focus on the surface properties and durability of materials. She participated in, and/or coordinated national and international research projects, in cooperation with several companies.

3.

Modificare la barriera

Changing
the barrier

I vantaggi che derivano dalle innovazioni nel settore della carta e del cartone sono legati, come abbiamo visto nei capitoli precedenti, alla possibilità di modificazione chimica delle fibre, dall'accoppiamento con altri materiali (compositi), oltre che da particolari trattamenti superficiali.

La carta e il cartone possono oggi sostituire i polimeri, grazie all'aumentata capacità di espletare l'effetto barriera nei confronti di gas, mostrando al contempo un comportamento attivo, antimicrobico, fotocatalitico, ecc. L'effetto barriera ricercato è principalmente rispetto all'ossigeno; in passato sostanze quali gli additivi antiossidanti sintetici o naturali, in grado di mostrare un effetto barriera all'ossigeno impedendogli di agire, hanno riscosso molto interesse, come anche quelle soluzioni che evitano il contatto dell'ossigeno con gli alimenti, quali il sottovuoto e le atmosfere protettive. Una possibilità interessante è oggi quella di ottenere, attraverso l'uso della nanocellulosa, materiali ad alta barriera all'ossigeno ed agli altri gas in grado realmente di competere con le resine oggi adoperate per produrre i materiali compositi.

Altra barriera necessaria per la carta e il cartone è quella all'acqua e troviamo quindi trattamenti superficiali per la carta che la possono rendere più resistente nei confronti di un contatto con l'acqua, senza perdere le sue caratteristiche di riciclabilità e biodegradabilità.

La barriera che si ricerca oggi è anche quella ai grassi; carte impermeabili ai grassi possono essere ottenute mediante un'accentuata disgregazione del reticolo fibroso, ottenibile per via chimica o meccanica. Oltre ai trattamenti in massa esistono poi rivestimenti superficiali che si comportano da barriera fisica ai grassi, con paraffina, emulsioni fluorurate o composti siliconici. I coating con soluzioni polimeriche presentano un grosso svan-

taggio poiché rendono la carta non riciclabile; per questo motivo le ultime ricerche nell'ambito della filiera del packaging cellulosico sono indirizzate all'ottenimento di nuovi coating barriera ai grassi il cui utilizzo non pregiudichi la riciclabilità del substrato.

In questi coating di derivazione naturale, la parte "attiva", ossia quella capace di conferire le proprietà barriera volute, sono sostanze biodegradabili quali polisaccaridi, proteine e acidi grassi.

Un altro importante fattore causa del deterioramento del cibo è la proliferazione microbica; la contaminazione batterica avviene in particolare sulla superficie del prodotto e l'incorporazione di prodotti antimicrobici nell'imballaggio permette di ridurre la quantità di conservanti introdotti nel cibo e di modulare il loro rilascio. Al momento vengono affrontate ricerche con approcci differenti: da un meccanismo a rilascio dove l'antimicrobico è incorporato nel materiale e la migrazione nel cibo avviene attraverso diffusione e ripartizione con un effetto che decresce nel tempo, ad un meccanismo a contatto dove l'antimicrobico è immobilizzato sul materiale e l'azione antimicrobica avviene all'interfaccia permettendo un effetto prolungato nel tempo.

Altra sostanza naturale oggetto di molte ricerche è il chitosano, un componente strutturale presente nel guscio di alcuni crostacei che presenta ottime proprietà antimicrobiche oltre ad essere biodegradabile. Infine oggetto di molti studi è il biossido di titanio che presenta sia una attività antibatterica che fotocatalitica e trova quindi applicazioni su carta e cartone non solo per il packaging alimentare ma anche per prodotti quali i depuratori dell'aria.

As mentioned in previous chapters, the benefits provided by innovation in the paper and board business are connected with the possible chemical modification of fibres, with coupling with other materials (composites), as well as with special surface treatments.

Today paper and board can substitute polymers by virtue of their enhanced ability to act as barriers to gases, while displaying an active, antimicrobial, photocatalytic, etc. behaviour. The desired barrier effect is primarily against oxygen. Considerable interest was aroused in the past by substances like artificial or natural antioxidant additives, capable to act as a barrier to oxygen by preventing its action, as well as by solutions that prevent oxygen contact with food, such as vacuum and modified atmosphere. One interesting option today is nanocellulose, a strong barrier to oxygen and other gases that can truly compete with resins currently in use to produce composite materials.

A water barrier is also required for paper and board. Surface treatments are therefore available for paper, enhancing its resistance to water contact without affecting its recyclability and biodegradability properties.

Also important is the grease barrier. Greaseproof paper can be obtained through the enhanced disaggregation of the fibre mesh, which can be achieved either chemically or mechanically. Alongside mass treatment, surface coatings are also available. These act as a physical barrier to grease by means of paraffin, fluorinated emulsions, or silicone-based composites. Coatings based on polymer solutions have a severe drawback - they

prevent paper recyclability. Therefore latest research in the paper and board packaging pipeline is aimed at producing new grease-barrier coating options, to be used without jeopardizing the medium's recyclability. In these natural coatings, the "active" part, i.e. the fraction responsible for the desired barrier properties, is made up of biodegradable substances, including polysaccharides, proteins, and fatty acids.

Microbial proliferation is another important cause for food decay. Bacterial contamination occurs, in particular, on the product's surface, and incorporating antimicrobial agents in packaging allows to reduce the amount of preservatives added to food and to modulate their release. At present, research is carried out based on a variety of approaches: these range from a release mechanism, where the antimicrobial agent is incorporated in the material and migration to food occurs through diffusion and distribution with a decreasing effect in time, to a contact-based mechanism, where the antimicrobial agent is immobilized on the material and the antimicrobial action is displayed at the interface, thus ensuring a long-lasting effect. Abundant research is carried out on chitosan, another natural substance and a structural component of the shell of certain crustaceans. It is a biodegradable material with excellent antimicrobial properties. Lastly, several studies focus on titanium dioxide, which displays both an antibacterial and a photocatalytic action and is therefore applied in the paper and board sector on food packaging, as well as on other products, such as air purification devices.

3.1

**Proteggere
dall'ossigeno
(e da altri
gas)**

Luciano Piergiovanni^a

Riccardo Rampazzo^a

Giulio Piva^{a,b}

^a **PackLAB - DeFENS**

Department of Food, Environmental and Nutritional Sciences
Università degli Studi di Milano

^b **SAF**

Department of Agricultural and Forest Sciences
Università degli Studi di Palermo

Luciano Piergiovanni è professore ordinario di Scienze e Tecnologie degli Alimenti presso la Facoltà di Scienze Agrarie e Alimentari dell'Università degli Studi di Milano. Insegna Tecnologie del Condizionamento ed Elementi di Logistica Distributiva, Qualità e Sicurezza degli Alimenti Biotecnologici e Sostenibilità dei Sistemi di Produzione e Distribuzione dei Prodotti Alimentari. Ha coordinato Unità di Ricerca relative ai temi di Food Packaging sia in progetti nazionali che internazionali. E' Presidente del Gruppo Scientifico Italiano di Confezionamento Alimentare (GSICA) dal 1999. E' autore di tre libri di testo e di 6 capitoli in testi di Food Packaging, di 7 brevetti e di più 250 lavori pubblicati.

Riccardo Rampazzo è assegnista di ricerca presso il PackLAB dell'Università degli Studi di Milano e presso LAMPO il Centro di Ricerca Coordinata sui Materiali Polimerici della stessa Università. Ha pubblicato 5 lavori scientifici ed i temi principale della sua attività di ricerca riguardano nuove soluzioni di packaging flessibile a base di nanocellulosa e l'implementazione di assorbitori di ossigeno nelle strutture di packaging per l'estensione della vita commerciale di alimenti deperibili.

Giulio Piva è dottorando di ricerca in Scienze Agrarie, Forestali e Ambientali presso il Dipartimento SAF - Università di Palermo e il PackLAB dell'Università degli Studi di Milano. Ha svolto stage di ricerca presso l'Institut Polytechnique de Grenoble INP in Francia e presso l'Universidad de Córdoba in Spagna. Ha pubblicato 5 lavori scientifici ed i temi principali della sua attività di ricerca riguardano le applicazioni di nuove soluzioni per il packaging flessibile a base di nanocellulosa e biopolimeri per l'estensione della vita commerciale della frutta destinata alla IV gamma.

Il ruolo positivo e negativo dell'ossigeno

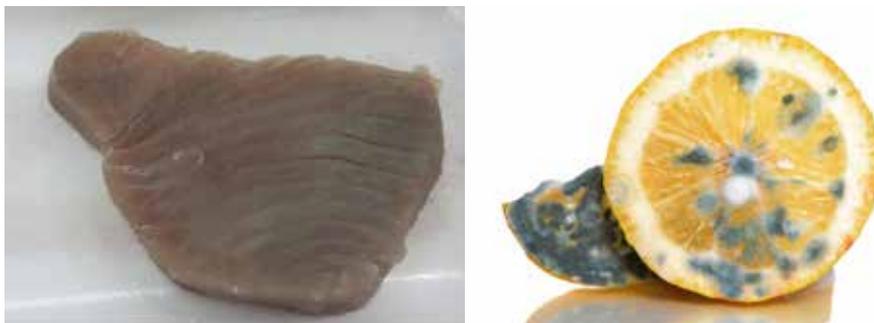
L'ossigeno, che è il primo elemento della crosta terrestre ed il secondo componente della nostra atmosfera, ha un ruolo fondamentale e molto particolare nella vita dell'uomo. È l'elemento indispensabile alla nostra vita, in quanto essendo organismi aerobi non possiamo vivere senza respirarlo: l'ossigeno è il comburente di tutte le reazioni metaboliche che ci procurano l'energia di cui abbiamo bisogno, in carenza siamo in affanno e in assenza cessiamo di esistere. Allo stesso tempo, però, è un tremendo nemico di quanto è comunque indispensabile alla nostra sopravvivenza: gli alimenti. In modi che possono essere molto diversi, tutti i prodotti alimentari temono gli effetti dell'ossigeno che può compromettere le loro caratteristiche igieniche, promuovere fenomeni di modificazione del quadro sensoriale, di danneggiamento delle proprietà nutrizionali, di accumulo di sostanze tossiche (Img. 3.1.1). Operare per preservare a lungo gli alimenti, riducendone gli scarti e le perdite, significa in molte circostanze contrastare e limitare gli effetti dell'ossigeno.

In passato, molte tecniche di conservazione degli alimenti si basavano fondamentalmente sulla distruzione di ciò che potesse utilizzare l'ossigeno (trattamenti termici per inattivare enzimi e microrganismi) o sulla creazione di condizioni nelle quali l'ossigeno non fosse in grado di agire, come ad esempio, attraverso la salagione e l'uso di basse temperature. Successivamente, molto interesse è stato riservato a quelle sostanze in grado di sequestrare l'ossigeno impedendogli di agire (additivi antiossidanti sintetici o naturali) ma anche a tutte quelle soluzioni per evitare che venga a contatto con gli alimenti come il sottovuoto e le atmosfere protettive. Non vi è dubbio che "prevenire sia sempre meglio che curare" e che intervenire a posteriori o con mezzi che alterano più o meno pesantemente le caratteristiche originali e la genuinità del cibo non possa essere la soluzione migliore. È in questo quadro che, nell'ambito delle tecnologie alimentari in generale e in quelle di packaging in particolare, è andata crescendo una forte attenzione verso i cosiddetti materiali barriera, quei materiali che limitano il passaggio dell'ossigeno e di altri aeriformi. Vetro e metalli hanno certamente questa prerogativa ed attraverso una parete di banda stagnata, alluminio o vetro non è possibile che avvenga alcun passaggio di gas e vapori ma, ovviamente, i contenitori fatti di questi materiali devono essere chiusi ed il problema si propone comunque all'interfaccia di ogni sistema di chiusura. Inoltre, per ragioni che non sono solo economiche, il mondo del confezionamento è fatto per lo più di materiali sottili, leggeri e trasparenti che, anche se intatti, sono permeabili ai gas e rappresentano nel loro insieme ciò che si indica come *l'imballaggio flessibile*.

La permeabilità di gas e vapori

La diffusione di un aeriforme attraverso un materiale può avvenire solo attraverso discontinuità della sua struttura, anche se queste possono essere estremamente ridotte ed invisibili ad occhio nudo. Anche nei materiali integri, se di natura polimerica, esistono lacune inter e intra molecolari che consentono il passaggio di aeriformi attraverso ciò che è detto il loro volume libero molecolare. Queste discontinuità dei materiali non sono rigide e, in misura diversa, possono variare le loro dimensioni per effetto dei moti termici. La natura chimica delle molecole, i legami tra le loro catene, la loro cristallinità e densità possono ulteriormente influenzare profondamente i fenomeni di trasporto di massa degli aeriformi attraverso i materiali permeabili e, di conseguenza, molta scienza e molta tecnologia è necessaria per comprendere, controllare e modulare questi fenomeni, tanto importanti per la qualità degli alimenti confezionati [1].

Per molto tempo la soluzione ai problemi di permeabilità dei materiali flessibili per il confezionamento alimentare è stata ricercata nei polimeri sintetici messi a disposizione dalla moderna petrolchimica e che, in effetti, hanno consentito soluzioni molto performanti ed estremamente utili. Più recentemente, anche e soprattutto per una maggiore attenzione verso il tema della sostenibilità ambientale, le stesse proprietà si ricercano nei polimeri di origine naturale. I bio-polimeri appartengono alla categoria dei cosiddetti "bio-based materials", quei materiali organici il cui carbonio deriva esclusivamente da risorse naturali e rinnovabili. Per bio-polimero si intende un materiale polimerico estratto direttamente o prodotto indirettamente da biomassa. I materiali ottenuti da biopolimeri non sono necessariamente com-



Img. 3.1.1

Due esempi di alterazioni dovute all'ossigeno, in prodotti di origine animale e vegetale
Two examples of the changes caused by oxygen in products of animal and vegetable origin

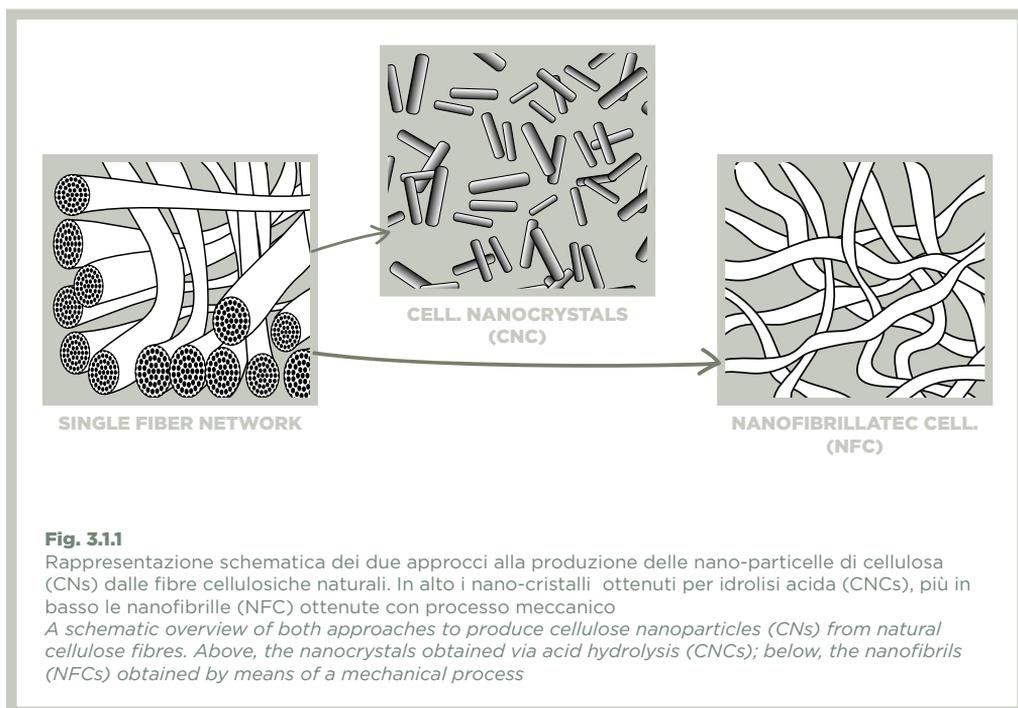
mestibili, né sempre del tutto biodegradabili o compostabili ma il loro fondamentale vantaggio sta nella facilità con cui possono essere smaltiti e nel basso impatto ambientale legato al non depauperamento di risorse fossili non rinnovabili ed al loro trascurabile carbon footprint [2].

La cellulosa e la nano-cellulosa

La cellulosa è il biopolimero più abbondante e più largamente disponibile nella biosfera; la natura ne produce, in forme diverse (soprattutto vegetali ma anche microbiche ed animali) una quantità stimata nell'ordine di 75 miliardi di tonnellate ogni anno. La frazione di questa enorme quantità che è utilizzata dall'uomo per realizzare utili applicazioni e validi prodotti è però meno del 3% del totale disponibile. Quello dell'imballaggio è uno dei più importanti settori di impiego della cellulosa, dove ritroviamo manufatti a base di questo bio-polimero utilizzati come avvolgimenti, imballaggi primari e secondari, semirigidi e flessibili. Le proporzioni dei diversi materiali usati per fare imballaggi sono molto simili in tutto il mondo e quelli cellulósici rappresentano ovunque, mediamente, il 40% del totale.

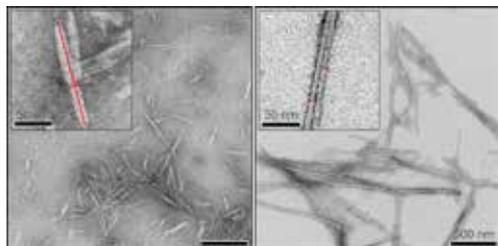
Per lungo tempo il settore dei materiali cellulósici è stato considerato un comparto piuttosto maturo, poco incline all'innovazione (almeno nel confronto con quello delle materie plastiche), capace di offrire soluzioni consolidate e tradizionali, economiche ma anche con qualche ben conosciuto limite nelle prestazioni ritenute fondamentali per le applicazioni di food packaging. In realtà, ciò che sta emergendo in modo molto forte e a livello internazionale, è una fase innovativa del settore, trainata dall'introduzione di cellulosa in dimensioni nanometriche in varie e differenti applicazioni. La nano-cellulosa ha dimostrato potenziali utili impieghi in diversi settori industriali, attraverso lo sviluppo di materiali innovativi e il miglioramento delle proprietà di materiali convenzionali [3]. È stata proposta, infatti, come ingrediente in materiali compositi, come rivestimento sottile di svariati supporti e anche come self-standing film, dimostrando sempre interessanti o molto promettenti proprietà finali. Proprietà che, insieme alla sua natura di risorsa rinnovabile non in competizione con le risorse alimentari, dal basso costo e dalla larga disponibilità, biodegradabile e biocompatibile non hanno mancato di sollevare enorme interesse in vari campi. Come ben noto, si definisce nano-materiale il prodotto, naturale o realizzato ad arte, che contiene particelle in cui almeno una dimensione esterna è nell'intervallo di 1 nm - 100 nm. Non è solo la dimensione, tuttavia, a caratterizzare i nano-materiali e le nanotecnologie correlate ma, piuttosto, la comparsa, raggiunta la scala nanometrica, di proprietà differenti rispetto a quelle che gli stessi materiali esibiscono su scala macroscopica: materiali opachi diventano trasparenti, materiali inerti acquistano proprietà catalitiche, materiali isolanti diventano efficienti conduttori, prodotti stabili diventano combustibili e solidi diventano liquidi.

Il biopolimero cellulosico si trova in natura, con poche eccezioni, organizzato in strutture fibrose macroscopiche di notevoli dimensioni, che vanno dalle centinaia di micron ai millimetri e per produrre le nano-particelle è necessario un processo di frammentazione che possiamo, a buon diritto, definire TOP-DOWN per la riduzione di scala che si ottiene. Questo è un dato di rilevante importanza: non si costruisce, né si sintetizza nulla di nuovo per ottenere le interessanti proprietà delle nano-particelle di cellulosa (CNs) che saranno presentate in questo testo, ma si smonta una struttura naturale per “portare alla luce” quelle particelle nano-strutturate che la natura ha voluto nascondere in un architettura complessa, che è rispondente alle finalità per cui la cellulosa è utilizzata dai tessuti vegetali che ne rappresentano la principale fonte. Due differenti approcci sono di norma impiegati per ottenere le CNs, uno meccanico e l’altro chimico anche se sono note procedure combinate e l’uso di ultrasuoni o di sistemi enzimatici (Fig. 3.1.1). La via chimica è sostanzialmente una idrolisi acida che può essere combinata ad un trattamento ossidante. Qualsiasi sia l’acido forte usato per l’idrolisi, questo agisce preferenzialmente sui legami tra le zone amorse del polimero, liberando particelle nanometriche di struttura cristallina, indicate come CNCs (cellulose nano-crystals) (Img. 3.1.2). Se, come nella maggior parte dei casi, si utilizza acido solforico concentrato, oltre alla frammentazione idrolitica si assiste ad una parziale esterificazione di gruppi OH da parte dello ione solfato che promuove una buona solubilità o dispersibilità dei CNCs in acqua. Più recentemente un discreto interesse si è concentrato sulla



possibilità di utilizzare nel processo di produzione, l'ammonio persolfato che rende disponibili ioni acidi (SO_4^{2-}) e radicali fortemente ossidanti ($\text{SO}_4^{\cdot-}$, HO^{\cdot}) che possono incrementare la resa anche da matrici ligno-cellulosiche, produrre una maggiore cristallinità e conferire ai CNCs una maggiore carica, utile per la dispersione in acqua e per una potenziale funzionalizzazione delle nano-particelle. Ciò che in particolare vale la pena di sottolineare, per il fine di questo contributo, è che l'elevata cristallinità delle particelle rappresenta sempre un forte ostacolo alla diffusione di gas. La componente cristallina di un polimero è di fatto indisponibile ai fenomeni di trasporto di massa, come è stato ripetutamente dimostrato per ciò che riguarda i polimeri di sintesi, per i quali un aumento di cristallinità del 30%, riduce la permeabilità all'ossigeno anche del 500% [4].

Il secondo processo per ottenere le nano-particelle di cellulosa, quello meccanico, ha profonde differenze dal precedente. Per realizzarlo si utilizzano impianti di omogeneizzazione ad alta pressione, attraverso i quali la sospensione di fibre cellulosiche viene fatta passare più volte fino alla rottura dei legami idrogeno che le struttura e il raggiungimento di dimensioni micro-nanometriche. Da un punto di vista energetico è considerato più dispendioso ed ha un numero di varianti maggiore (pretrattamenti e ausili chimici e enzimatici). Presenta una maggiore proporzione di particelle amorfe, con un più alto rapporto d'aspetto (rapporto lunghezza larghezza) ed è caratterizzato da un esteso aggrovigliamento delle nano e/o microfibrille ottenute (entanglement), indicate come NFC in *Img 3.1.1* (nano-fibrillated cellulose). Queste caratteristiche delle nano-particelle di cellulosa ottenute per via meccanica, nel complesso, sono funzionali ad un loro efficiente impiego come ingredienti in grado di aumentare significativamente le proprietà meccaniche dei materiali cellu-

**Img. 3.1.2**

Nano-cristalli di cellulosa ottenuti per idrolisi acida e acido-ossidativa
Cellulose nano-crystals obtained via acid and acid-oxidative hydrolysis

**Img. 3.1.3**

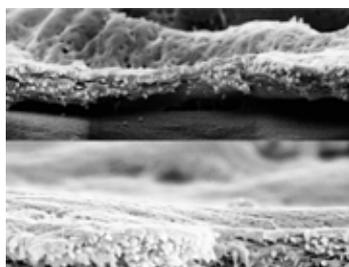
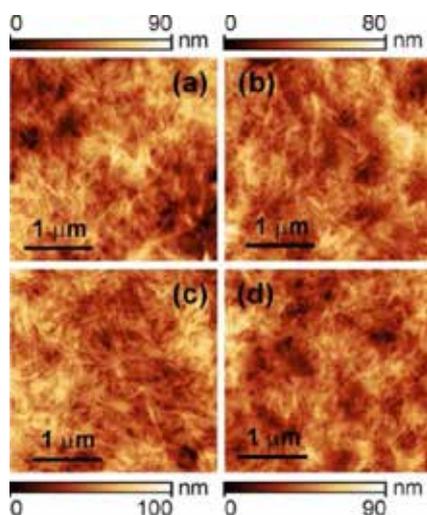
Film sottili di PET, OPP, OPA e cellophane utilizzati come supporti delle lacche a base di CNCs
Thin PET, OPP, OPA, and cellophane films used as media for CNC-based lacquering

losici ai quali sono aggiunte anche in modesta concentrazione. Le CNs ottenute in questo modo rappresentano una promettente via per diminuire il peso di materiali cellullosici senza ridurne le proprietà meccaniche.

Le recenti esperienze

In riferimento alle esigenze dei materiali flessibili per il packaging alimentare, in ogni caso, la prospettiva più interessante sembra quella di ottenere, attraverso l'uso di CNs, materiali ad alta barriera all'ossigeno ed agli altri gas che possano competere con le resine oggi impiegate per produrre i materiali compositi (laminati e coestrusi) più performanti e con i più bassi valori di permeabilità. Attualmente la resina barriera più utilizzata è il copolimero etilen-vinil alcool (EVOH) che ha valori di permeabilità all'ossigeno che dipendono dalle proporzioni dei due co-monomeri utilizzati (etilene e alcool vinilico) e che, per i prodotti più usati, corrispondono a circa $10-15 \text{ cm}^3 \mu\text{m m}^{-2} \text{ d}^{-1} \text{ bar}^{-1}$. Ha una cristallinità intorno al 30%, un costo elevato e, come la cellulosa, è un polimero polare, molto idrofilico che perde le sue caratteristiche di barriera se assorbe umidità dall'ambiente. Il suo mercato nel nostro Paese vale circa 30.000 tonnellate all'anno.

Attraverso l'idrolisi ossidativa delle fibre di cellulosa si ottengono nano-cristalli di cellulosa (CNCs) che possiedono una cristallinità tra il 50 e il 60% e forniscono una permeabilità all'ossigeno che è 100 volte inferiore a quella dell'EVOH, rendendo plausibile una sostituzione della barriera sintetica, con un risparmio considerevole di costo e di peso del materiale finale. Attualmente, la via più concreta per implemen-



Img. 3.1.5
Immagini al microscopio SEM dei rivestimenti a base di CNCs, realizzati su film di PET. *SEM microscopy images of CNC-based coatings on PET films*

Img. 3.1.4
Immagini al microscopio AFM delle lacche di CNCs ottenute sui diversi supporti plastici (a-d: PET, OPP, OPA, cellophane) / *AFM microscopy images of CNC-based lacquers applied to different plastic media*

tare nei materiali flessibili per il confezionamento alimentare una barriera all'ossigeno di origine naturale e rinnovabile, sembra essere l'utilizzo di CNCs in forma di sottile coating (lacca) applicata sulla superficie di un film plastico con adeguata energia superficiale e polarità come il PET, le poliammidi e il cellophane (Img. 3.1.3, 3.1.4, 3.1.5). I risultati presentati in questa rassegna informativa fanno riferimento alle esperienze condotte con questa tecnologia e a questo fine, con particolare riferimento alle possibilità che offre questo tipo di ricerca di utilizzare fonti cellulosiche a basso costo e grande disponibilità (sottoprodotti e scarti dell'industria cartaria) e costruire esempi concreti di simbiosi industriale ed economia circolare [5-7].

Materiali

Come materie prime cellulosiche sono stati presi in considerazione vari prodotti per l'ottenimento dei CNCs: linter di cotone, pasta legno (pasta meccanica da conifera), pasta Kraft (pasta chimica da latifolia), fanghi da depurazione chimico-fisica, cellulosa di terza (scarti di cottura), foglie di *Posidonia oceanica* (img. 3.1.6). I linter (o cascami) di cotone, fibre ad alto contenuto di cellulosa, prive di lignina e povere di emicellulose (2%), sono sempre stati utilizzati come termine di riferimento per gli esperimenti condotti con le altre materie prime ligno-cellulosiche. La pasta Kraft e la pasta legno sono entrambe materie prime dell'industria cartaria, ricche di lignina (rispettivamente l'8 e il 35-40%) e di emicellulose (rispettivamente il 13.5 e il 25%). Fanghi e cellulosa di terza sono sottoprodotti della stessa industria con alti conte-



Img. 3.1.6

Alcune delle matrici cellulosiche utilizzate nella produzione di CNCs. In alto linter di cotone (a sinistra) e pasta di legno (a destra). In basso pasta Kraft (a sinistra) e *Posidonia oceanica* (a destra)

*Some of the cellulose matrices used for the production of CNCs. Above, cotton linters (left) and wood paste (right). Below, Kraft paste (left) and *Posidonia oceanica* (right)*

nuti di lignina (rispettivamente il 30 e il 25%) e di emicellulose (rispettivamente il 20 e il 60% circa). Le foglie di *Posidonia*, pianta acquatica endemica del mediterraneo, presentano il 30% di lignina e il 20% di emicellulose.

Quattro diversi film sono stati utilizzati come substrato delle lacche di CNCs prodotte: polietilene tereftalato (PET, $12\pm 0.5\ \mu\text{m}$), polipropilene orientato (OPP, $20\pm 0.5\ \mu\text{m}$) poliammide orientata (OPA, $12\pm 0.5\ \mu\text{m}$) e cellophane (CELL, $12\pm 0.5\ \mu\text{m}$) (Img. 3.1.4).

Metodi

Sono stati utilizzati e valutati comparativamente due diversi metodi di ottenimento dei CNCs, l'idrolisi acida e quella acido-ossidativa.

Idrolisi acida - Le matrici cellulosiche sono state idrolizzate con acido solforico al 64%, sotto intensa agitazione a $45\ ^\circ\text{C}$ per 45 minuti (il rapporto fibre/acido è sempre stato pari a 1/17.5, g/mL). Per interrompere la reazione la miscela è stata diluita 10 volte con acqua deionizzata ($18\ \text{M}\Omega\ \text{cm}$) e la soluzione ottenuta è stata centrifugata 5 volte a 10000 rpm per 15 minuti, aggiungendo ogni volta acqua deionizzata. Come ulteriore purificazione, il centrifugato è stata risospeso in acqua e dializzato (Cut off pari a 12000 Da). La sospensione di CNCs è stata successivamente ultrasuonata in ghiaccio ripetutamente, per 5 minuti al 70% della potenza massima, con il fine di disperdere i cristalli in sospensione colloidale. Infine, si è proceduto con una filtrazione sottovuoto (filtri Munktell GF/C $1.2\ \mu\text{m}$) e correzione del pH per dissociare i gruppi acidi (pH 8.0); la soluzione ottenuta è stata liofilizzata e i CNCs conservati in condizioni anidre e a bassa temperatura.



Img. 3.1.7

Attacco acido-ossidativo con ammonio persolfato (APS) di pasta KRAFT (a destra) e pasta legno (a sinistra). In basso il colore delle soluzioni dopo poche ore di reazione dimostra la completa delignificazione delle matrici cellulosiche

Acid-oxidative aggression of KRAFT paste (right) and wood paste (left) with ammonium-persulfate (APS). Below, the colour of the solutions after a few hours' reaction demonstrates the complete delignification of the cellulose matrices

Idrolisi acido-ossidativa – Il metodo seguito è sostanzialmente quello proposto da Leung e collaboratori nel 2011 [8]. Le matrici cellulosiche sono state unite a una soluzione 1 o 1.5M di ammonio persolfato (APS) secondo la quantità di lignina presente ed il rapporto fibre/acido è sempre stato 1/100, g/mL. La miscela è stata scaldata e fortemente agitata a 75 °C per 16 ore, limitando l'evaporazione con una parziale copertura del becker (Img. 3.1.7). La soluzione ottenuta è stata centrifugata 4 volte a 10000 rpm per 15 minuti aggiungendo ogni volta acqua deionizzata. I passaggi successivi sono stati identici a quelli seguiti nell'idrolisi acida.

Risultati

Caratterizzazione dei CNCs

Nelle attività di caratterizzazione dei CNCs ottenuti dalle diverse materie prime e con i due procedimenti utilizzati, si è puntato inizialmente a verificare le effettive dimensioni nanometriche dei cristalli ottenuti e a indagare la loro morfologia. Per fare questo si è utilizzata la tecnica DLS (Dynamic Light Scattering) andando a misurare il diametro idrodinamico delle particelle, derivato dalla diffusività delle particelle in soluzione, e la distribuzione delle loro dimensioni; tecniche di microscopia elettronica TEM e SEM hanno consentito di confermare questi dati, di valutare il rapporto

Tabella - Table 3.1.1

Caratterizzazione dei CNCs ottenuti con i due metodi testati e dalle diverse matrici /
Characterization of the CNCs obtained with both tested methods and from the different matrices

CNCs	Ø Idrodinamico Hydrodynamic (nm)	L/W ^a by TEM (nm)	Morfologia Morphology W/S ^b	CI ^c %	DO ^d mmol/g	TGA T1/T2 ^e
Cotone/H ₂ SO ₄ Cotton/H ₂ SO ₄	≈ 80	≈ 110/7	W	≈ 63	-	275/375
Cotone /APS Cotton/APS	≈ 100-140	120/6	W	≈ 64	0.16	304/380
Pasta Kraft/APS Kraft Pasta/APS	≈ 120	215/50	W/S	-	0.20	303/370
Pasta Legno/APS Wood Pasta/APS	≈ 350	350/35	W	-	0.11	-
Posidonia/APS	≈ 340	340/70	W/S	-	0.13	-

^a – L= lunghezza; W=larghezza

^b – W=nanowiskers/filamenti; S=nanosfere

^c – Indice di cristallinità

^d – grado di ossidazione per spettro FT-IR

^e – T1=temperatura (°C) di inizio degradazione;
T2=temperatura (°C) di massima degradazione

^a – L= length; W= width

^b – W= nanowiskers/filaments; S=nanospheres

^c – crystallinity index

^d – oxidation degree for FT-IR spectrum

^e – T1= onset temperature (°C) initial degradation;
T2= max temperature (°C) major degradation

di aspetto e verificare la morfologia tridimensionale (nanowiskers o nanospheres) dei nano-cristalli. Avvalendosi di altre tecniche si è potuto studiare più approfonditamente le caratteristiche chimiche e chimico-fisiche dei CNCs ottenuti. Il grado di cristallinità è stato valutato, secondo i casi, con tecniche XRD (X-Ray Diffraction) e di spettrometria NMR (Nuclear Magnetic Resonance). La tecnica spettrofotometrica FT-IR (Fourier Transform Infrared) ha permesso di controllare che fosse conservata la struttura chimica della cellulosa e di stimare il grado di ossidazione introdotto su di essa. Con tecnica TGA (Thermo Gravimetric Analysis) si è studiata la stabilità dei cristalli prodotti e, indirettamente, la loro purezza. La densità di carica, espressa in concentrazione molare di gruppi carbossilici o solfati, è stata valutata mediante titolazione conduttimetrica. Un quadro sinottico dei risultati più significativi ottenuti nei diversi casi è proposto nella Tabella 3.1.1.

Tabella - Table 3.1.2.

Caratterizzazione dei film laccati con i CNCs ottenuti, con i due metodi testati, da cotone e pasta Kraftici
Characterization of the films lacquered with the CNCs obtained from cotton and Kraft paste using both tested methods

Film laccato Lacquered Film CNCs	Spessore Thickness (μm)	Trasparenza Transparency (T% 550nm)	Opacità Opacity (%)	Effetto ^a Antifog Antifog Effect	COF ^{b/b'}	OCA ^c	OTR ^d (0% UR)	OTR ^{d'} (50% UR)
Cotone/H ₂ SO ₄ su PET Cotton/H ₂ SO ₄ on PET	≈ 0.45-1.5	≈ 89	≈ 3-6	++	0.38/0.33	≈ 12	≈ 1.5	6.0
Cotone/H ₂ SO ₄ su OPA Cotton/H ₂ SO ₄ on OPA	≈ 1.5	≈ 90	≈ 2	++	0.32/0.32	-	≈ 0.5	5.0
Cotone/H ₂ SO ₄ su OPP Cotton/H ₂ SO ₄ on OPP	≈ 1.5	≈ 91	≈ 3	+++	0.30/0.18	≈ 12	≈ 25	-
Cotone/H ₂ SO ₄ su CELL Cotton/H ₂ SO ₄ on CELL	≈ 1.5	≈ 88	≈ 3	+++	0.38/0.34	-	≈ 0.1	≈ 6.0
Cotone/APS su PET Cotton/APS on PET	≈ 0.45-1.5	≈ 86	≈ 2	++	0.35/0.26	-	≈ 0.2	≈ 3.5
Pasta Kraft/ APS su PET Kraft Pasta/ APS on PET	≈ 0.75	≈ 82	≈ 3	++	0.43/0.30	-	< 0.01	≈ 5.0

^a - +=modesto; ++=buono; +++=molto buono

^b - coefficiente di frizione statico

^{b'} - coefficiente di frizione dinamico

^c - angolo di contatto statico (acqua)

^d - [ml m-2 d-1 bar-1] 23°C 0% RH

^{d'} - [ml m-2 d-1 bar-1] 23°C 50% RH

a - +=moderate; ++=good; +++=very good

b - static friction coefficient

b' - dynamic friction coefficient

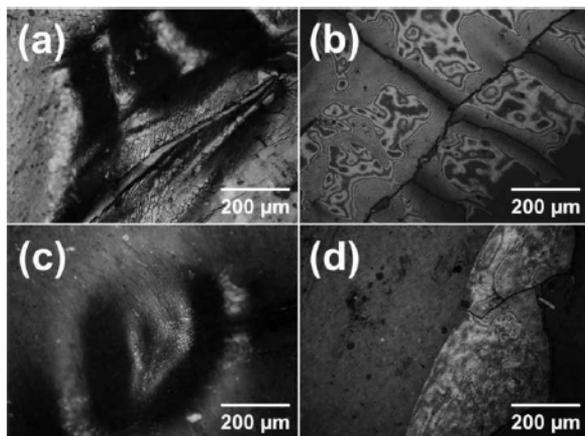
c - static contact angle (water)

d - [ml m-2 d-1 bar-1] 23°C 0% RH

d' - [ml m-2 d-1 bar-1] 23°C 50% RH

Caratterizzazione dei film laccati

Il processo di laccatura dei 4 film testati è stato sempre possibile con le diverse matrici cellululosiche testate e per i differenti film, una volta adeguatamente attivata la superficie da ricoprire con trattamento corona. La continuità del rivestimento e la forza di adesione dei cristalli, tuttavia, non sono state le stesse nei diversi casi studiati, in quanto sono ovviamente diverse le caratteristiche chimiche delle superfici trattate. Nell'immagine 3.1.8 è documentata la diversa tenacità dei rivestimenti, quando sottoposti ad un test di abuso standardizzato. Da queste preliminari considerazioni, le caratterizzazioni del coating a base di CNCs sono proseguite prevalentemente sul film di PET da 12 μm di spessore ed utilizzando CNCs da cotone e da pasta Kraft. Tali caratterizzazioni hanno avuto sempre la finalità di collaudare i prodotti ottenuti rispetto al loro possibile uso come imballaggi flessibili per il confezionamento alimentare. Pertanto le analisi condotte sui coatings ottenuti hanno riguardato le proprietà ottiche (trasparenza, opacità e effetto anti-fog), il coefficiente di frizione (COF), la bagnabilità (angolo di contatto e componenti dell'energia superficiale) e, soprattutto, la permeabilità all'ossigeno, quindi la capacità barriera; nella figura 3.1.2 è presentato uno dei migliori risultati ottenuti in termini di barriera all'ossigeno, con un rivestimento di circa 800 nm di CNCs ottenuti attraverso l'idrolisi ossidativa di linter di cotone (Fig. 3.1.6). Un quadro sinottico dei risultati più interessanti nei diversi casi è comunque proposto nella Tabella 3.1.2.



Img. 3.1.8

Immagini al microscopio ottico mostrano gli effetti di una sollecitazione meccanica sulle laccature realizzate con CNCs, evidenziando la diversa tenacità dei coatings realizzati sui diversi supporti plastici (a-d: PET, OPP, OPA, cellophane)

Optical microscopy images showing the effects of mechanical stress on CNC-based lacquering. The varying resistance of the coatings on the different plastic media is highlighted (a-d: PET, OPP, OPA, cellophane)

Conclusioni e prospettive

È stata dimostrata la possibilità di ottenere CNCs da diverse matrici anche di basso costo, di composizione complessa e ricche di lignina, utili per produrre materiali ad alta barriera e di origine naturale. La resa del processo e le caratteristiche morfologiche e chimico-fisiche dei nano-cristalli ottenuti possono essere molto diverse e vanno comprese e controllate per sfruttarle nel modo più utile per le applicazioni desiderate. In conclusione, tuttavia, non è possibile sottovalutare due aspetti che, per la loro criticità, indirizzano abbastanza nettamente il tipo di ricerca che deve essere ulteriormente condotto per giungere ad una effettiva ed utile fase applicativa. In primo luogo, così come è per le resine barriera di natura sintetica che ci si propone di sostituire, il biopolimero utilizzato in forma di coating di nano-cellulosa è sensibile all'umidità e perde la sua barriera (probabilmente per la perdita di cristallinità) una volta idratato. Ne consegue che lo strato barriera deve essere protetto dal contatto con l'umidità e, come accade per il copolimero EVOH, attualmente sembra indispensabile una struttura laminata con i CNCs inseriti tra strati di materiale idrofobico. Ancora una volta in analogia con l'EVOH, lo strato di CNCs non è termosaldabile e quindi almeno uno strato della struttura laminata che si propone di realizzare deve avere caratteristiche saldanti. Questi potenziali svantaggi devono comunque essere considerati alla luce degli aspetti di maggiore sostenibilità ambientale, sociale ed economica che si possono potenzialmente determinare attraverso l'uso dei CNCs. I nano-cristalli di cellulosa, infatti, possono essere ottenuti a partire da biomasse oggi sottoutilizzate, sottoprodotti e scarti di lavorazione dell'industria cartaria e tessile, rendendo possibile realizzare obiettivi di economia circolare se non addirittura di simbiosi industriale tra aziende che operano nel settore delle materie plastiche e in quello dei prodotti a base di cellulosa.

THICKNESS INCREASE BY COATING (μm)

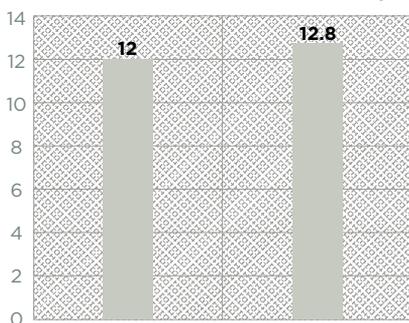
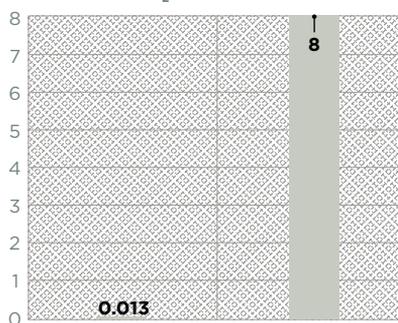


Fig. 3.1.2 - Un minimo aumento di spessore del materiale (pari a 800 nm) determina un incremento della barriera all'ossigeno (l'inverso della permeabilità) di più di 600 volte

BARRIER ($1/\text{PO}_2$) INCREASE BY COATING



A minimum increase of the material's thickness (800 nm) enhances the oxygen barrier more than 600-fold (the reverse of permeability)

3.1

Protecting from Oxygen (and from other gases)

Luciano Piergiovanni, Riccardo Rampazzo^a
Giulio Piva^{a,b}

^a **PackLAB - DeFENS** | Department of Food, Environmental and Nutritional Sciences
Milan State University

^b **SAF** | Department of Agricultural and Forest Sciences
Palermo State University

Luciano Piergiovanni is full professor of Food Sciences and Technology at the Faculty of Agricultural and Food Sciences of the Milan State University, where he lectures on Conditioning Technologies and Essentials of Distribution Logistics, Quality, and Safety of Biotechnological Food and Food Production and Distribution System sustainability. He coordinated the Research Unit focused on Food Packaging issues, both for national and international projects. He has been the President of GSICA, the Italian Scientific Food Packaging Group, since 1999 and is the author of three text books and 6 chapters in Food Packaging books, as well as of 7 patents and more than 250 published papers.

Riccardo Rampazzo is a research fellow at the PackLAB of the Milan State University and at LAMPO, the Centre for Coordinated Research on Polymeric Materials established at the same institution. He published 5 scientific papers and his research is mainly focused on new flexible packaging solutions based on nanocellulose, as well as on the implementation of oxygen absorbers in packaging structures to extend the shelf-life of perishable foodstuffs.

Giulio Piva is a Ph.D. candidate in Agricultural, Forest, and Environmental Sciences at the SAF Department of the Palermo University and at the PackLAB of the Milan State University. He was a research intern at the Institut Polytechnique de Grenoble (INP) in France and at the Córdoba University in Spain. He published 5 scientific papers and his research is mainly focused on the implementation of new flexible packaging solutions based on nanocellulose and biopolymers to extend the shelf-life of prepared fresh fruits.

The positive and negative role of oxygen

Oxygen – the primary element of the earth crust and the second most abundant component of our atmosphere – plays a fundamental and very special role in man's life. It is necessary for our life, in that aerobic organisms cannot live without breathing it, and it is the fuel of all metabolic reactions that produce the energy we need; its shortage causes shortness of breath, and in its absence we die. At the same time, however, it can be a terrible enemy of something that is anyway necessary for our survival – food. In a variety of ways, all food products can be affected by oxygen, which may threaten their hygienic properties, promote changes of their sensory properties, harm their nutritional properties, and cause an accumulation of toxic substances (Img. 3.1.1). Operating in view of long-term food preservation, while reducing waste and losses, in most cases implies countering and limiting the action of oxygen.

In the past, most food preservation techniques were fundamentally based on destroying whatever could use oxygen (thermal treatments to inactivate enzymes and microorganisms) or on creating the conditions to prevent oxygen's action, such as salting and the use of low temperatures. Later, focus was made on substances capable to subtract oxygen to prevent its action (artificial or natural antioxidant additives), as well as on all kinds of approaches to prevent its contact with food, such as vacuum or active packaging. "Prevention is better than cure" is always the best policy, and acting a posteriori with means that alter the original properties and the genuineness of food to a varying extent may not be the best solution. In the light

of the above, within the framework of food technologies in general, and of food packaging ones in particular, the so-called barrier materials arouse growing attention. These materials limit the penetration of oxygen and other gaseous agents. Glass and metals boast this property and using a tin-band, aluminium, or glass wall prevents any transfer of gas and vapour. However, containers made of these materials should obviously be sealed, and the interface of any sealing system poses a challenge. Moreover, for economic and other reasons, the packaging world is mostly made of thin, light, transparent materials that, even if whole, are permeable to gases and generally represent what we normally refer to as flexible packaging.

Gas and vapour permeability

The diffusion of gaseous agents across a material can only occur through the discontinuities of its structure, even if minimal and invisible to a naked eye. Whole materials, if based on polymers, can also show some inter and intra-molecular gaps that allow gaseous agents to pass through their so-called free molecular volume. These material discontinuities are not stable and their size can change to a varying extent as a result of temperature changes. The chemical nature of the molecules, the links between their chains, their crystallinity and density can further deeply affect the mass transportation of gaseous agents across permeable materials and, therefore, much science and technology are required to understand, control, and modulate these phenomena, which are so important for the quality of packaged food [1]. A solution to the issue of flexible food-pack-

aging material permeability has been sought for some time in the artificial polymers provided by the modern petrochemical industry that, indeed, ensure high-performance and offer effective options. More recently, the same properties have been sought in natural polymers, mostly out of greater environmental awareness. Bio-polymers belong to the category of the so-called "bio-based materials", organic materials whose carbon content derives solely from natural and renewable resources. A bio-polymer is a polymer-based material that is extracted directly or obtained indirectly from a biomass. While materials obtained from bio-polymers are not necessarily edible, nor fully biodegradable or compostable, their main advantage is that they can be easily disposed of and have a low environmental impact connected with reduced depletion of non-renewable resources and with their negligible carbon footprint [2].

Cellulose and nano-cellulose

Cellulose is the most abundant bio-polymer, largely available in the biosphere. Nature produces different forms (mostly of a vegetable, but also of a microbial and animal origin), for a total of 75 billion tons every year. However, man uses only a fraction of this huge amount - less than 3% of the total available amount - for effective applications and valuable products. Packaging is one of the main sectors of use of cellulose: products based on this bio-polymer are used for wrappings, primary and secondary packaging, semi-rigid and flexible packaging. The proportions of the individual materials used for packaging are very similar all around the world, and cellulose-based ones account, on average, for

40% of the total everywhere.

For some time the paper and board sector has been considered as quite a mature one, not too open to innovation (at least if compared with plastics), capable to provide well-established and traditional options, cost effective yet with some well-known limits in terms of performances that are deemed crucial for food packaging applications. Indeed this sector appears utterly open to innovation at an international level, driven by the introduction of nanometric cellulose for a variety of applications. Nano-cellulose demonstrated potentially useful applications in a variety of industrial sectors following the development of innovative materials and the improvement of the properties of conventional materials [3]. It was, in fact, proposed as an ingredient for composite materials, thin coating for multiple media, as well as a self-standing film, always demonstrating interesting or highly promising final properties. These properties, combined with its nature of low-cost, widely available, biodegradable, biocompatible renewable resource not competing with food resources, aroused great interest in multiple sectors.

As known, a nano-material is defined as a product - either natural or artificial - that contains particles with at least one external dimension between 1 nm and 100 nm. However nano-materials and the related nano-technologies are not only characterized by their size, but also by the onset - once the nanometric scale is reached - of different properties compared to those displayed by the same materials on a macroscopic scale: opaque materials turn transparent, inert materials acquire catalytic properties, insulating materials become efficient conductors, stable products become combustible, and solid

ones become liquid.

The cellulose-based bio-polymer in nature is organized – with few exceptions – in large-sized macroscopic fibrous structures ranging from hundreds of microns to millimetres in size, and the production of nano-particles depends on an effective fragmentation process that can be rightly defined as TOP-DOWN for the achieved scale reduction.

Most importantly, nothing new is built or created to obtain the interesting properties of the cellulose nanoparticles (CNs) described in this paper, but a natural structure is dismantled to “bring to the surface” the nano-structured particles that nature has concealed within a complex architecture, which responds to the purposes by which cellulose is used by the vegetable tissues that represent its main source.

Two different approaches are normally taken to obtain CNs - a mechanical and a chemical one - even if combined procedures and the use of ultrasound or enzyme-based systems are also known (Fig 3.1.1). The chemical approach is substantially based on acid hydrolysis, possibly combined with an oxidizing treatment. Any strong acid used for hydrolysis mostly acts on the links between the amorphous fractions of the polymer, releasing nanometric particles with a crystalline structure (Img. 3.1.2). If – as in most cases – concentrated sulphuric acid is used, hydrolytic fragmentation occurs, combined with partial esterification of OH groups by the sulphate ion that promotes good solubility or dispersibility of the CNs in water. More recently, some focus was made on the possibility to introduce ammonium persulfate in the production process, which ensures the availability of acid ions (SO_4^{2-}) and strongly oxidizing radicals ($\text{SO}_4^{\cdot-}$, HO^\bullet) capable to

increase the yield also from wood-cellulose matrices, produce greater crystallinity, and increase the charge of the CNs, which promotes water dispersion and the potential functionalization of the nano-particles. For the purpose of this paper it should be noted, in particular, that the enhanced crystallinity of the particles is always a barrier to gas diffusion. The crystalline component of a polymer is, indeed, non-available for mass transportation phenomena, as was repeatedly demonstrated with artificial polymers, in which a 30% increase of crystallinity reduces oxygen permeability by 500% [4].

The second process to obtain cellulose nano-particles – the mechanical one – is completely different from the first. It is carried out by means of high-pressure homogenization systems, through which the cellulose fibre suspension is passed several times until the hydrogen links that form its structure are broken and micro-nanometric dimensions are achieved. This process is thought to be more energy-consuming and offers a greater number of variants (pre-treatments and chemical or enzyme aids). It displays a greater proportion of amorphous particles, with a higher display aspect ratio (length to width ratio), and is characterized by widespread entanglement of the nano and/or microfibrillae thus obtained. These characteristics of mechanically produced cellulose nano-particles are generally functional to their efficient use as ingredients to significantly enhance the mechanical properties of the cellulose-based materials to which they are added, albeit in limited concentrations. The CNs thus obtained offer a promising way to reduce the weight of cellulose-based materials without affecting their mechanical strength.

Recent experiences

However, the most interesting perspective with respect to the requirements of flexible food packaging materials seems to be the production – using CNCs – of materials that create an effective barrier to oxygen and other gases capable to compete with the resins now in use to produce high-performance composite (laminated and co-extruded) materials with the lowest permeability values. At present, the most popular barrier-resin is the copolymer ethylene vinyl alcohol (EVOH), whose oxygen permeability values depend on the proportions of both co-monomers used (ethylene and vinyl alcohol) and which, for most popular products, correspond to approximately $10\text{--}15\text{ cm}^3\ \mu\text{m}\ \text{m}^{-2}\ \text{d}^{-1}\ \text{bar}^{-1}$. Its crystallinity is around 30%, it is quite expensive and, like cellulose, it is a polar, highly hydrophilic polymer, which loses its barrier properties when it takes up humidity from the environment. Its market in Italy amounts to approximately 30 thousand tons per year. The oxidative hydrolysis of cellulose fibres produces cellulose nano-crystals (CNCs) with a 50 to 60% crystallinity, which ensure an oxygen permeability 100 times lower than EVOH's, and make it a viable option to substitute the artificial barrier, with significant savings in terms of cost and weight of the end material. At present, the most practical way to implement a natural and renewable oxygen barrier in flexible food packaging materials seems to be using CNCs in the form of a thin coating (lacquer) applied to the surface of a plastic film with appropriate surface energy and polarity, like PET, polyamides, or cellophane (Img. 3.1.3, 3.1.4, 3.1.5). The results disclosed in this information paper refer to the experiences made with this

technology and for this purpose, with specific reference to the opportunities offered by this kind of research to use low-cost and high-availability cellulose sources (by-products and scraps of the paper industry) and build concrete examples of industrial symbiosis and circular economy [5-7].

Materials

Several cellulose-based raw materials were considered to obtain CNCs, including cotton linters, wood paste (a mechanical paste obtained from conifers), Kraft paste (a chemical paste obtained from broad-leaved plants), muds obtained from physico-chemical purification, waste cooking liquor (of paper making), and leaves of *Posidonia oceanica* (Img. 3.1.6). Cotton linters (or cotton-waste), high-cellulose low-lignin and hemicellulose-free fibres (2%) have been taken as a benchmark for tests performed with other wood and cellulose-based raw materials. Kraft paste and wood paste are both raw materials used in the paper industry, rich of lignin (8 and 35-40% respectively) and hemicellulose (13.5 and 25% respectively). Muds and waste cooking liquor (of paper making) are by-products of the same industry, with high lignin (30 and 25% respectively) and hemicellulose contents (approximately 20 and 60% respectively). The leaves of *Posidonia*, a native water plant of the Mediterranean region, contain 30% lignin and 20% hemicellulose. Four different films were used as substrates for the CNCs lacquers produced: polyethylene terephthalate (PET, $12\pm 0.5\ \mu\text{m}$), oriented polypropylene (OPP, $20\pm 0.5\ \mu\text{m}$), oriented polyamide (OPA, $12\pm 0.5\ \mu\text{m}$), and cellophane (CELL, $12\pm 0.5\ \mu\text{m}$) (Img. 3.1.4).

Methods

Two different methods to obtain CNCs were used and comparatively evaluated – acid hydrolysis and acid oxidative hydrolysis.

Acid hydrolysis – The cellulose matrices were hydrolyzed with 64% sulphuric acid under strong shaking at 45 °C for 45 minutes (the fibre/acid ratio was always 17.5 g/mL). The mix was diluted 10 times with deionized water (18 M Ω cm) to stop the reaction, and the solution thus obtained was centrifuged 5 times at 10000 rpm for 15 minutes, each time adding deionized water. For additional purification, the centrifuged solution was resuspended in water and dialyzed (cut-off: 12000 Da). The CNCs suspension was then repeatedly ultrasonicated in ice for 5 minutes at 70% of the maximum power for the purpose of dispersing the crystals in a colloid suspension. Lastly, vacuum filtration was performed (Munktell GF/C 1.2 μ m filters) and the pH was adjusted to disassociate the acid groups (pH 8.0); the obtained solution was freeze-dried and the CNCs were preserved under low-temperature, anhydrous conditions.

Acid-oxidative hydrolysis – The applied method was substantially similar to the one designed by Leung and collaborators in 2011 [8]. The cellulose matrices were combined with a 1 or 1.5M ammonium persulfate (APS) solution, according to the lignin contents, and the fibre/acid ratio was always 10.0 g/mL. The mix was warmed up and strongly shaken at 75 °C for 16 hours, limiting evaporation with partial becker covering (Img. 3.1.7). The obtained solution was centrifuged 4 times at 10000 rpm for 15 minutes, each time adding deionized water. The other steps were identical to those followed for acid hydrolysis.

Results

CNCs characterization

Characterization of the CNCs obtained from the different raw materials in both processes was primarily aimed at measuring the actual nanometric dimension of the crystals obtained and investigating their morphology. To this end, the DLS (Dynamic Light Scattering) technique was used to measure the hydrodynamic diameter of the particles derived from their diffusibility in the solution, as well as the distribution of their dimensions; electronic TEM and SEM microscopy techniques allowed to confirm this data, to evaluate the display aspect ratio, and to check the three-dimensional morphology (nanowiskers or nanospheres) of the nano-crystals. Using other techniques, the chemical and physico-chemical properties of the obtained CNCs could be studied more thoroughly. The degree of crystallinity was evaluated, in each case, with XRD (X-Ray Diffraction) and NMR (Nuclear Magnetic Resonance) spectrometry. The FT-IR (Fourier Transform Infrared) spectrophotometric technique allowed to ensure that the chemical structure of cellulose was preserved and to estimate the oxidation degree introduced therein. The TGA (Thermo Gravimetric Analysis) technique was used to study the stability, as well as – indirectly – the pureness of the produced crystals. The charge density, expressed as the molar concentration of the carboxyl or sulphate groups, was evaluated by means of conductometric titration. A synopsis of the main results achieved in each case is provided in Img.3.1.1.

Lacquered film characterization

The lacquering of the 4 tested films was always possible with the different tested cellulose matrices and for the different films, once the surface to be covered with a crown treatment was appropriately activated. The coating's continuity and the adherence of the crystals, however, were not the same in the different cases under study, in that the chemical properties of the treated surfaces were obviously different. *Img. 3.1.8* shows the different strength of the coatings when submitted to a standard abuse test. Based on these preliminary considerations, the characterizations of CNCs-based coatings continued mostly on the 12 μm thick PET film and using CNCs obtained from cotton and Kraft paste. Such characterizations were always aimed at testing the obtained products vs. their possible use as flexible food packaging. Therefore the analyses performed on the obtained coatings concerned the optical properties (transparency, opaqueness, anti-fog effect), friction coefficient (COF), wettability (contact angle and surface energy components) and, particularly, oxygen permeability, or the barrier-effect. *Figure 10* shows the best result achieved in terms of oxygen barrier with a coating of approximately 900 nm of CNCs obtained by oxidative hydrolysis of cotton liners (*Fig. 3.1.6*). A synopsis of the main results achieved in each case is provided in *Tab. 3.1.2*.

Conclusions and perspectives

The possibility to obtain CNCs from different matrices, including low-cost ones, with complex compositions and rich of lignin, to be used for production of high-barrier

materials of natural origin, was thus demonstrated. The process yield and the morphological and physico-chemical properties of the obtained nano-crystals can differ to a significant extent and should be understood and controlled before they can be used most effectively for the desired applications. In conclusion, however, two aspects should not be underestimated in that, being critical, they drive quite clearly the kind of additional research that needs to be carried out to achieve effective and useful application. First, as for the artificial barrier resins that we intend to substitute, the bio-polymer used as a nano-cellulose coating is moisture-sensitive and loses its barrier effect (probably due to the loss of crystallinity) once hydrated. Hence, the barrier layer should be protected from contact with moisture and, as is the case for the EVOH co-polymer, it now looks necessary to use a laminate structure with CNCs placed between layers of hydrophobic material. Once again, as for EVOH, the CNCs layer is not thermosetting, nor fit for high-temperature welding; therefore at least one layer of the proposed laminate structure should display welding properties. These potential drawbacks should anyway be considered in the light of the greater environmental, social, and economic sustainability that could be achieved using CNCs. Cellulose nano-crystals, in fact, can be obtained from currently underused biomasses, by-products and processing scraps of the paper and textile industry, thus allowing to meet circular economy targets or even achieve industrial symbiosis between companies operating in the plastics sector and in the cellulose-based products sector.

Riferimenti Bibliografici /

References

[1] Ruben JH, Gavara R. *Plastics Packaging: Methods for Studying Mass Transfer Interactions: a Literature Review*. Pira International, 1999.

[2] Chiellini, E ed. *Environmentally compatible food packaging*. Elsevier, 2008.

[3] Dufresne, A. *Nanocellulose: from nature to high performance tailored materials*. Walter de Gruyter, 2012.

[4] Sangaj, NS, Malshe VC. Permeability of polymers in protective organic coatings. *Progress in Organic Coatings*. 50(1):28-39, 2004.

[5] Li F, Biagioni P, Bollani M, Maccagnan A, Piergiovanni L. Multi-functional coating of cellulose nanocrystals for flexible packaging applications. *Cellulose* 20 (5):2491-2504, 2013.

[6] Li F, Mascheroni E, Piergiovanni L. (2015) The Potential of NanoCellulose in the Packaging Field: A Review. *Packaging Technology and Science*, 28(6): 475-508, 2015.

[7] Mascheroni E, Rampazzo R, Ortenzi MA, Piva G, Bonetti S, Piergiovanni L. Comparison of cellulose nanocrystals obtained by sulfuric acid hydrolysis and ammonium persulfate, to be used as coating on flexible food-packaging materials. *Cellulose*, 1-15, 2016.

[8] Leung A, Hrapovic S, Lam E, Liu YL, Male KB, Mahmoud KA, Luong JHT. Characteristics and Properties of Carboxylated Cellulose Nanocrystals Prepared from a Novel One-Step Procedure. *Small* 7(3):302-305, 2011.

3.2

Effetto Loto su materiali cartotecnici

Andrea Lorenzi

Centro CIPACK

Università degli Studi di Parma

Andrea Lorenzi si è laureato in Chimica Industriale presso l'Università degli Studi di Parma (110/110) ottenendo poi, nel 2006, il Dottorato di Ricerca in Scienze Chimiche. Negli anni successivi ha occupato diverse posizioni presso il consorzio INSTM, l'ateneo di Parma e il Politecnico di Milano. Già a partire dal dottorato di ricerca il principale argomento delle sue ricerche è stata la preparazione di materiali inorganici o ibridi attraverso il metodo sol-gel. Per questa via sono stati sviluppati trattamenti antigraffio, idrorepellenti, fotocatalitici, barriera ai gas ed antimicrobici applicabili a diversi substrati e diversi settori industriali quali l'edilizia, i prodotti di consumo e il packaging alimentare.

Proteggere dall'acqua

Da sempre l'uomo cerca modi per proteggere se stesso e i suoi prodotti dall'attività dell'acqua. L'invenzione e la produzione di polimeri plastici all'inizio del secolo scorso sono stati un grosso passo avanti nei confronti di questa necessità. Le più diffuse materie plastiche (PET, PE e PP) offrono una buona barriera all'acqua allo stato liquido e quindi da decenni si usa abbinare carta e polietilene per dare alla carta resistenza all'acqua. I risultati sono buoni e i costi oramai assolutamente sostenibili; punto debole del processo è però la riciclabilità della carta così prodotta.

Da queste considerazioni è nato l'interesse del nostro laboratorio verso un trattamento superficiale per la carta (ma anche cartoncino e cartone ondulato) che la rendesse più resistente nei confronti di un contatto con l'acqua, senza però perdere le sue caratteristiche di riciclabilità e biodegradabilità.

Volendo evitare trattamenti che rendessero "intrinsecamente" idrorepellente il materiale celluloso, ci siamo concentrati sulle proprietà superficiali del foglio di carta. Fortunatamente la natura ci mostra molti esempi in cui le proprietà più "vistose" di una pianta o di un animale sono legate alla sua superficie esterna: grazie alla possibilità che ha la biologia di lavorare sulle strutture a livello nanometrico, molti organismi hanno sviluppato proprietà a prima vista contrarie al senso comune.

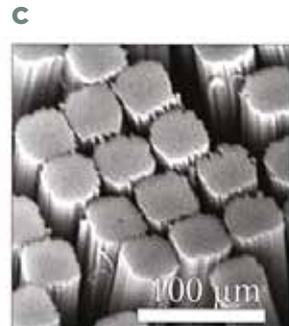
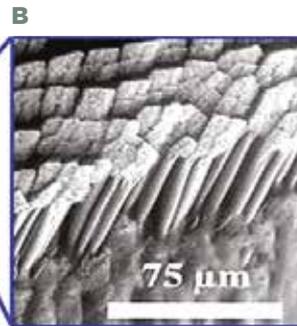
L'esempio più eclatante è sicuramente il gecko: come è noto i gechi sono in grado di muoversi su superfici verticali (e sui soffitti) anche in presenza di superfici particolarmente lisce. Questo è possibile grazie alla nanostruttura delle sue zampe: queste sono ricoperte da setole (14.000 per mm^2) che si dividono in terminazioni con diametro di $0,2$ micron (per confronto, un capello umano misura circa 10 micron). Le normali forze adesive (forze di Van der Waals), sviluppate però su superfici così ampie, permettono al gecko di produrre, con le quattro zampe, una forza di adesione di quasi 20 N, ampiamente sufficiente perché un animale di meno di 100 g possa camminare a testa sotto o attaccarsi al volo ad un ramo usando una sola zampa. Curiosità: studi che cercano di ricreare in laboratorio le proprietà delle zampe del gecko sono in corso da anni, con buoni risultati [1]. Nessuno è però ancora riuscito a raggiungere le stesse forze al cm^2 sviluppate dall'animale (Img. 3.2.1 e Img. 3.2.2). Esempio di superficie nanostrutturata più vicino ai nostri interessi è la foglia della pianta del loto. La faccia superiore di queste foglie presenta una struttura particolare, sia dal punto di vista chimico che morfologico; sulla superficie sono infatti presenti "collinette" di dimensioni micrometriche ricoperte da cristalli nanometrici di una cera idrofobica. Le gocce d'acqua che si poggiano sulla foglia (grazie anche all'alta tensione superficiale dell'acqua) si trovano a "galleggiare" sopra colline idrofobiche e rimane sempre dell'aria tra le gocce e la superficie della foglia (Img. 3.2.3 e Fig. 3.2.1). In questo caso, l'unione delle proprietà chimiche e morfologiche fa sì che le gocce d'acqua non solo abbiano un alto angolo di contatto, ma che, quando si allontanano, rotolino invece di strisciare [2]. Questo rotolamento fa sì anche che



Img. 3.2.1

Geco, animale in grado di muoversi su superfici verticali

The gecko is an animal able to move on vertical surfaces



Img. 3.2.2

La struttura a setole delle zampe di un geco
The bristle structure on the legs of a gecko



Img. 3.2.3

La foglia della pianta del Loto; a sinistra particolare di una foglia, a destra immagine al microscopio elettronico

The leaf of the Lotus plant; right, a detail of a photo; left, a microscopic image



Fig. 3.2.1

Schematizzazione dell'interazione goccia-superficie nelle superfici a effetto loto

A scheme of the droplet-surface interaction on lotus effect surfaces

le gocce inglobino e allontanano le particelle di terra e sporco e la foglia si mantenga sempre pulita, pur crescendo vicino al fango. Proprio per questo, la pianta di Loto è stata assunta a simbolo di purezza da alcune culture asiatiche.

Grazie a quest'unione di chimica e morfologia, la natura ottiene angoli di contatto superiori ai 155° quando il teflon (il materiale più idrofobico prodotto dall'uomo) supera di poco i 125° .

Ricreare l'Effetto Loto

Per ricreare l'effetto loto su una superficie è necessario ricreare sia la chimica superficiale (l'idrofobicità) che la morfologia. In letteratura si trovano diverse proposte: le più eleganti propongono di scavare la superficie con metodi chimici o ottici per creare la morfologia necessaria e funzionalizzare quindi le creste così ottenute, oppure di depositare micro e nanostrutture casuali con metodi di deposizione in alto vuoto (PECVD, per esempio). I risultati riportati nella letteratura scientifica sono eccezionali (si vedano per esempio le immagini in Fig. 3.2.2 (tratte da C. Lee et al e da M.H. Kwon et al), ma il loro trasferimento industriale su larga scala sembra piuttosto lontano, sia per il costo della strumentazione necessaria che per la produttività oraria.

A scapito di eleganza ed elevata precisione, nel nostro laboratorio abbiamo scelto un approccio più vicino alle tecnologie già oggi in uso, sviluppando trattamenti che possano essere spruzzati sulla superficie o depositati con altre tecniche classiche. Abbiamo quindi preparato dispersioni colloidali a base di ossido di silicio, una utilizzando come solvente l'etanolo e una utilizzando l'acqua. Una volta depositate sulle

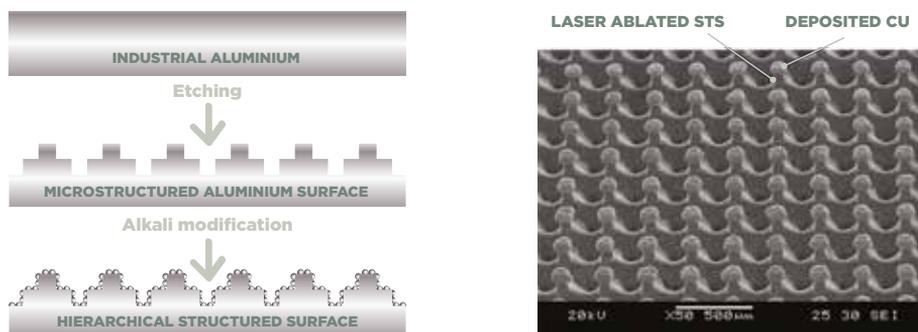


Fig. 3.2.2

Esempi di metodi per ablazione utilizzati per la creazione della morfologia superficiale necessaria allo sviluppo dell'effetto loto

Examples of ablation methods used to create the surface morphology required to develop the lotus effect

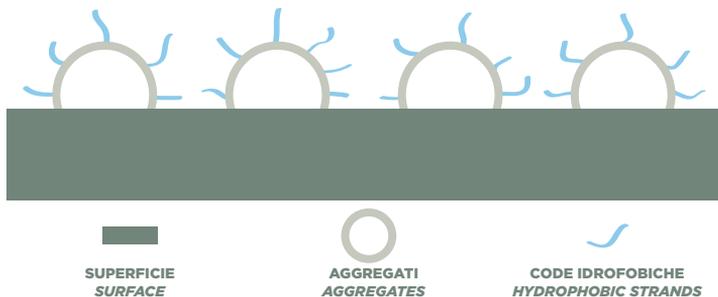
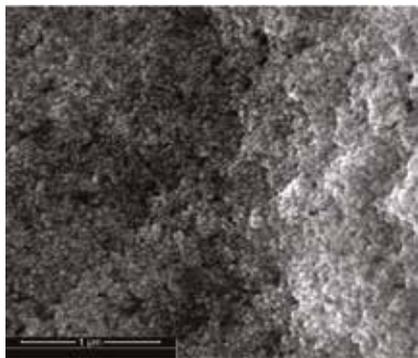


Fig. 3.2.3

Schematizzazione della superficie ottenuta. Variabili importanti sono la morfologia degli aggregati, la scelta della parte idrofobica e la tipologia degli aggraffaggi

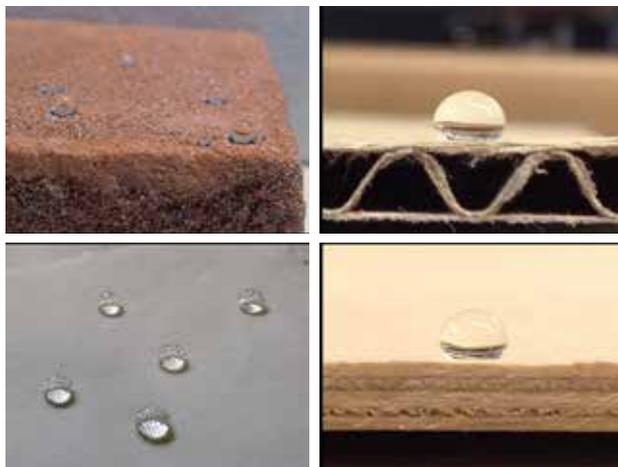
Scheme of the surface created. Important variables include the aggregates' morphology, the selection of the hydrophobic fraction, and the interlock type



Img. 3.2.4

Immagine SEM ad elevato ingrandimento di un campione di carta ricoperto con un trattamento a effetto loto (a base acquosa)

Largely magnified SEM image of a paper sample covered with a lotus-effect (water-based) treatment



Img. 3.2.5

Esempi di superfici trattate con liquidi a effetto loto: mattone, cartone ondulato, cotone, legno compensato

Examples of surfaces treated with lotus-effect liquids: brick, corrugated board, cotton, plywood

superfici e evaporato il solvente, le nanoparticelle di silice si uniscono formando degli aggregati che possono riprodurre la morfologia della foglia di loto; se si è riusciti a bilanciare in modo adeguato la componente inorganica (idrofilica, ma necessaria per la struttura) e quella idrofobica, si ricrea l'effetto loto. In Fig. 3.2.3 una schematizzazione semplificata della superficie creata.

I trattamenti sviluppati possono essere utilizzati, con pochi accorgimenti, su un'ampia gamma di superfici porose, rendendole idrorepellenti. Alcuni esempi sono riportati nell'img. 3.2.5.

Effetto loto su cartoncino

Una volta verificato che i trattamenti rendevano idrorepellenti i materiali di tipo celluloso, abbiamo provato a quantificare quanto questi semplici trattamenti superficiali possano proteggere il materiale nella situazione peggiore, quella di una completa immersione in acqua. Per i test è stato usato un cartoncino con grammatura 275 g/m²; dopo 60 secondi di immersione in acqua i campioni non trattati avevano assorbito, in media, circa il 50% in peso di acqua, quelli protetti con il trattamento a base acqua tra il 20 e il 25%, mentre quelli con il trattamento a base alcool il 10-13%. L'assorbimento d'acqua da parte dei materiali cellulosi ha, come è noto, effetti anche sulle loro proprietà meccaniche (si pensi al caso estremo del cartone ondulato); abbiamo quindi provato a quantificare la perdita di proprietà subita dai diversi cartoncini in seguito all'immersione in acqua utilizzando il cosiddetto Ring Crush Test (img. 3.2.6) [5] [6].

I risultati sono particolarmente interessanti: come è possibile vedere dal grafico forza/spostamento e come è riassunto nel diagramma a istogrammi (Fig. 3.2.4), i campioni trattati (e quindi in parte protetti dall'azione dell'acqua) mantengono una resistenza allo schiacciamento, dopo l'immersione in acqua, che è circa l'80% di quella del cartoncino originale non bagnato. Al contrario, il campione non trattato, dopo l'immersione in acqua, presenta una resistenza alla compressione pari a solo il 30% dell'originale. Questi primi studi hanno mostrato come sia possibile applicare le nuove tecnologie di modifica superficiale anche su materiali il cui uso è consolidato da tempo come quelli a base cellulosa. Lavorando sia sulla chimica che sulla morfologia superficiale del materiale è stato possibile conferire proprietà di idrorepellenza ad un materiale idrofilico come la carta utilizzando quantità limitatissime di materiale (il secco depositato è circa 2,5 g/m²). I trattamenti possono essere depositati a temperatura e pressione ambientali e basta allontanare il solvente per stabilizzarli sulla carta. Le soluzioni proposte permettono il riciclaggio della carta dopo l'uso, infatti l'effetto idrorepellente scompare completamente al momento dello sminuzzamento e della riduzione in poltiglia.

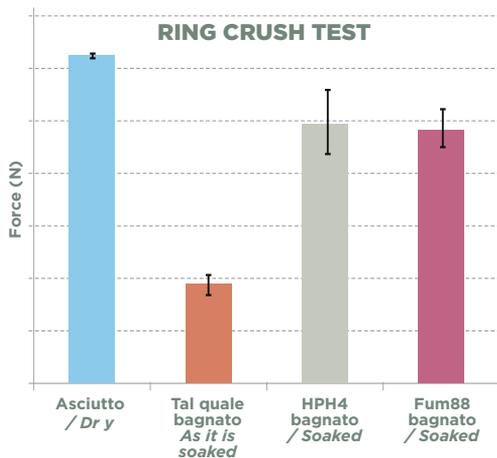


Fig. 3.2.4

Ring crush test sul cartoncino: asciutto T.Q., bagnato T.Q., bagnato con trattamento base alcool, bagnato protetto con trattamento base acqua

Ring Crush Test on cardboard: dry as such, soaked as such, soaked with an alcohol-based treatment, soaked with a water-based treatment



Img. 3.2.6

Geometria del Ring Crush Test
Compensated Ring Crush Test geometry

3.2

Reproducing the Lotus Effect on Paper and Board

Andrea Lorenzi

CIPACK Centre
Parma State University

Andrea Lorenzi graduated in Industrial Chemistry at the Parma State University (110/110) in 2002, then obtained a PhD in Chemical Sciences in 2006. Later on he held several positions at the INSTM consortium, the Parma University, and the Politecnico di Milano. Soon after obtaining his PhD, his studies focused on the preparation of inorganic or hybrid materials using the sol-gel method. This method was used to develop scratch-proof, waterproof, photocatalytic, gas-barrier, and antimicrobial treatments for application to a variety of media and industrial sectors, such as constructions, consumer products, and food packaging.

Protecting from Water

In man's relentless pursuit of ways to protect himself and his products from the action of water, the invention and production of plastic polymers at the beginning of the past century was a major accomplishment. Most popular plastic materials (PET, PE, and PP) provide an effective barrier to liquid water. For several decades, in fact, paper and polyethylene have been coupled to ensure the former's resistance to water. Results are satisfactory, and costs have become definitely sustainable. However, one weakness of the process concerns recycling of the paper thus produced.

These observations aroused the interest of our lab in designing a surface treatment for paper (as well as for cardboard and corrugated board) capable to improve its resistance to contact with water without losing in terms of recyclability and biodegradability.

Determined to avoid any treatments resulting into an "intrinsically" water-repellent pulp-based material, we focused on the surface properties of a sheet of paper.

Nature provides plenty of examples, where the most "obvious" properties of a plant or an animal are linked to its outer surface: through the ability of biology to affect structures at nanometric level, most living beings have developed properties that are seemingly contrary to common sense.

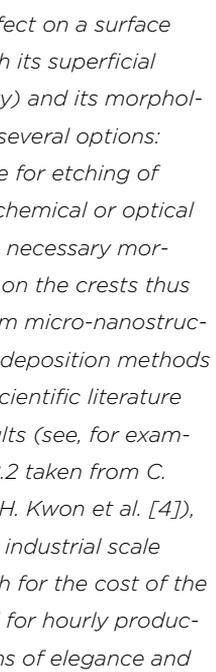
The most amazing example is the gecko: as known, geckos can move on vertical surfaces (as well as on ceilings) even if these are perfectly smooth. This is due to the nanostructure of their paws, which are covered with bristles (14,000 per mm²) that split up into terminals with a 0.2 μm diameter (by way of comparison, a human hair is approximately

10 μm thick). Normal adhesive forces (Van der Waals' forces), however developed on surfaces this wide, allow geckos to produce, with their four paws, an adhesion force close to 20 N, which is largely enough for an animal weighing less than 100 g to walk upside down or to jump onto, and grasp a branch using one paw. Curiously enough, while studies trying to reproduce the properties of the gecko's paws have been under way for years in labs with positive results [1], none of them has managed, so far, to obtain the same force per cm² developed by these animals.

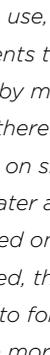
One example of nanostructured surface matching our interest most closely is the leaf of the lotus plant. The top side of lotus leaves has a special chemical and morphological structure: its surface, in fact, features tiny "bumps" covered with nanometric crystals of a hydrophobic wax. The water droplets that fall onto the leaf tend to "float" on these hydrophobic bumps (exploiting the high surface tension of water), so that there is always some air between the droplets and the leaf's surface (Img. 3.2.1 and Img. 3.2.2.). In this case, the combination of chemical and morphological properties results into the water droplets to have a high contact angle, as well as to roll, rather than slide, when removed [2].

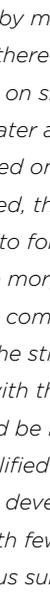
This rolling also causes the droplets to take up and remove any particles of earth and dirt and thus keep the leaf clean, although the plant tends to grow in mud-rich regions. This is why a number of Asian cultures considered the Lotus plant as a symbol for pureness. Through this combination of chemistry and morphology, nature creates contact angles above 155°, vs just more than 125° for Teflon (the most hydrophobic man-made material).

Reproducing the Lotus Effect

Reproducing the lotus effect on a surface requires reproducing both its superficial chemistry (hydrophobicity) and its morphology. The literature offers several options: the smartest ones provide for etching of the surface by means of chemical or optical instruments to create the necessary morphology, and then acting on the crests thus obtained, or laying random micro-nanostructures using high-vacuum deposition methods (e.g. PECVD). While the scientific literature provides exceptional results (see, for example, the images in Fig. 3.2.2 taken from C. Lee et al. [3] and from M.H. Kwon et al. [4]), their transfer to the large industrial scale looks quite awkward, both for the cost of the required instruments and for hourly productivity. While losing in terms of elegance and high precision, our lab's approach, more similar to the technologies in use, provided for developing spray treatments to be applied to the surface or deposited by means of other classical techniques. We therefore prepared colloid dispersions based on silicon oxide, using either ethanol or water as solvents. Once these were deposited onto the surface and the solvent evaporated, the silica nanoparticles joined together to form aggregates capable to reproduce the morphology of the lotus leaf; if the inorganic component (hydrophilic, yet necessary for the structure) was appropriately balanced with the hydrophobic one, the lotus effect could be reproduced. Fig. 3.2.3 contains a simplified scheme of the surface thus created. The developed treatments can be applied, with few adjustments, to a broad range of porous surfaces to obtain their water-repellence. Some example in  3.2.5

Lotus Effect on Cardboard

After ensuring that our treatments made pulp-based materials water-repellent, we tried to measure the extent to which these simple surface treatments could protect materials in the worst conditions, i.e. in case of soaking with water. Tests were performed with 275 gr/m² cardboard; after soaking with water for 60 seconds, the non-treated samples had absorbed on average about 50% of their weight of water, the ones protected with the water-based treatment between 20 and 25%, and the ones protected with the alcohol-based treatment between 10 and 13%. Water absorption by pulp-based materials, as known, also affects their mechanical properties (consider the extreme case of corrugated board). We therefore tried to quantify the loss of properties incurred by the different cardboard samples following soaking with water by means of the so-called Ring Crush Test ( [5] [6]).

Results are very interesting: as shown  Fig. 3.2.4 in the force/shift chart and summarized in the histogram, the treated samples (partly protected from the action of water) preserved a crush resistance after soaking with water that is about 80% compared to the original non-soaked cardboard. On the other hand, the non-treated sample had a crush resistance that was only 30% compared to the original after soaking with water. These early studies demonstrate that new surface modifying technologies can also be applied to materials of general use, such as pulp-based ones. Working both on the chemistry and on the surface morphology of the material, water repellence could be achieved in a hydrophilic material like paper, using very small amounts of material (the deposited

dry component was approximately 2.5 gr/m²). Treatments can be deposited at ambient temperature and pressure, and solvent removal is only required to stabilize them on paper. The proposed solutions allow post-use paper recycling. In fact, the water-repellent effect completely dissolves once paper is crumbled and reduced to pulp.

Riferimenti Bibliografici / References

- [1]** C. Majidi et alii - High Friction from a Stiff Polymer Using Microfiber Arrays. Physical Review Letters 97, (2006) 076103.
- [2]** H. K. Webb et alii - Wettability of natural superhydrophobic surfaces. Advances in Colloid and Interface Science 210 (2014) 58-64.
- [3]** C. Lee et alii - Fabrication of patterned surfaces that exhibit variable wettability ranging from superhydrophobicity to high hydrophilicity by laser irradiation. Applied Surface Science 288 (2014) 619-624.
- [4]** M. H. Kwon et alii - Fabrication of a super-hydrophobic surface on metal using laser ablation and electrodeposition. Applied Surface Science 288 (2014) 222-228.
- [5]** ISO 12192:2011 - Paper and board - Determination of compressive strength - Ring crush method.
- [6]** TAPPI T 822 - Ring crush of paperboard (rigid support method).

3.3

Coating - barriera ai grassi per materiali cellulosici

Ilaria Alfieri

Centro CIPACK

Università degli Studi di Parma

Ilaria Alfieri, Chimico Industriale e PhD in “Alimenti e Salute”, da più di dieci anni svolge attività di ricerca nel settore della formulazione di coating via sol-gel con lo scopo di conferire nuove proprietà a diverse tipologie di materiali (quali ceramici, vetro, metalli, plastiche, legno e carta) migliorandone le performance. Da alcuni anni collabora con il Centro Interdipartimentale CIPACK, dove si occupa in particolare dello sviluppo di lacche barriera ossigeno, coating antimicrobici e formulazioni antigrasso.

Packaging Alimentare

Nel settore alimentare, la carta e il cartone sono ampiamente utilizzati per il confezionamento di cibi ricchi di sostanze grasse: si pensi a fast food, primi piatti pronti, alimenti per animali, ecc... Le carte destinate all'imballaggio di alimenti sono quasi sempre sottoposte a trattamenti per migliorarne le caratteristiche funzionali, le proprietà di superficie, la resistenza all'umidità e alle sostanze grasse. Carte impermeabili ai grassi possono essere ottenute mediante un'accentuata disgregazione del reticolo fibroso, ottenibile per via chimica o meccanica con calandratura a caldo (carta pergamin). Un risultato analogo è ottenibile con i trattamenti con paraffina, emulsioni fluorurate o composti siliconici.

Un'alternativa ai trattamenti in massa è rappresentata dall'utilizzo di rivestimenti superficiali, che costituiscono una barriera fisica alla penetrazione di sostanze grasse nel supporto cartaceo. Diversi sono gli approcci a questa tecnologia: dal coating con soluzioni polimeriche a quello con cere ed emulsioni.

I polimeri convenzionalmente utilizzati nei processi di trattamento superficiale, come polietilene, polipropilene e polivinilidencloruro, tuttavia, presentano un grosso svantaggio: rendono la carta non riciclabile; per questo motivo le ultime ricerche nell'ambito della filiera del packaging cellulosico sono volte all'ottenimento di nuovi coating barriera ai grassi il cui utilizzo non pregiudichi la riciclabilità del substrato.

206

Biodegradabilità e compostabilità

La carta generalmente è un materiale biodegradabile, ovvero è un composto che può essere decomposto dai batteri saprofiti presenti in natura. Tali batteri, attaccando il materiale biodegradabile ed estraendo gli enzimi necessari per la decomposi-



Carta greaseproof
Greaseproof paper



Carta politenata
Polythene-coated paper



Carta "pergamino"
"Pergamin" paper

Img. 3.3.1

Esempi di carte antigrasso
Examples of greaseproof papers



Fig. 3.3.1
 Simboli di compostabilità
 Compostability symbols



Img. 3.3.2
 Esempio di formulazione da depositare sul cartoncino
 Example of formula to be deposited onto cardboard

Tabella 4 / Table 4
 Elenco delle formulazioni testate / List of the tested formulations

Coating	Componenti Components	Solvente Solvent
A 5%	POLISACCARIDE 1 al 5% 5% POLYSACCHARIDE 1	ACQUA WATER
A 10%	POLISACCARIDE 1 al 10% 10% POLYSACCHARIDE 1	ACQUA WATER
P	POLISACCARIDE 2 al 10% 10% POLYSACCHARIDE 2	ACQUA WATER
A+BOR	POLISACCARIDE 1 + SiO ₂ POLYSACCHARIDE 1 + SiO ₂	ACQUA WATER
P+BOR	POLISACCARIDE 2 + SiO ₂ POLYSACCHARIDE 2 + SiO ₂	ACQUA WATER
CA+P	POLISACCARIDE 2 + SALI DI CALCIO POLYSACCHARIDE 2 + CALCIUM SALTS	ACQUA WATER

TREMENTINA + COLORANTE / TURPENTINE + DYE

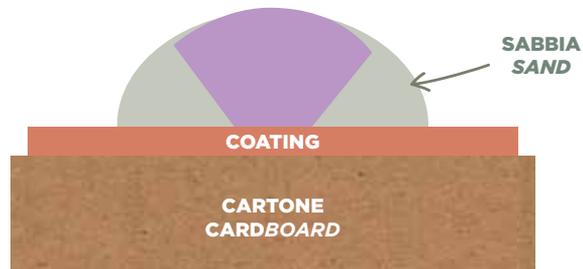


Fig. 3.3.2
 Schematizzazione del test con la trementina
 Scheme of the turpentine test

zione, riducono il materiale in sostanze semplici, facilmente assimilabili nel terreno. Va ricordato, inoltre, che i materiali cellulósici utilizzati nel packaging alimentare, sporchi di residui di cibo possono essere conferiti alla raccolta dell'organico, secondo le indicazioni della norma sui "Requisiti degli imballaggi recuperabili mediante compostaggio e biodegradazione" - UNI EN 13432 [1].

L'utilizzo di materiali cellulósici barriera ai grassi completamente riciclabili e biodegradabili rappresenta, quindi, un importante obiettivo per l'industria; in un mercato come quello del packaging alimentare, sempre piú attento alle caratteristiche di sostenibilità ambientale dei prodotti, stanno trovando giusto spazio materiali di derivazione naturale come l'amido o il chitosano, microrganismi quali batteri, funghi ed alghe, proteine ed enzimi impiegati in trattamenti barriera. Diffusi sono anche i rivestimenti di imballaggi alimentari in polimeri biodegradabili che forniscono una barriera contro oli e grassi [2].

Coating barriera a base di sostanze naturali

Proprio per mantenere la compostabilità dei materiali cellulósici, nei laboratori del centro CIPACK si è pensato di migliorarne la resistenza ai grassi ricorrendo all'uso di coating derivanti da sostanze naturali, in cui la parte "attiva", ossia capace di conferire le proprietà barriera desiderate è data da sostanze biodegradabili disperse all'interno di una opportuna matrice.

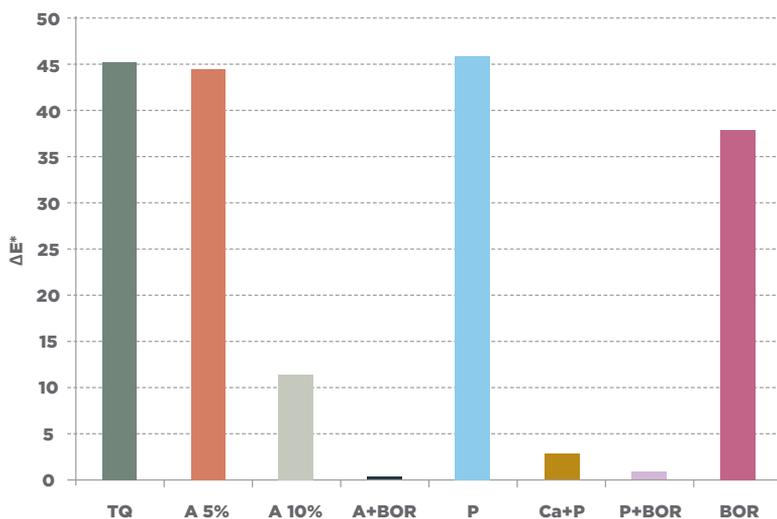
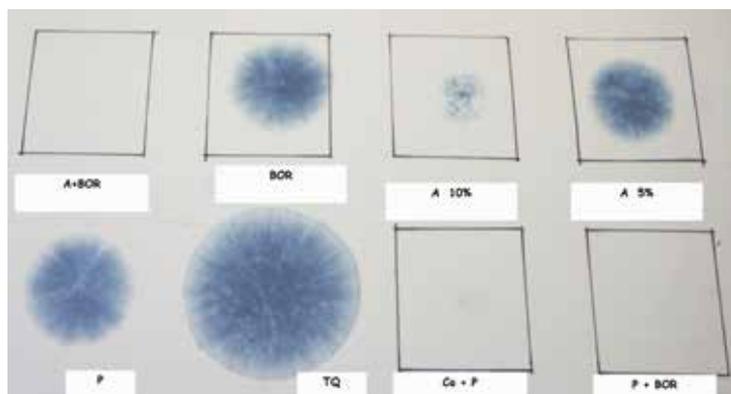


Fig. 3.3.3 - ΔE^* relativo alle macchie di trementina sul retro del cartoncino. TQ: campione non trattato
 ΔE^ corresponding to the turpentine stains on the back of the cardboard. TQ: non-treated sample*

Un primo screening è stato fatto testando sostanze appartenenti a tre grandi macro-famiglie: polisaccaridi, proteine e acidi grassi. Tra queste sostanze due polisaccaridi in particolare hanno dato i risultati migliori e sono stati testati anche in sinergia con una miscela a base di silice in soluzione (indicata con "BOR") o con sali di calcio con lo scopo di aumentare la compattezza del ricoprimento. Le diverse formulazioni testate, tutte a base acquosa, sono state depositate sui substrati cellulósici tramite brushing. Successivamente, per garantire una veloce evaporazione del solvente e stabilizzare la matrice inorganica sono stati eseguiti brevi trattamenti termici a bassa temperatura. Sui campioni ottenuti sono stati effettuati test per verificare le proprietà barriera ai grassi, valutando le variazioni di colore causate dal contatto con sostanze grasse.

Le proprietà conferite dal coating sono state valutate apportando alcune modifiche alla norma ASTM D 722. Per l'esecuzione della prova si è utilizzata trementina (come molecola simulante un grasso) colorata mediante aggiunta di Sudan Black (0,25% in peso su volume). La Fig.3.3.2 schematizza la modalità della prova: si pone sul campione di carta o cartoncino un cono di sabbia e su questo si versa una quantità nota di trementina colorata. Dopo intervalli di tempo noti si toglie la sabbia dal supporto e si verifica la presenza di eventuali macchie di colorante sul retro del campione.

Le prove sono state condotte utilizzando come supporto un cartoncino bianco con grammatura 150 g/m², mantenendo il supporto a contatto con la matrice oleosa per 30 minuti.



Img. 3.3.3

Macchie di trementina sul retro del cartoncino trattato coi diversi coating. TQ: campione non trattato

Turpentine stains on the back of the cardboard treated with the different coatings. TQ: non-treated sample

L'intensità delle macchie formate sul lato opposto è stata rilevata mediante l'utilizzo di uno spettrodensitometro portatile (Spectrodens Techkon), adottando lo Spazio Colore Lab (CIELab). Andando a misurare le coordinate cromatiche del campione prima e dopo la prova con la trementina è stato possibile calcolare il ΔE^* , indice della variazione di colore causata dallo sporco. All'aumentare del ΔE^* aumenta la percezione di differenza cromatica fra i due campioni misurati (Img.3.3.3).

La Fig. 3.3.3 mostra che i coating a base di polisaccaridi (A e P) non forniscono una significativa barriera, limitandosi a ridurre in piccola parte il passaggio della trementina; un discorso analogo può esser fatto per il coating di sola silice. L'aggiunta di silice (presente in piccola quantità) nelle formulazioni A e P invece aumenta notevolmente la proprietà barriera, al punto che non si nota il passaggio del colorante. Visti i buoni risultati ottenuti, con i coating migliori è stata eseguita una prova che potesse simulare una reale applicazione delle carte trattate con i coating bio-based; sono stati realizzati contenitori in cartoncino con grammatura 300 g/m² per simulare l'utilizzo di supporti cellulose, come recipienti per pasti "take-away" (Img.3.3.4). Nei contenitori così realizzati è stata messa della pasta al pomodoro riccamente condita, poi scaldata in microonde; una volta estratta la pasta dal fornello si è verificato se il condimento fosse passato attraverso il vassoio cellulose.

Come si può vedere (Img. 3.3.5 C), l'utilizzo di un cartoncino rivestito con il coating a base di polisaccaride e silice permette al materiale di resistere al riscaldamento: una volta estratto dal fornello a microonde il contenitore non mostra alcuna macchia di grasso e mantiene inalterate le caratteristiche estetiche iniziali, senza aver subito deformazioni.

I risultati ottenuti in queste prime prove permettono di pensare ad un reale utilizzo dei coating nel settore del packaging alimentare.

Dal momento che il contatto diretto con l'alimento espone l'imballaggio cellulose all'assorbimento di eventuali sostanze grasse o alla presenza di residui di cibo, la riciclabilità del pack risulta compromessa. A differenza dei tradizionali trattamenti barriera ai grassi, però, il vantaggio di questi coating è che le sostanze con cui sono formulati garantirebbero la compostabilità dell'imballaggio, offrendo un'alternativa sostenibile sia al punto di vista ambientale che da quello economico.



Img. 3.3.4

Prova con pasta
Test with pasta



a)
Retro contenitore non trattato
*Back of non-treated container
(TQ)*



b)
Retro contenitore con coatina
*Back of container with
coating P*



c)
Retro contenitore con coatina
*Back of container with coating
A+BOR*

Img. 3.3.5

Test contenitori
Test with packagings

3.3

Grease-Barrier Coating of Pulp-Based Materials

Ilaria Alfieri

CIPACK Centre
Parma State University

Ilaria Alfieri, an Industrial Chemist with a PhD in “Food and Health”, has been involved in research on the production of sol-gel based coatings for more than a decade, with the purpose of conferring new properties to different types of materials (such as ceramics, glass, metals, plastics, wood, and paper) and improving their performance. For a few years now she has been cooperating with Centro Interdipartimentale CIPACK in charge, in particular, of development of oxygen-barrier varnishes, antimicrobial coatings, and greaseproof compounds.

Food Packaging

Paper and board are widely used in the food sector for the packaging of fatty foodstuffs, including for example fast-food products, convenience meals, petfood, etc. Food-packaging paper tends to be treated to improve its functional properties, surface properties, resistance to moisture, and grease-proofing. Greaseproof paper can be obtained through the disaggregation of its fibrous mesh, to be achieved chemically or mechanically by hot calendering (pergamin paper). A similar result can be obtained with paraffin, fluorinated emulsions, or silicon compounds.

One alternative to mass treatments is the use of surface coatings that produce a physical barrier to grease penetration into the paper medium. Several approaches exist to this technology, ranging from coating with polymer-based solutions to the use of waxes and emulsions. However, polymers that are generally used for surface treatments, such as polyethylene, polypropylene, and polyvinyl-chloride, have one major drawback – they make paper impossible to recycle. This is why recent research in the paper packaging supply chain is focused on obtaining new grease-barrier coatings that, if used, do not affect substrate recycling.

Biodegradability and Compostability

Paper is usually biodegradable, i.e. it is a compound that can be broken down by saprophyte bacteria that are normally found in nature. Such bacteria attack the biodegradable material and extract the enzymes required for decomposition, thus breaking

down the material into simple substances that can be easily taken up into the soil.

It should also be noted that pulp-based food-packaging materials, soiled with food residues, can be collected as organic waste, as set out in the rule on “Requirements of packaging to be recovered by composting and biodegradation” – UNI EN 13432 [1].

The use of completely recyclable and biodegradable grease-barrier pulp-based materials is therefore an important goal for industry. A market like food packaging, closely focused on product environmental sustainability, is opening up to materials of natural origin, such as starch and chitosan, micro-organisms like bacteria, fungi, and algae, proteins and enzymes used as barrier treatments. Biodegradable polymers are also widely used to produce food-packaging coatings creating a barrier to oil and grease [2].

Bio-Based Grease-Barrier Coatings

In order to ensure the compostability of pulp-based materials, researchers at the CIPACK centrès labs tried to improve their resistance to grease by means of coatings obtained from natural substances, whose “active” fraction, i.e. the fraction that provides the desired barrier properties, derives from biodegradable substances dispersed within an appropriate matrix.

Screening was first performed via tests on substances from three large macro-families: polysaccharides, proteins, and fatty acids.

Of these, two polysaccharides, in particular, provided the best results and were also tested in synergy either with a silica-based solution (marked as “BOR”) or with calci-

um salts, in view of improving the coating's firmness. The different tested formulas – all water-based – were deposited onto the pulp substrates by means of brushing. In order to ensure quick solvent evaporation and stabilize the inorganic matrix, quick low-temperature thermal treatments were then performed. The samples thus obtained were tested for their grease-barrier properties by evaluating the colour changes produced by contact with fatty substances. The properties provided by the coating were evaluated after amending some points of norm ASTM D 722. The test was performed using turpentine (as a grease-simulating molecule) dyed with Sudan Black (0.25% weight vs. volume). Fig.3.3.2 contains a scheme of the testing method: a cone of sand is placed on the paper or cardboard sample and a specified amount of dyed turpentine is poured on it. After a specified time, the sand is removed from the medium and the back of the sample is checked for any dye stains. Tests were performed using 150 g/m² white cardboard, and keeping the medium in contact with the greasy matrix for 30 minutes.

The intensity of stains on the opposite side was assessed by means of a portable spectrodensitometer (Spectrodens Technikon), using the Spazio Colore Lab (CIELab). Measuring the colour coordinates of the sample before and after the turpentine test allowed to calculate the ΔE^* , i.e. the colour change index produced by staining. As the ΔE^* increased, the perceived colour difference between both measured samples also increased (Img.3.3.3).

Fig. 3.3.3 shows that the polysaccharide-based coatings (A and P) do not create a significant barrier, but only reduce turpentine penetration to a minor extent. The same

is true for silica-only coatings. On the other hand, the addition of silica (in small amounts) to formulas A and P significantly enhances the grease-barrier effect, so that no dye penetration is observed.

Considering the positive results, a test was performed with the best coatings in order to simulate a real-life application of paper treated with bio-based coatings. Some 300 g/m² cardboard containers were produced to simulate the use of pulp-based media as packs for take-away meals (Img.3.3.4).

The containers thus obtained were filled with pasta topped with a rich tomato sauce, which was then warmed up in a microwave oven and subsequently checked for any sauce penetration into the paper tray. As shown in Img. 3.3.5 C, the use of cardboard treated with the coating based on polysaccharide and silica ensures the material's resistance to heating: once withdrawn from the microwave oven, the container had no grease stains and its original look was unchanged, with no visible warping.

The results achieved in these early tests allow to envisage actual uses of coatings in the food packaging sector.

The exposure of paper packaging to the absorption of any greasy substances or food residues in case of direct contact with food prevents the pack's recyclability. However, unlike traditional grease-barrier treatments, one benefit of these coatings is that the substances used to produce them ensure pack compostability, thus providing a sustainable option, both from the environmental and from the economic viewpoint.

Bibliografia / References

[1] Come certificare la biodegradabilità della carta con la EN 13432, www.stampareblog.it, 28 gen. 2013 - UNI EN 13432, par. 4.2.6

[2] M.L. Gietl et al., Semiquantitative method for the evaluation of grease barrier coatings, *Progress in Organic Coatings* 66(2009)107-1112

CIPACK

Roberto Montanari

Che cos'è CIPACK

Nel luglio 2009, l'Università degli Studi di Parma ha approvato la proposta di istituzione del Centro Interdipartimentale per il Packaging, CIPACK, un laboratorio istituito con un preciso obiettivo: promuovere e coordinare attività di ricerca di base e applicata legate al mondo del packaging e dell'imbottigliamento, in particolare per il settore agroalimentare e farmaceutico. Un'idea nata da Roberto Rizzo, Professore Ordinario di Impianti Meccanici Industriali, e da Angelo Montenero, Professore Ordinario di Chimica generale e inorganica, oltre che Direttore del Dipartimento di Chimica Generale e Inorganica, Chimica Analitica, Chimica Fisica presso lo stesso ateneo. I dipartimenti dell'Università di Parma che hanno aderito in prima istanza al Cipack sono:

- Il Dipartimento di Ingegneria Industriale,
- Il Dipartimento di Chimica,
- Il Dipartimento di Medicina Clinica e Sperimentale,
- Il Dipartimento di Farmacia,
- Il Dipartimento di Scienze degli Alimenti,
- Il Dipartimento di Bioscienze,
- Il Dipartimento di Economia,
- Il Dipartimento di Fisica e Scienze della Terra "Macedonio Melloni".

Tutti questi dipartimenti conferiscono al Centro attrezzature e conoscenze specifiche attraverso la competenza dei rispettivi docenti, tra cui Professori Ordinari, Associati e Ricercatori. Il Centro è parte della Rete dell'Alta Tecnologia della Regione Emilia-Romagna ed è parte integrante del Tecnopolo dell'Università di Parma.

Che obiettivi ha? Che attività vengono svolte?

Il Centro svolge analisi sia sugli imballaggi sia sul processo industriale che coinvolge il packaging. L'attività di ricerca è flessibile e adattabile alle esigenze delle aziende e sfruttando le competenze multidisciplinari all'interno di CIPACK, vengono prese in considerazione tutte le problematiche inerenti agli imballaggi, dalle più semplici alle più complesse. È possibile chiedere semplicemente delle analisi o collaborare con il centro per progetti di ricerca di durata variabile. I principali filoni di ricerca sono:

- **Materiali innovativi per il packaging:** grazie all'esperienza accumulata anche in altri settori industriali i laboratori di chimica possono effettuare trattamenti superficiali su differenti materiali per gli imballaggi conferendo proprietà innovative senza trascurare i problemi ambientali del prodotto finito; ad esempio per materiali plastici, classici e innovativi (biopolimeri), si sono sviluppati coating per ridurre la permeabilità ai gas e

alla trasmissione della luce, sono stati realizzati studi sul food-packaging riguardanti il rilascio controllato di antibatterici per aumentare la conservazione degli alimenti. Per materiali cellulosici il Centro ha realizzato due tipi di trattamenti: il primo per rendere idrorepellente la superficie trattata e il secondo per fornire al materiale una barriera grassi. Entrambi i trattamenti sono stati pensati per sostituire la plastificazione dei materiali cartacei in modo da avere un prodotto riciclabile ed ecosostenibile.

• **Qualità e igiene nel confezionamento:** per il controllo della qualità del packaging o dei cibi confezionati, CIPACK sviluppa metodi ad hoc a seconda delle esigenze delle aziende. Grazie alla strumentazione a disposizione, è possibile valutare la qualità degli alimenti durante il confezionamento, l'eventuale contaminazione e sviluppare metodi per l'applicazione in linea di produzione. È possibile effettuare indagini estese qualitative e quantitative nel corso della shelf-life di prodotti alimentari, in relazione al tipo di confezionamento adottato, paragonando i risultati con quelli ottenuti impiegando sistemi di confezionamento e conservazione tradizionali. Si effettuano valutazioni del rischio di sviluppo di microorganismi patogeni in contenitori ad uso alimentare o farmaceutico. Inoltre CIPACK ha a disposizione lo strumento ISENose2000 che è un Sistema Olfattivo Artificiale per la rilevazione e il riconoscimento degli odori, attrezzatura versatile e di facile utilizzo sia per attività di studio e ricerca che per applicazioni industriali. Nello specifico è stato messo a punto per il controllo qualità degli imballi alimentari e per l'analisi della qualità delle materie prime.

• **Impianti evoluti per il confezionamento alimentare e farmaceutico:** il Centro offre consulenze complete nel campo della simulazione fluidodinamica di processi industriali e nella simulazione ad eventi discreti per sistemi di movimentazione, consentendo così la diminuzione delle prove sperimentali necessarie e nella possibilità di conoscere le caratteristiche e le eventuali inefficienze di un determinato processo a monte della installazione degli impianti. Questi servizi sono applicabili in particolare alle aziende operanti nel settore meccanico/alimentare e in ambito gestionale/logistico.

• **Impatto ambientale degli imballaggi:** utilizzando l'analisi LCA (Life Cycle Assessment) riferita all'imballo, al prodotto o all'intero processo, è possibile valutare le performance ambientali dei propri prodotti. Questo tipo di studio è lo strumento necessario per ottenere certificazioni ambientali ed etichette ecologiche finalizzate a politiche di green marketing. Nel Centro sono in oltre in corso studi sui materiali bio ed ecocompatibili e sulle tecniche necessarie al loro trattamento.

Roberto Montanari - Laureato in Ingegneria Meccanica con 110 e lode ed il titolo di dignità di stampa della tesi è Professore Ordinario di Impianti Industriali Meccanici, Presidente del Consiglio di Corso di Laurea Magistrale di Ingegneria Meccanica: Ingegneria degli Impianti e delle Macchine dell'Industria Alimentare, Direttore del Centro Interdipartimentale sul packaging CIPACK, Fondatore dello spin-off accademico FMB- Eng.In.E S.r.l., responsabile della internazionalizzazione del Dipartimento di Ingegneria Industriale. È autore di più di un centinaio di pubblicazioni scientifiche.

CIPACK

Roberto Montanari

What is the CIPACK? When was it established?

In July 2009, the Parma State University approved the proposed establishment of a laboratory called Centro Interdipartimentale per il Packaging - CIPACK - for the express purpose of promoting and coordinating base and applied research connected with the packaging and bottling business, particularly in the agro-food and pharmaceutical sectors. This was an idea of Roberto Rizzo, Full Professor of Industrial Mechanical Systems, and Angelo Montenero, Full Professor of General and Inorganic Chemistry, as well as Director of the Department of General and Inorganic Chemistry, Analytical Chemistry, and Physical Chemistry at the same university.

The departments of the Parma University that first joined the CIPACK included:

- *The Department of Industrial Engineering,*
- *The Department of Chemistry,*
- *The Department of Clinical and Experimental Medicine,*
- *The Department of Pharmacy,*
- *The Department of Food Sciences,*
- *The Department of Bio-Sciences,*
- *The Department of Economics,*
- *The Department of Earth Physics and Sciences "Macedonio Melloni".*

All these departments provide their equipment and specific know-how to the Centre through the competence of the respective professors, including Full Professors, Associate Professors, and Researchers. The Centre is a member of the High-Technology Network of the Emilia-Romagna Region, and an integral part of the Technical Section of the Parma University.

What are its goals? What activities does it carry out?

The Centre is focused on the analysis of packaging and of the industrial process involving packaging. Research is flexible and adjusted to the needs of companies. The CIPACK leverages on its cross-disciplinary skills to address all packaging-related issues, from simple ones to more complicated ones. The Centre is available to perform simple analyses or to cooperate on projects of variable duration. Its main research fields include:

• **Innovative packaging materials:** *with the experience developed, including in other industrial sectors, the chemistry labs can apply surface treatments to different packaging materials to obtain innovative properties, always with a focus on the environmental issues connected with end products. For example, coatings were developed for plastic materials - both classical and innovative (biopolymers) - to reduce gas permeability*

and light transmission, and studies were carried out on food packaging with a focus on the controlled release of antibacterial agents to improve food preservation. The Centre designed two types of treatments for paper and board: one of these allows to obtain waterproof surfaces, and the other provides a grease barrier. Both treatments were designed to substitute paper and board plasticizing and thus obtain recyclable and eco-sustainable products.

- **Packaging quality and hygiene:** the CIPACK develops ad hoc methods for the quality control of packaging or packaged products, based on company requirements. The available tools allow to evaluate food quality, as well as any contamination, during the packaging process and to develop in-line application methods. Extended qualitative and quantitative investigations can be carried out during the shelf-life of food products with reference to the type of packaging adopted, and results are compared with those obtained by means of traditional packaging and preservation systems. The risk of development of pathogenic microorganisms in food or drug containers is evaluated. The CIPACK also uses the instrument ISENose2000. This is an Artificial Olfactory System capable to record and recognize smells, a versatile, user-friendly equipment aimed both at study and research and at industrial applications. More specifically, it was designed to monitor the quality of food packaging and to analyze the quality of raw materials.

- **Advanced food and drug packaging systems:** The Centre provides comprehensive consulting services for the fluid dynamics simulation of industrial processes and for discrete event simulation for handling systems, thus allowing to reduce the number of required experimental trials and to learn about the properties and any inefficiencies of a specific process ahead of system installation. These services can be applied, in particular, in companies operating in the mechanical/food sector and in the handling/logistics sector.

- **The environmental impact of packaging:** The use of the LCA (Life Cycle Assessment) on packaging, products, or entire processes allows to evaluate the environmental performance of products. This kind of study is required to obtain environmental certifications and eco-labels aimed at the implementation of green-marketing policies. Studies are also under way at the Centre on bio and eco-compatible materials, as well as on the relevant processing techniques.

Roberto Montanari - With a degree with honors in Mechanical Engineering and a thesis recommended for publication, he is Full Professor of Mechanical Industrial Systems, Chairman of the Board of the Master's Course on Mechanical Engineering: Food Industry System and Equipment Engineering, Director of CIPACK – Centro Interdipartimentale sul packaging, Founder of the academic spin-off FMB-Eng.In.E S.r.l., internationalization manager of the Department of Industrial Engineering, and the author of about one hundred scientific publications.

3.4

Case

Study

Studio sperimentale per l'applicazione di trattamenti barriera ai grassi a base di sostanze naturali per imballaggi alimentari cellulosici

Agnese Piselli

Politecnico di Milano

Dipartimento di Design

Agnese Piselli è una dottoranda in Design al Politecnico di Milano: il suo campo di ricerca è la selezione di materiali in applicazioni professionali. Si è laureata in Design & Engineering al Politecnico di Milano (2013) con una tesi sperimentale sull'applicazione di trattamenti a base naturale per il food packaging. La ricerca è stata sviluppata in collaborazione con il Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "Giulio Natta" (Politecnico di Milano) e il CIPACK - Centro Interdipartimentale per il Packaging (Università degli Studi di Parma). Agnese ha lavorato come ricercatore presso INSTM - Consorzio Interuniversitario Nazionale per la Scienza e Tecnologia dei Materiali. È co-autore di alcune pubblicazioni nazionali e internazionali.

Introduzione

Le proprietà filmogene mostrate da alcuni polisaccaridi solubili in acqua, come descritto nei precedenti paragrafi, sono al centro dell'attività di ricerca del Centro Interdipartimentale per il PACKaging (CIPACK) di Parma. Dagli studi eseguiti è emerso come alcune formulazioni a base di sostanze naturali, oltre a mantenere la natura biodegradabile del supporto cellulosico, mostrino una particolare resistenza all'assorbimento di sostanze grasse [1]. Nel mercato degli imballaggi alimentari cellulosici, l'esigenza di aumentare la barriera ad oli e grassi è spinta soprattutto da due fattori: l'aumento delle vendite di alimenti ad alto contenuto lipidico (es. fast food, alimenti da forno, surgelati, pet food) e l'insorgere di fenomeni di contaminazione alimentare, dovuti alla migrazione di oli minerali dal substrato cellulosico riciclato all'alimento. I coating sviluppati e testati dal CIPACK si presentano come un'alternativa sostenibile e compostabile rispetto ai tradizionali trattamenti barriera ai grassi che, nella maggior parte dei casi, sono responsabili dell'incompatibilità del packaging in carta e cartoncino con la raccolta differenziata dei rifiuti organici [2]. A partire dagli esperimenti dei ricercatori del CIPACK, nei laboratori del Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "Giulio Natta" del Politecnico di Milano sono state condotte alcune prove sperimentali per simulare le condizioni di utilizzo di un imballaggio cellulosico alimentare. Tali esperimenti avevano l'obiettivo di verificare le proprietà barriera ad oli e grassi di tre formulazioni a base naturale sviluppate dal CIPACK (Tab. 3.4.1):

I primi due coating a base di polisaccaridi solubili in acqua (Tab. 3.4.1 e Img. 3.4.1) hanno portato ad un imbrunimento delle superfici cellulosiche trattate. Tale fenomeno, di particolare rilevanza nel mercato cartario, dove l'alto grado di bianco è una caratteristica ricercata sia dai produttori che dai consumatori, non è stato riscontrato nel caso della terza soluzione. Per questo motivo, a parità di resistenza ad oli e

Tab. 3.4.1

Descrizione delle formulazioni a base naturale utilizzate negli esperimenti
List of the tested formulas

Coating	Componenti Components	Solvente Solvent
A5 + BOR	Polisaccaride 1 AL 5% + SiO ₂ 5% Polysaccharide 1 + SiO ₂	ACQUA WATER
A10 + BOR	Polisaccaride 1 AL 10% + SiO ₂ 10% Polysaccharide 1 + SiO ₂	ACQUA WATER
P3 + BOR	Polisaccaride 2 AL 3% + SiO ₂ 3% Polysaccharide 2 + SiO ₂	ACQUA WATER

grassi, è preferibile utilizzare quest'ultimo coating. Proprietà estetica comune a tutti i trattamenti testati è il conferimento di un aspetto superficiale lucido e liscio, che rende il supporto cartaceo trattato visivamente simile ad una superficie plastificata.

Preparazione dei campioni

Prima di avviare la vera e propria fase sperimentale, è stata condotta una ricerca di mercato per capire quali supporti cellulósici fossero i più utilizzati a contatto con alimenti grassi. Diverse tipologie di cartoncini alimentari (impiegati negli imballaggi per “fast food”) sono stati selezionati grazie alla consultazione di alcune aziende produttrici di materiale per packaging alimentare. Nei diversi esperimenti sono stati impiegati campioni in cartoncino non trattati e trattati antigrasso (trattamenti a base di emulsioni fluorurate), usato come base di confronto per l'esperimento. Ciascun campione è stato contrassegnato con una sigla che indica: la composizione del materiale di base in fibra vergine (VER) o riciclata (RIC), la grammatura del foglio e la presenza o meno di trattamenti superficiali (TQ, tal quale; TF, trattamento a base di fluorurati, T A5 + BOR ecc., trattamenti a base naturale formulati dal CIPACK). La lettera finale nella sigla identifica, infine, il tipo di stesura del trattamento a pennello (P) o spray (S). Per comprendere meglio la struttura di una sigla dei campioni, si riporta un esempio: “RIC 250 – T (P3 +BOR) P” caratterizza un campione di cartoncino composto anche di fibre riciclate di grammatura 250 g/m², trattato a pennello con coating formulato a base naturale sviluppato dai ricercatori del CIPACK (Tab. 3.4.2)



Img. 3.4.1

Coating a base di naturale formulati dal CIPACK
Bio-based coating formulas prepared at the CIPACK

Tecniche di stesura del coating

I metodi di stesura dei trattamenti superficiali impiegati nell'industria del packaging cellulosico sono molteplici. I processi possono essere scelti in base alla sostanza che funge da barriera (es. soluzione in polvere, soluzione liquida, ecc.), al tempo macchina, al processo di asciugatura, ecc. Nel nostro caso, disponendo di campioni di dimensioni ridotte, si è deciso in fase sperimentale di ricorrere alla tecnica di stesura a pennello, simulante il processo industriale di spalmatura, e a spruzzo con pistola spray, molto fedele al metodo di spray coating. Per poter determinare la quantità di coating depositato sul provino, si è pesato ogni campione prima e dopo il trattamento. La quantità media di soluzione depositata a pennello è stata di circa 50 g/m², molto superiore al quantitativo steso con processo industriale (circa 20 g/m²). La quantità di soluzione stesa, invece, con metodo spray, si è rivelata in linea con il valore di deposizione tramite spray coating industriale (circa 20 g/m²). Ogni campione trattato con coating a base naturale è stato sottoposto ad una fase di asciugatura, lasciando riposare a temperatura ambiente i provini per almeno 12 ore [1].

Prove sperimentali

224

Un imballaggio per alimenti ad alto contenuto lipidico deve anzitutto impedire l'assorbimento di oli e grassi da parte del materiale cellulosico, proteggendo l'utente sia dal contatto con eventuali sostanze oleose, che prevenendo possibili cessioni di sostanze dal materiale all'alimento. L'obiettivo principale delle prove sperimentali condotte è quello di valutare la resistenza all'assorbimento di grassi e oli da parte del supporto cellulosico (Test 1 - Kit Test), la velocità di diffusione delle sostanze grasse al variare della temperatura (Test 2 - Prova della goccia d'olio) e la resistenza del coating in punti critici dell'imballaggio (Test 3 - Prova in piega).

Test 1 – Kit Test

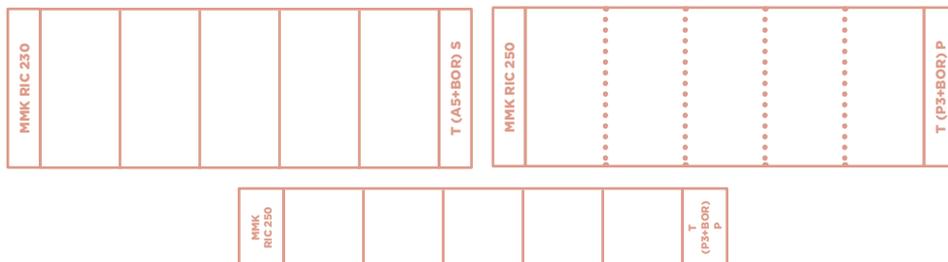
Comunemente utilizzato nell'industria cartaria per analizzare il livello di resistenza a oli, grassi e cere di carta e cartoncino trattati a base di fluorurati, il metodo TAPPI T 559 cm-12, meglio conosciuto come "Kit Test", prevede l'uso di 12 reagenti, differenti per caratteristiche chimiche e fisiche. I reagenti, formulati miscelando toluene, eptano e olio di ricino, vengono numerati in ordine crescente in base alla loro aggressività chimica. Il reagente più aggressivo non assorbito dal supporto cellulosico, stabilisce l'indice di resistenza ad oli e grassi della carta o del cartoncino [3].

Una volta preparati campioni e soluzioni, si sono testati i differenti supporti cellulosici trattati e non, seguendo il metodo TAPPI T 559 cm-12. La fase sperimentale del

Tab. 3.4.2

Campioni di cartoncini alimentari utilizzati negli esperimenti
Samples of food packaging cardboard used for the trials

Sigla Acronym	Tipologia Type	g/m ²	Composizione Composition
VER 230-TQ	Non trattato <i>Non-treated</i>	230	90% fibra vergine + 10% patina <i>90% new fibre + 10% glaze</i>
VER 230-TF	Trattato con emulsioni fluorurate <i>Treated with fluorinated emulsions</i>	230	90% fibra vergine + 10% patina <i>90% new fibre + 10% glaze</i>
RIC 250-TQ	Non trattato <i>Non-treated</i>	250	15% fibra vergine + 72% fibra riciclata (PIW) + 13% patina <i>15% new fibre + 72% recycled fibre (PIW) + 13% glaze</i>
RIC 280-TF	Trattato con emulsioni fluorurate <i>Treated with fluorinated emulsions</i>	280	15% fibra vergine + 72% fibra riciclata (PIW) + 13% patina <i>15% new fibre + 72% recycled fibre (PIW) + 13% glaze</i>

**Fig. 3.4.1**

Schema campione Kit Test (in alto a sx), per “prova in piega” (in alto a dx) e per “prova della goccia d’olio” (in basso)

Schema of samples for the Kit Test (top left), the “Fold Test” (top right), and the “Oil Drop Test” (below)

**Img. 3.4.2**

Reagente e Strumenti per il Kit Test
Reagents and Kit Test instruments

metodo normato prevede la selezione di una soluzione Kit di numero intermedio e il successivo posizionamento di una goccia (0.035-0.05 mL) di tale soluzione sul campione. Dopo aver atteso 15 secondi, l'eccesso di soluzione viene rimosso con carta assorbente, e si procede all'esame dell'area interessata.

La presenza di una macchia sulla superficie del campione denota l'assorbimento della soluzione Kit e, conseguentemente, il fallimento della barriera. Il procedimento si ripete fino al momento in cui il più alto numero di soluzione Kit non viene assorbito. La procedura viene, inoltre, ripetuta su un campione rappresentativo di 3 provini, al fine di verificare l'omogeneità del trattamento e dei risultati. Il calcolo aritmetico dei valori medi delle soluzioni Kit non assorbite dai quattro substrati cellulose testati, rappresenta il grado di resistenza ad oli e grassi della tipologia di campione selezionato per la prova. Il valore medio è stato approssimato a 0,5 unità. Confrontando le proprietà barriera ai grassi tra i campioni tal quali, trattati con fluorurati o trattati con i coating a base di polisaccaridi solubili in acqua formulati dal CIPACK, è emerso come questi ultimi offrano prestazioni superiori anche rispetto ai trattamenti comunemente utilizzati nel settore (a base di emulsioni fluorurate). Tra le due tecniche di stesura impiegate, i risultati più omogenei sono stati riscontrati nei campioni di cartoncino trattati tramite spray coating. Sebbene i migliori risultati (resistenza grado 12) siano stati ottenuti con trattamento spray su supporto cellulose vergine, anche nel caso di supporti riciclati i valori di resistenza ad oli e grassi hanno superato il grado 11.

Le tabelle e figure sottostanti riportano i valori registrati effettuando Kit Test su campioni in fibra vergine e riciclata trattati tramite spray coating con la prima soluzione (Tab. 3.4.3 e Tab. 3.4.4) sviluppata nei laboratori del CIPACK di Parma.

Test 2 – Prova della goccia d'olio

Il secondo test condotto nei laboratori del Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "Giulio Natta" del Politecnico di Milano è una prova empirica per misurare la resistenza di un supporto cartaceo all'assorbimento di sostanze grasse in condizioni variabili di temperatura. Tale test è stato denominato "Prova della goccia d'olio". La prova valuta la capacità di assorbimento di una goccia d'olio di ricino su un campione condizionato in stufa fino a 120° C, simulante ad esempio la condizione di utilizzo di un packaging alimentare contenente alimenti ad alta temperatura (es. fast food), o riscaldati in forno (es. piatti pronti) [4].

La "Prova della goccia d'olio" risulta essere particolarmente importante poiché tra i fattori che aumentano la possibilità di assorbimento di sostanze grasse da parte di un packaging cellulose, vi è proprio il contatto con alimenti caldi. Tale prova permette, quindi, di evidenziare le differenze nei comportamenti d'assorbimento di una goccia di olio di ricino da parte dei diversi substrati, trattati o non trattati.

Tab. 3.4.3

Risultati Kit Test su MMK VER 230 - T (A5 + BOR) S
 Results of the Kit Test on MMK VER 230 - T (A5 + BOR) S

Campione Sample	Grado Grade resist. T - S	Grado Grade resist. T - P	Grado Grade resist. TQ	Grado Grade resist. TF
MMK VER 230 - T (A5 + BOR) S	12	8	6	7
MMK VER 230 - T (A5 + BOR) S	12	9	6	7
MMK VER 230 - T (A5 + BOR) S	12	7	5	8
MMK VER 230 - T (A5 + BOR) S	12	9	4	9
Valore medio / Mean Value	12	8	5	8

MMK VER 230 - TQ
 VALORE MEDIO = 5
 MEAN VALUE = 5



MMK VER 230 - TF
 VALORE MEDIO = 8
 MEAN VALUE = 8



MMK VER 230 - T(A5+BOR)S
 VALORE MEDIO = 12
 MEAN VALUE = 12

**Img. 3.4.3**

Confronto campioni Kit Test su MMK VER 230
 Comparison of samples in the Kit Test on MMK VER 230

Tab. 3.4.4

Risultati Kit Test su MMK RIC 250 - T (A5 + BOR) S
 Results of the Kit Test on MMK RIC 250 - T (A5 + BOR) S

Campione Sample	Grado Grade resist. T - S	Grado Grade resist. T - P	Grado Grade resist. TQ	Grado Grade resist. TF
MMK RIC 250 - T (A5 + BOR) S	12	9	3	7
MMK RIC 250 - T (A5 + BOR) S	12	12	4	6
MMK RIC 250 - T (A5 + BOR) S	11	12	5	6
MMK RIC 250 - T (A5 + BOR) S	12	9	5	5
Valore medio / Mean Value	12	11	4	6

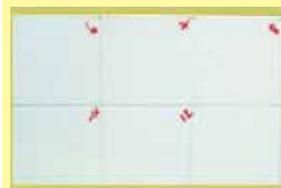
MMK RIC 250 - TQ
 VALORE MEDIO = 4
 MEAN VALUE = 4



MMK RIC 250 - TF
 VALORE MEDIO = 6
 MEAN VALUE = 6



MMK RIC 250 - T(A5+BOR)S
 VALORE MEDIO = 12
 MEAN VALUE = 12

**Img. 3.4.4**

Confronto campioni Kit Test su MMK RIC 250
 Comparison of samples in the Kit Test on MMK RIC 250

Dopo aver depositato una goccia d'olio di ricino (0.035-0.05 mL) sul provino, esso viene trasferito in forno, dove si monitora l'assorbimento delle gocce d'olio fino a 120 minuti. I dati indicativi per il confronto dei diversi campioni sono stati il diametro della macchia, la presenza di aloni nel retro del supporto (testimonianza del passaggio della goccia), il confinamento della goccia (dilatazione o conformazione sferica), ecc [1] (Img. 3.4.5).

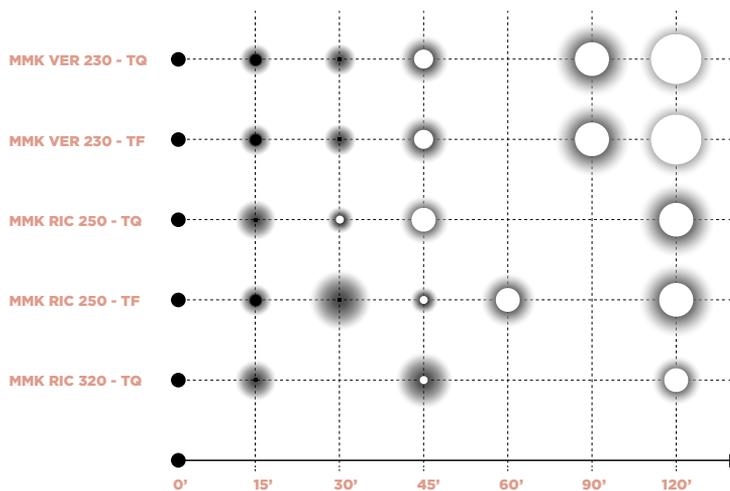
Col passare del tempo, i provini non trattati o trattati con emulsioni fluorurate, condizionati in forno, hanno mostrato fenomeni di assorbimento proporzionali alla temperatura a cui erano sottoposti. Tutti i campioni trattati con emulsioni fluorurate, in materiale sia vergine che riciclato, hanno mostrato evidenti fenomeni di assorbimento, sia sulla superficie del provino che nel retro. Le figure che seguono mostrano come dal momento di deposizione della goccia d'olio, col passare dei minuti, si osservi prima la sua espansione, poi i primi fenomeni di assorbimento (tra 15 e 30 minuti) e di passaggio della goccia nel retro del provino (45 minuti circa), denotando il suo completo assorbimento alla fine della prova. (Fig. 3.4.2)

Nel caso dei campioni trattati con coating a base naturale, invece, non è stato osservato alcun fenomeno di assorbimento, se non puntuale: le gocce, caratterizzate anche dopo due ore da un aspetto sferico, sono rimaste confinate sulla superficie del provino nello stesso punto in cui erano state deposte. Trascorse due ore e asciugata la superficie del campione per eliminare l'eccesso d'olio, nella maggior parte dei casi non sono state evidenziate macchie o aloni sui provini trattati con i coating



Img. 3.4.5

Confronto fronte/retro dopo condizionamento a 120°C per 120 minuti
Front/back comparison after conditioning at 120°C for 120 minutes



- **deposizione goccia**
drop deposition
- **inizio espansione**
start of expansion
- **assorbimento**
absorption
- **passaggio sul retro**
transfer to back

Fig. 3.4.2

Schema osservazione comportamento goccia d'olio in base al tempo
Scheme of the observed oil drop's time-based behaviour

a base naturale formulati dal CIPACK. Gli unici fenomeni di assorbimento puntuale che sono stati registrati hanno fatto presupporre difetti di stesura del coating (Img. 3.4.6).

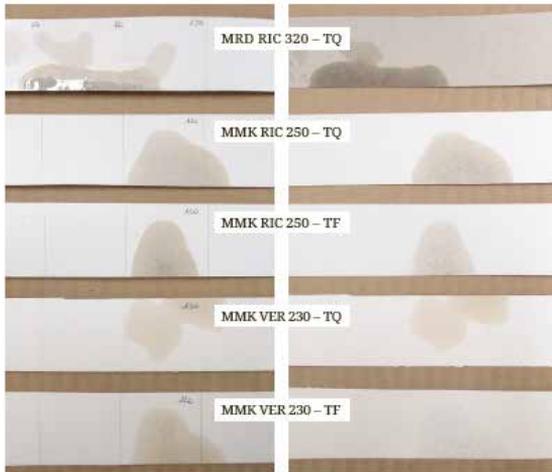
Test 3 - Prova in piega

Un aspetto fondamentale legato alla lavorazione di imballaggi cellulosici è collegato alle operazioni di piega. Critica risulta, infatti, la garanzia dell'integrità del trattamento superficiale nei punti di piega: il coating, se steso sul substrato cellulosico in fase piana, in corrispondenza dei punti di piega tende a rompersi. Conseguentemente, la rottura della barriera ai grassi nei punti di piega determina la perdita di funzionalità del packaging stesso. La prova sperimentale condotta permette di valutare la resistenza all'assorbimento di sostanze grasse in tali punti: una volta che il provino è piegato a 90°, una goccia di olio di ricino (0.035-0.05 mL) viene depositata in corrispondenza della piega e, successivamente, è misurato il tempo di attraversamento della goccia d'olio sul retro del supporto cellulosico.

Mentre i risultati dei test precedenti hanno confermato le buone proprietà barriera a grassi e oli dei trattamenti a base naturale formulati dai ricercatori del CIPACK, la prova in piega ha fatto emergere delle criticità legate alla "flessibilità" dei coating naturali applicati su substrato cellulosico.

In tutti i casi, infatti, si registrano fenomeni di assorbimento col passare del tempo e, nella maggioranza dei casi, non si registra un sensibile miglioramento delle proprietà barriera ad oli e grassi rispetto al materiale trattato con emulsioni fluorurate. Solo in alcuni casi, come ad esempio in un campione di cartoncino in fibra vergine trattato dopo piega, il tempo medio di assorbimento della goccia d'olio in corrispondenza della piega ha addirittura superato quello registrato per un campione trattato a base di emulsioni fluorurate. Occorre tuttavia sottolineare alcune problematiche legate alla convenienza in termini di processo e costi di lavorazione di tale soluzione.

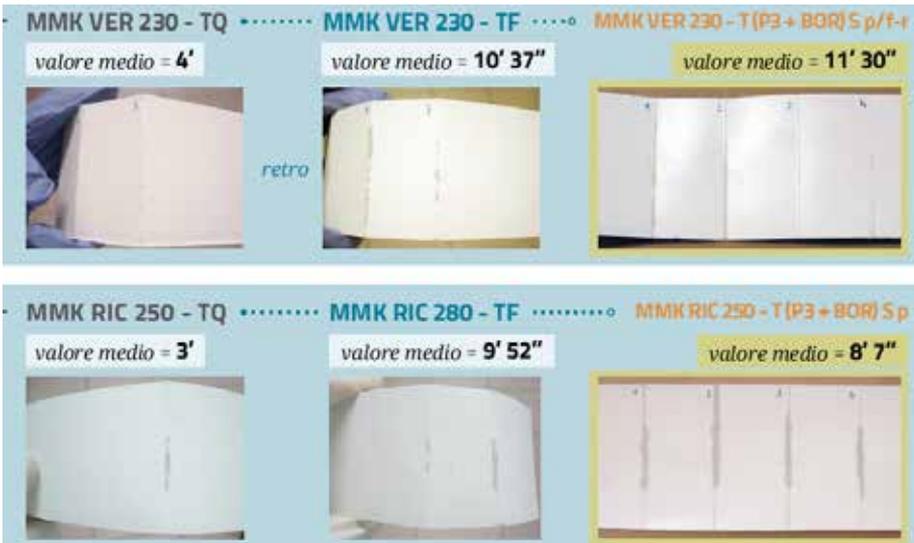
L'incremento di flessibilità dei coating testati, tramite l'aggiunta di sostanze a base naturale che agiscano come "plasticizzanti", rappresenta un argomento d'interesse per successive sperimentazioni [5].



Img. 3.4.6

Confronto fronte/retro dopo condizionamento a 120°C per 120 minuti (campioni TQ e TF)

Front/back comparison after conditioning at 120°C for 120 minutes (samples TQ & TF)



Img. 3.4.7 - Confronto tempi di assorbimento di differenti tipologie di campioni in fibra vergine e riciclata trattati dopo piega

Comparison between the absorption time of different types of new and recycled fibre samples after folding.

Scenari d'applicazione dei trattamenti naturali

Come descritto nei precedenti paragrafi, analizzando le divisioni merceologiche in cui sono richieste caratteristiche di oleorepellenza (prodotti per la conservazione e la cottura degli alimenti, contenitori per surgelati, piatti pronti e fast food, prodotti da forno e da pasticceria, cioccolata e cacao in polvere, frutta secca, pet-food, etc.), si è notato come le soluzioni attualmente impiegate siano poco sostenibili sia in termini economici che ambientali. La tabella 3.4.5 sintetizza alcune soluzioni adottate nel mercato per garantire specifiche proprietà ad alcuni packaging alimentari per prodotti ad alto contenuto di lipidi [6, 7, 8].

Nei packaging alimentari oleorepellenti, l'impiego di fibra vergine, che presenta costi energetici ed ambientali notevoli, ma è una garanzia imprescindibile per la sicurezza dell'alimento, non è quasi mai valorizzato. I tradizionali imballaggi trattati antigrasso, infatti, non possono né essere conferiti alla raccolta differenziata, per la presenza di residui di cibo, né essere compostati, in quanto rivestiti con materiali non biodegradabili. L'impiego dei trattamenti barriera ai grassi a base di sostanze naturali, si rivela un'alternativa sostenibile in sostituzione ai tradizionali trattamenti oleorepellenti e un'opportunità interessante per vincere una tra le più importanti sfide nel settore cartario: rendere sicuro l'uso di fibre riciclate nel packaging alimentare [9].

Tab. 3.4.5

Comparti merceologici d'interesse per l'applicazione dei trattamenti barriera ai grassi studiati, relative proprietà dell'imballaggio e materiali tradizionalmente impiegati.

Product groups of interest for the application of the studied grease-barrier treatments, relevant packaging properties, and traditional materials used.

Prodotto <i>Product</i>	Proprietà dell'imballaggio <i>Packaging Properties</i>	Materiali Convenzionali <i>Traditional Materials</i>
Prodotti conservazione e cottura alimenti <i>Food preservation and cooking products</i>	_ Resistenza ad alte e basse temperature _ Barriera ai grassi _ Bassa permeabilità ossigeno _ <i>Resistance to high and low temperatures</i> _ <i>Grease barrier</i> _ <i>Low oxygen permeability</i>	Alluminio, cartoncino + PET, PP, PET e C-PET <i>Aluminium, cardboard + PET, PP, PET e C-PET</i>
Piatti pronti <i>Convenience meals</i>	_ Barriera ai grassi _ Bassa permeabilità ossigeno e vapore acqueo _ <i>Grease barrier</i> _ <i>Low oxygen and water vapour permeability</i>	Vaschette in alluminio, PE, PP, cartoncino + PET <i>Aluminium trays, PE, PP, cardboard + PET</i>
Prodotti surgelati <i>Deep-frozen products</i>	_ Barriera ai grassi _ Bassa permeabilità ossigeno e vapore acqueo _ Barriera alla luce _ <i>Grease barrier</i> _ <i>Low oxygen and water vapour permeability</i> _ <i>UV Light barrier</i>	Multilayer, LDPE, cartoncino + PVC <i>Multilayer, LDPE, cardboard + PVC</i>
Prodotti da forno secchi <i>Dry baked products</i>	_ Barriera ai grassi _ Bassa permeabilità ossigeno e vapore acqueo _ Barriera alla luce _ Resistenza meccanica _ <i>Grease barrier</i> _ <i>Low oxygen and water vapour permeability</i> _ <i>UV Light barrier</i> _ <i>Mechanical resistance</i>	Carta kraft con LDPE, C/ALU/PE, C+OPP met, C+PE met, PET+OPP, OPP+PET met +PE, OPP+OPP, PET+ALU+PE <i>Kraft Paper with LDPE, C/ALU/PE, C+OPP met, C+PE met, PET+OPP, OPP+PET met +PE, OPP+OPP, PET+ALU+PE</i>

3.4

Case study

Experimental Study on the Application of Bio-Based Grease-Barrier Treatments to Paper and Board Food Packaging

Agnese Piselli

Politecnico di Milano
Design Department

Agnese Piselli is a PhD student in Design at Politecnico di Milano: her research field is material selection for professional appliances. She got her Master's Degree in Design & Engineering at Politecnico di Milano (2013), with a thesis that examined the application of natural-based treatments on food paper packaging. The research has been developed in collaboration with the Department of Chemistry, Material and Chemical Engineering "Giulio Natta" (Politecnico di Milano) and CIPACK - Interdepartmental Centre for Packaging (Università degli Studi di Parma). Agnese worked as a research fellow at INSTM - National Interuniversity Consortium of Materials Science and Technology (Italy). She is co-author of publications on national and international journals.

Introduction

The coating properties characterizing certain water-soluble polysaccharides, as described above, are at the focus of research at the Centro Interdipartimentale per il PACKaging (CIPACK) of Parma. Recent studies showed that certain bio-based formulas retain the biodegradable properties of the paper medium, while also showing enhanced resistance to the absorption of fatty substances [1].

Two main factors call for an improvement of the grease and oil barrier on the paper and board food packaging market: the increasing sales of high-fat foodstuffs (e.g. fast food products, baked products, deep-frozen products, petfood) and the food contamination caused by the migration of mineral oils from recycled paper media to food. The coatings developed and tested at the CIPACK provide a sustainable and compostable alternative to traditional grease-barrier treatments that, in most cases, make paper and board packaging incompatible with separate organic waste collection [2]. Following the tests performed by researchers at the CIPACK, a few experimental trials were carried out in the labs of the Department of Chemistry, Materials, and Chemical Engineering "Giulio Natta" of the Politecnico di Milano to simulate the usage conditions of paper food packaging. Such trials were aimed at reviewing the oil and grease-barrier properties of three bio-based formulas developed at the CIPACK. The first two water-soluble polysaccharide-based coatings (Tab. 3.4.1 and Img. 3.4.1) caused the darkening of the treated paper surfaces. This phenomenon is particularly relevant on the paper market, where a high grade of white is pursued both by manufacturers and consumers, and was not observed when using

the third option. This is why, with the same resistance to oil and grease, this coating is preferred. All the tested treatments share a bright and smooth surface texture, which makes the treated paper medium similar to a plasticized surface.

Sample Preparation

Before starting the actual experimental phase, a market survey was carried out to identify which paper and board media were most frequently used in contact with high-fat foodstuffs. Different types of food packaging cardboard (used for fast-food packaging) were selected following interviews with manufacturers of food packaging materials. Non-treated and greaseproof cardboard samples (treated with fluorinated emulsions) were used for the trials. Each sample was marked with an acronym stating: the composition of the material, based either on new fibres (VER) or on recycled fibres (RIC), the weight of the paper sheet, and the existence of any surface treatments (TQ: as such; TF: treatment based on fluorinated emulsions; T A5+ BOR etc.: bio-based treatment formulas designed at the CIPACK). The final letter in the acronym stands for the treatment application method – either brushing (P) or spraying (S). The following example provides better understanding of the structure of a sample acronym: "RIC 250-T(P3 +BOR) P" describes a cardboard sample that is partly made up of 250 g/m² recycled fibres, brush-treated with a bio-based coating developed by researchers at the CIPACK.

Coating application techniques

Multiple methods exist to apply the surface treatments used in the paper packaging industry. Processes can be selected according to the substance used as a barrier (e.g. powder solution, liquid solution, etc.), to the machine time, to the drying process, etc. In our case, using small-sized samples, we decided to use the brushing technique for the tests, simulating the industrial application process, as well as spraying with a spray pistol, very similar to the spray coating method. In order to determine the amount of coating deposited onto the specimen, each sample was weighed before and after treatment. The average amount of brush-deposited solution was approximately 50 g/m², much greater than the amount applied industrially (approximately 20 g/m²). On the other hand, the amount of sprayed solution was in line with the industrial spray coating deposition value (approximately 20 g/m²). Each sample treated with a bio-based coating was dried by leaving the specimen rest at ambient temperature for at least 12 hours [1].

Experimental trials

Packaging for high-fat foodstuffs should first and foremost prevent the absorption of oil and grease by the paper medium, while both protecting the user from contact with any oily substances and preventing any transfer of substances from the material to food. The performed trials were primarily aimed at evaluating the paper medium's resistance to grease and oil absorption (Test 1 - Kit Test), the spreading speed of fatty substances as temperature changed (Test 2 - Oil Drop

Test), and the coating's resistance in critical parts of the pack (Test 3 - Fold Test).

Test 1 - Kit Test

Generally used in the paper industry to evaluate the resistance of paper and board treated with substances based on fluorinate emulsions to oil, grease, and wax, the TAPPI T 599 cm-12 method, also known as "Kit Test," provides for using 12 reagents with different chemical and physical properties. The reagents, produced by mixing toluene, heptane, and castor oil, are numbered in increasing order according to their chemical aggressiveness. The most aggressive reagent that is not absorbed by the paper medium determines the index of resistance of paper and board to oil and grease [3]. After preparing the samples and solutions, the individual treated and non-treated paper media were tested according to the TAPPI T 559 cm-12 method. The experimental phase of the standard method provides for selection of a Kit solution with an intermediate number and subsequent placing of a drop (0.035-0.05 mL) of such solution onto the sample. After waiting for 15 seconds, the excess solution is removed with blotting paper, and the area of interest is examined. The presence of a stain on the sample's surface points out to the absorption of the Kit solution and, therefore, to failure of the barrier. The process is repeated until the Kit solution with the highest number is not absorbed. It is further repeated for 3 more specimens, in order to check for treatments and results homogeneity. The arithmetic calculation of the mean values of the Kit solutions not absorbed by the four tested paper media represents the degree of resistance to oil and fat of the type of sample

selected for the test. The mean value was rounded off to 0.5 units.

A comparison of the grease-barrier properties of the samples as such, treated with fluorinated emulsions, or treated with the water-soluble polysaccharide-based coatings designed at the CIPACK showed that the latter offer a higher performance, also vs common treatments used in the sector (based on fluorinated emulsions). Comparing both application techniques, more homogeneous results were obtained for the cardboard samples treated with spray coating. While the best results (grade 12 resistance) were obtained with the spray treatment on new paper media, values of resistance to oil and grease above 11 were also obtained for the recycled media. The tables and figures in the previous pages show the values recorded in the Kit Test performed on new and recycled fibre samples treated by spray coating with the first option (Tab. 3.4.3 and Tab. 3.4.4) developed in the labs of the CIPACK in Parma.

Test 2 – Oil Drop Test

The second test performed in the labs of the Department of Chemistry, Materials, and Chemical Engineering “Giulio Natta” of the Politecnico di Milano is an empirical test aimed at measuring the resistance of a paper medium to the absorption of fatty substances under variable temperature conditions. The test, called “Oil Drop Test,” evaluates the ability to absorb a drop of castor oil placed on a sample warmed up to 120 °C simulating, for example, the use of food packaging containing high-temperature foodstuffs (e.g. fast food), or warmed up in an oven (e.g. convenience meals) [4]. The “Oil Drop Test” is very important, in that factors enhancing the absorption of fatty substances by paper

packaging include contact with hot food.

Therefore this test allows to highlight the different absorption degree of a castor oil drop by the different media, both treated and non-treated.

A drop of castor oil (0.035-0.05 mL) was deposited onto the specimen, which was then placed into an oven. Oil drop absorption was monitored for up to 120 minutes. Relevant data for comparison of the different samples included the stain's diameter, the presence of any marks on the back of the medium (demonstrating the drop's penetration), the confinement of the drop (dilation or spherical shape), etc. (Img. 3.4.5) [1]. As time passed the specimens, either non-treated or treated with fluorinated emulsions and conditioned in the oven, showed an absorption proportional to the temperature applied to them. All the samples treated with fluorinated emulsions, made both of new and recycled fibres, clearly showed signs of absorption, both on the surface and on the back of the specimen. The figures below show that, from deposition, the oil drop first expands, then is absorbed (after 15 to 30 minutes), and finally passes to the back of the specimen (after about 45 minutes), thus achieving full absorption at the end of the test (Fig. 3.4.2). On the other hand, no absorption, except punctual, was observed in the case of bio-based coatings: the drops, still spherical after two hours, remained confined to the specimen's surface exactly where they had been deposited. After two hours, and after drying the sample's surface to remove any excess oil, no stains or marks were observed in most cases on the specimens treated with the bio-based coatings designed at the CIPACK. The only punctual absorption recorded led to assume inappropriate coating application (Img. 3.4.6).

Test 3 - Fold Test

One fundamental issue connected with the processing of paper and board packaging concerns folding. Ensuring the integrity of surface treatment at the folding points is, in fact, critical: if spread onto the flat paper medium near the folding points, coating tends to crack. Therefore, breaking of the grease barrier at the folding points results into reduced functionality of packaging. The experimental trial performed allowed to evaluate resistance to the absorption of fatty substances at such points: after folding the specimen at 90°, a castor oil drop (0.035-0.05 mL) was deposited near the fold. The time it took for the oil drop to pass through to the back of the paper medium was then measured. While results of prior tests confirmed good barrier properties against grease and oil of the bio-based treatments designed by researchers at the CIPACK, the fold test highlighted criticalities connected with the “suppleness” of the bio-based coatings applied to paper media. In all cases, in fact, absorption occurred in time and, in most cases, no significant improvement of the oil and grease barrier properties was observed compared to the material treated with fluorinated emulsions. Only in a few cases, such as with a new fibre cardboard sample treated after folding, was the average absorption time of the oil drop near the fold even longer than the time recorded for a sample treated with fluorinated emulsions. However, a few issues, connected with the processing and production costs of this option, should be considered. The increased suppleness of the tested coatings, obtained with the addition of natural substances acting as “plasticizers”, could be an interesting subject for future trials [5].

Possible Applications of Bio-Based Treatments

As described above, an analysis of the product sectors requiring greaseproof properties (products for food preservation and cooking, containers for deep-frozen food, convenience meals, and fast food products, baked and confectionery products, chocolate and cocoa powder, dried fruits, petfood, etc.) highlights the poor economic and environmental sustainability of most existing options. The table 3.4.5 summarizes a few options available on the market to ensure specific properties to some food packaging items for high-fat products [6, 7, 8]. The use of new fibres, which implies significant energy and environmental costs but provides the best guarantee of food safety, is hardly ever valorized in greaseproof food packaging. Traditional packaging treated for greaseproofing, in fact, can neither be collected separately – due to the presence of food residues – nor composted, being coated with non-biodegradable materials. The use of bio-based grease-barrier treatments is a sustainable alternative to traditional greaseproof treatments, as well as an interesting opportunity to successfully meet a major challenge for the paper sector – ensuring a safe use of recycled fibres in food packaging [9].

Bibliografia /

References

[1] Piselli A., Garbagnoli P., Lorenzi A., Alfieri I., Del Curto B. (2014) Studio e analisi di trattamenti barriera ai grassi a base naturale per applicazioni nel food packaging, Atti del XII Convegno Nazionale AIMAT 2014, Lecce, 24-24 Settembre 2014

[2] Alfieri, I., Coating barriera ai grassi per materiali cellulosici, Ricerca presentata in occasione del congresso Comieco "Materiali cellulosici e packaging: dalla ricerca a nuove applicazioni aziendali", Milano, 24 Giugno 2013

[3] TAPPI. Provisional Method T 559 cm-12, Grease resistance test for paper and paperboard [<http://www.balibago.org/Files/Tappi/DOCS/T559.PDF> 1996]

[4] Piselli A., Garbagnoli P., Alfieri I., Lorenzi A., Del Curto B. (2014) Natural-based coatings for food paper packaging, International Journal of Design Sciences and Technology, 20:1, pp. 55-78.

[5] Piselli A., Garbagnoli P., Lorenzi A., Alfieri I., Del Curto B. (2015) Back to nature: novel solutions to enhance food packaging sustainability, Conference proceedings of the 1st International Conference on Environmental Design, Agrigento, 6-7 Marzo 2015, pp. 85-91.

[6] Piergiovanni, L., Limbo, S., Food packaging: materiali, tecnologie e qualità degli alimenti, Springer, Milano, 2010

[7] Kjellgren, H., Barrier properties of greaseproof paper, Karlstad University Studies, 2005

[8] Aulin C., Novel oil resistant cellulosic materials, Royal Institute of Technology -Department of Fibre and Polymer Technology, Stockholm, 2009

[9] Khwaldia K. et al., Biopolymer Coatings on Paper Packaging Materials, Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 9 (2010), pp. 82-91

3.5

Imballaggio

attivo:

uno studio

sull'utilizzo

di nanoparticelle

di biossido

di titanio attivo

nella carta

Graziano Elegir

Joana Mendes

Sara Daina

INNOVHUB-SSI Area di Business Carta

Graziano Elegir - Responsabile del Settore Chimica e Ambiente dell'area di Business Carta. Ha lavorato tre anni presso il Forest Product Laboratory di Madison, WI occupandosi di processi di sbianca chimico-enzimatica di fibre cellulosiche. Lavora da oltre 20 anni nel settore cartario su innovazione prodotti, sostenibilità, riciclo e valorizzazione di scarti industriali. Da circa un anno è responsabile del laboratorio imballaggi per alimenti.

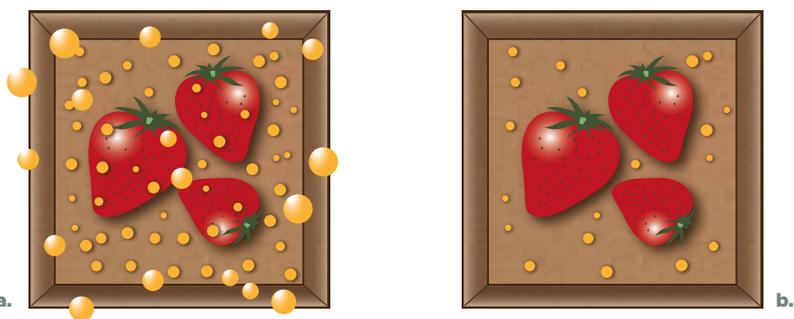
Joana Mendes - Ha conseguito il dottorato di ricerca in Chimica lavorando presso i laboratori di Innovhub-SSI con una borsa di studio ITN Marie-Curie.

Sara Daina - Specializzata in Biotecnologie industriali e lavora nell'area analitica di Microbiologia e Biodegradabilità. Si occupa di imballaggio attivo, test antibatterici e biodegradabilità dei materiali.

Introduzione

L'imballaggio attivo rappresenta un'interessante prospettiva di sviluppo nel settore dell'imballaggio cellulosico con potenziali campi di applicazione sia nel food packaging che nell'imballaggio farmaceutico e medicale. Mentre l'imballaggio tradizionale agisce in modo passivo senza interazione diretta, nell'imballaggio attivo sostanze con specifiche funzioni, ad esempio antimicrobiche o antiossidanti, vengono intenzionalmente aggiunte allo scopo di reagire con il prodotto o alcune sue componenti. Gli imballaggi attivi antimicrobici hanno lo scopo di uccidere i microrganismi o più in generale mantenere sotto controllo la proliferazione degli stessi. Nel caso degli imballaggi per alimenti questa soluzione può consentire di allungare la conservabilità del prodotto contribuendo oltre alla sicurezza dell'alimento anche alla riduzione dello spreco alimentare. Un imballaggio con caratteristiche antimicrobiche può inoltre consentire di ridurre l'aggiunta di sostanze conservanti nell'alimento limitando la migrazione della sostanza antimicrobica alla quantità minima necessaria per evitare lo sviluppo di microrganismi. Questo tipo d'imballaggio può anche avere applicazione in ambiente ospedaliero per ridurre la contaminazione batterica di specifici patogeni attraverso la presenza di superfici auto-decontaminate ad esempio di imballaggi del materiale monouso: con opportuni agenti antimicrobi sarebbe possibile addirittura controllare la diffusione dei batteri

Fig. 3.5.1 - Meccanismo d'azione dell'imballaggio antimicrobico
Action mechanism of antimicrobial packaging



a. Meccanismo a rilascio / Mechanism by release

L'antimicrobico è incorporato nel materiale / *The antimicrobial is incorporated into material*
Migrazione nel cibo attraverso diffusione e ripartizione / *Migration into food by diffusion and repartition*

L'effetto decresce nel tempo / *The effect decreases during time*

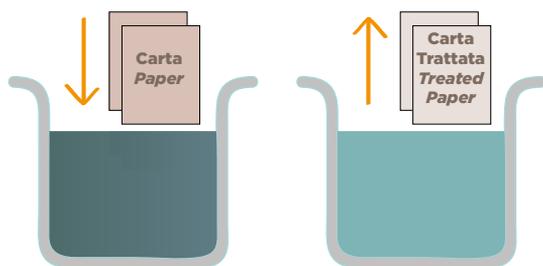
b. Meccanismo a contatto / Mechanism by contact

L'antimicrobico è immobilizzato sul materiale / *The antimicrobial is immobilized onto material*
L'azione antimicrobica avviene all'interfaccia / *Antimicrobial action occurs at material interface*
Effetto prolungato nel tempo / *Prolonged effect during time*

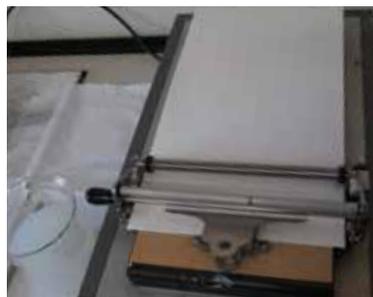
resistenti agli antibiotici che ormai cominciano a rappresentare un problema non indifferente in ambiente ospedaliero.

Gli ingredienti attivi che possono essere impiegati sono molti ma la loro efficacia è strettamente funzione dell'utilizzo dell'imballaggio stesso e dell'agente microbico che si vuole mantenere sotto controllo. Nel settore del food packaging, in funzione dell'alimento di destino si deve considerare sia il meccanismo di azione dell'antimicrobico sia la tipologia di microrganismo responsabile del deterioramento dell'alimento. Ad esempio muffe e batteri sono sensibili a diverse molecole antimicrobiche, quindi per ottimizzare l'effetto voluto, prima di progettare il tipo di imballaggio è meglio individuare il prodotto a cui è destinato ed il tipo di microrganismo a cui è più esposto. Inoltre la sostanza antimicrobica inclusa nel materiale non deve variare le proprietà organolettiche dell'alimento. L'imballaggio attivo può essere suddiviso in due categorie generali sulla base della caratteristiche della sostanza attiva e della sua interazione con il materiale di supporto: (i) meccanismo a rilascio con sostanze attive diffusibili e (ii) meccanismo a contatto con sostanze attive immobilizzate sulla superficie del materiale. Questi due diversi meccanismi sono schematizzati in Fig. 3.5.1: in generale, nel primo caso l'antimicrobico è incorporato nel materiale e rilasciato per diffusione o ripartizione mentre nel secondo caso l'antimicrobico è immobilizzato e la sua azione si esplica per contatto e normalmente di più lunga durata.

Impregnazione / Soaking



Spalmatura del coating in laboratorio /
Coating in the laboratory



Img. 3.5.1
Preparazione delle
carte antimicrobiche

*Priming of
antimicrobial paper
samples*

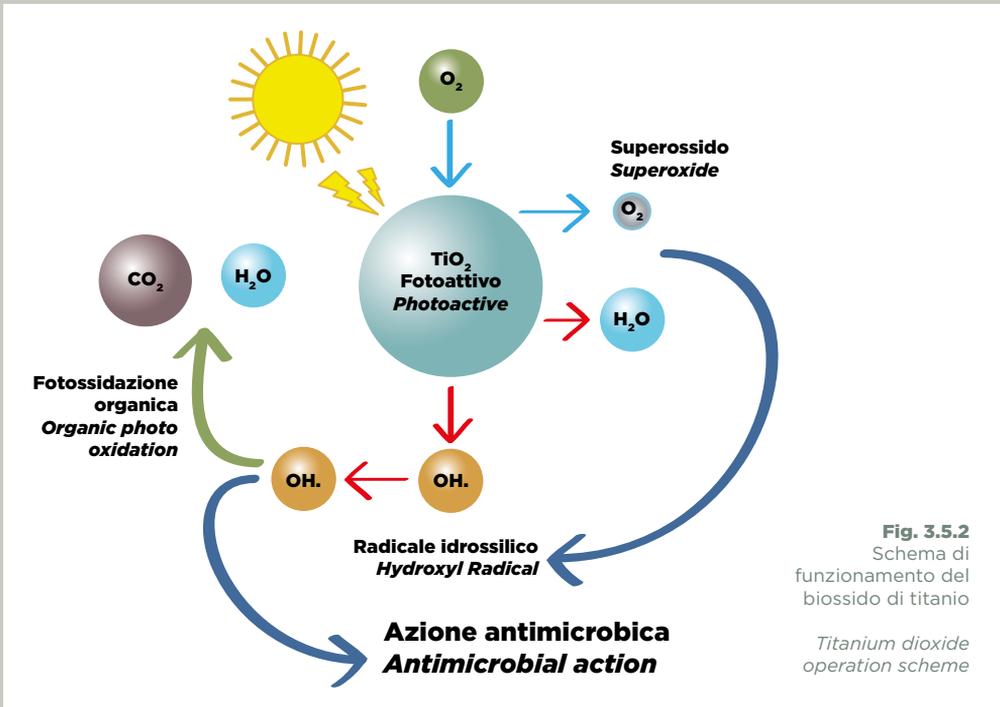
Nel nostro studio abbiamo lavorato allo sviluppo di superfici cellulosiche contenenti nanoparticelle di ossidi metallici che potessero esplicare l'attività antimicrobica per contatto, senza migrazione della sostanza stessa. Le proprietà antibatteriche di carte trattate con nano-particelle di ossidi metallici sono state oggetto di diversi progetti di ricerca svolti da Innovhub-SSI in collaborazione con altri centri di ricerca Europei [1,2]. I risultati riportati in questo lavoro si riferiscono principalmente all'utilizzo di biossido di titanio attivo, una sostanza che può essere attivata dalla luce formando in presenza di acqua dei radicali ossidrilici che sono i responsabili finali della degradazione delle cellule microbiche che vengono a contatto con la superficie [3,4,5].

Metodologie

Le carte antibatteriche sono state preparate con due procedure diverse in funzione della capacità del material di assorbire acqua (Img. 3.5.1). Carte kraft idrofiliche (valore di Cobb 74) sono state impregnate direttamente con una sospensione acquosa di nanoparticelle di biossido di titanio al 6% opportunamente diluita allo scopo di depositare concentrazioni variabili tra lo 0.1% e 1% di titanio sul peso secco del materiale. Carte idrofobiche (valore di Cobb 8) sono state invece spalmate mediante rod-coating utilizzando una formulazione contenente biossido di titanio miscelato in opportune condizioni con una sospensione di micro-cellulosa nanofibrillata (MFC) che funzionava da addensante e veicolante per la spalmatura. In questo caso lo strato spalmato era intorno ai 10-20 g/m². I campioni trattati con biossido di titanio sono stati attivati con una lampada solare a basso contenuto di UV per 4 ore e successivamente analizzati per valutare la loro attività antibatterica utilizzando il metodo AATCC -100 [6] impiegando un batterio gram positivo (*S. aureus*) e un batterio gram negativo (*Pseudomonas aeruginosa*), che hanno una diversa composizione della parete cellulare e quindi una diversa sensibilità ai composti antibatterici. L'attività antibatterica è stata misurata mettendo sulle carte un certo numero di batteri (circa 10⁵) e contando i batteri vitali (UFC) mediante piastramento su terreno appropriato dopo 24 ore di contatto con la carta. (Img. 3.5.2).

Prove sperimentali

Le nanoparticelle di biossido di titanio hanno un'azione antimicrobica molto ampia nei confronti di batteri e muffe grazie alla formazione di radicali ossidrilici che interagiscono con la membrane delle cellule microbiche modifican-



Img. 3.5.2

Valutazione dell'effetto antibatterico in presenza di *Staphylococcus aureus*.
Evaluation of the antibacterial effect in the presence of Staphylococcus aureus



Attivazione della carta antibatterica
Activation of antibacterial Paper



Deposito di cellule batteriche sulla carta
Placement of bacterial cells on the paper

Estrazione dei batteri vitali dopo 24 ore
Extraction of viable bacteria after 24 hours



Carta non trattata
Untreated Paper



Carta con biossido di titanio
Titanium Dioxide Paper

Verifica della crescita batterica
Assessment of bacterial growth

dola. Il biossido di titanio è un sistema fotocatalitico che agisce secondo lo schema riportato nella Fig. 3.5.2. L'azione della luce è essenziale per attivare i radicali reponsabili dell'azione così come la presenza di acqua e/o di ossigeno. Dal punto di vista pratico, l'utilizzo del biossido di titanio con i materiali lignocellulosici non è semplice in quanto gli stessi radicali che agiscono sulle cellule possono anche ossidare la cellulosa riducendone le prestazioni fisico meccaniche. Tuttavia dai nostri risultati appare chiaro che concentrazioni relativamente basse di biossido di titanio possono avere un elevato effetto antibatterico senza degradare le fibre cellulosiche. In Fig. 3.5.3 sono riportati i risultati ottenuti con una carta kraft di fibra vergine idrofilica impregnata con due diverse concentrazioni di biossido di titanio. Dalla figura risulta evidente che l'azione antibatterica nei confronti di *S. aureus* è elevata anche alla concentrazione più bassa di 0.2% di biossido di titanio sul peso secco della carta. A questa concentrazione il grado di polimerizzazione (DP) della cellulosa non viene influenzato e di conseguenza non ci si aspettano riduzioni delle proprietà fisico-meccaniche del materiale. Tuttavia appare ovvio che la concentrazione è un parametro critico da considerare in quanto dosi più elevate (0.8%) provocano una significativa degradazione delle fibre. Si osserva nella figura che il materiale una volta attivato con la luce risulta relativamente stabile anche al buio mantenendo una buona attività antibatterica nel tempo per due settimane. Prove successive hanno evidenziato una stabilità dell'attività antibatterica di circa un mese nei confronti di microrganismi diversi. Inoltre l'attività del sistema può essere riattivata con un nuovo ciclo d'illuminazione. Carte trattate con patine idrofobiche non possono essere impregnate direttamente con sospensioni di nanoparticelle di biossido di titanio, in questo caso è stato necessario trovare una sostanza compatibile che permettesse di aumentare la viscosità della sospensione per poterlo spalmare. Nel nostro studio abbiamo utilizzato una formulazione a base di nanocellulosa microfibrillata (NFC) funzionalizzata con il biossido di titanio. La funzionalizzazione è stata effettuata sfruttando la carica elettrostatica delle sostanze. Le carte spalmate in laboratorio con questa formulazione hanno mostrato un buon effetto batteriostatico ma inferiore a quanto ottenuto per impregnazione. Come evidenziato precedentemente l'imballaggio attivo può trovare applicazioni anche in ambito ospedaliero, in Img. 3.5.3 è riportato un dimostratore preparato durante il progetto mediante inclusione delle nanoparticelle in una vernice flessografica di sovrastampa. Questa soluzione deve essere ancora ottimizzata per ottenere un'evidente effetto antibatterico, tuttavia è da perseguire perchè l'applicazione mediante tecniche di stampa consentirebbe una facile applicazione del coating nella fase a valle della trasformazione del prodotto su scala industriale. Essendo più vicina all' utilizzo dell'imballaggio renderebbe più efficace l'azione di quelle sostanze antimicrobiche che tendono a perdere attività nel tempo.

Conclusioni

La preparazione di superfici antibatteriche a contatto basate sull'utilizzo di nanoparticelle di ossidi metallici può rappresentare un'interessante soluzione per l'imballaggio attivo grazie al loro ampio spettro d'azione nei confronti di diversi microrganismi. Nel caso dei materiali cellulosici l'applicazione del biossido di titanio attivo deve essere attentamente studiata in relazione all'applicazione finale sia per assicurarne l'efficacia sia per non ridurre le prestazioni fisico meccaniche del prodotto.

Ringraziamenti

La ricerca che ha condotto a questi risultati è stata finanziata dal programma Europeo People Programme (Marie Curie Actions) FP7/2007-2013/REA grant agreement n°: 290098 (Progetto Newgenpak).

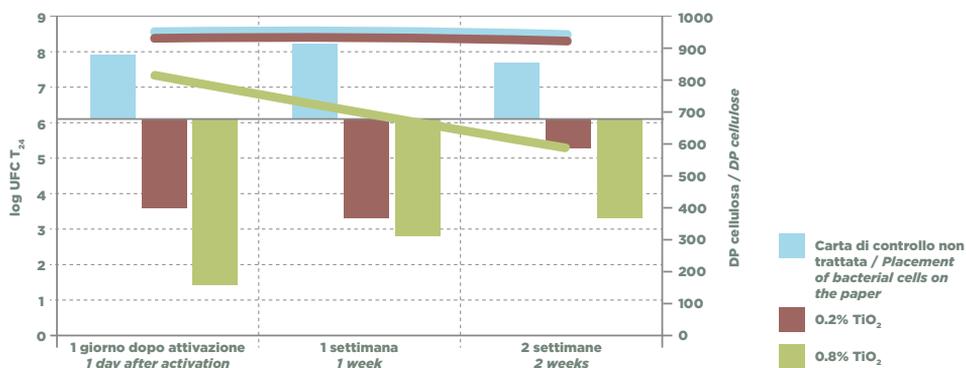


Fig. 3.5.3

Attività antibatterica e grado di depolimerizzazione della cellulosa in funzione del tempo
Antibacterial activity and depolymerization degree of cellulose in time



Img. 3.5.3

Dimostratore d'imballaggio attivo per prevenire la contaminazione microbica in ambiente ospedaliero

Active packaging demo to prevent microbial contamination in hospital

3.5

Active Packaging: a study on the use of active titanium dioxide nanoparticles in paper

Graziano Elegir
Joana Mendes
Sara Daina

INNOVHUB-SSI Paper Business Area

Graziano Elegir is responsible for the Chemistry and Environment Sector of the Paper Business area. He worked for three years at the Forest Product Laboratory in Madison, WI, involved in chemical-enzymatic bleaching of cellulose fibres. For over 20 years he has been working in the paper sector, focusing on product innovation, sustainability, and the recycling and recovery of industrial scraps. For about one year he has been in charge of the food packaging lab.

Joana Mendes obtained a PhD in Chemistry working at the Innovhub-SSI labs with an ITN Marie-Curie grant.

Sara Daina is an industrial Biotechnology specialist and works on analysis in Microbiology and Biodegradability. Her focus is on active packaging, antibacterial tests, and biodegradable materials.

Introduction

Active packaging represents an attractive development perspective in the paper and board packaging sector, with potential applications both in food packaging and in drug-medical packaging. While traditional packaging plays a passive role, with no direct interaction, active packaging is supplemented with specific substances, including antimicrobial or antioxidant agents, that trigger a reaction with the contained products or some of their components. Active antimicrobial packaging is aimed at killing microorganisms or, more generally, at keeping their proliferation under control. In food packaging, this option may extend product preservation, while improving food safety and reducing food waste. Antimicrobial properties in packaging can also allow to add smaller amounts of food preservatives, while limiting migration of the antimicrobial substance to the minimum quantity required to prevent microorganism development. This type of packaging can also be used in hospitals to reduce the bacterial contamination caused by specific pathogens by means of self-decontaminating surfaces, for example in the packaging of disposable items: appropriate antimicrobial agents would even allow to control the dissemination of antibiotic-resistant bacteria that currently pose a severe challenge in hospital. While lots of active ingredients are available, their efficacy strictly depends on the use of the packaging itself and on the microbial agent that needs to be controlled. In the food packaging sector, both the action mechanism of the antimicrobial agent and the type of microorganism responsible for food decay should be considered with reference to the

concerned food. For example, moulds and bacteria are sensitive to multiple antimicrobial molecules; therefore, in order to optimize the desired effect, the product to be packed and the microorganism to which it is most exposed should be identified before packaging is designed. Moreover, the antimicrobial substance contained in the material should not alter the food's sensory properties. Active packaging can be generally divided in two categories according to the characteristics of the active substances it contains and on its interaction with the supporting medium: (i) a release-based mechanism that uses diffusible active substances and (ii) a contact-based mechanism that uses active substances applied to the material's surface. These two different mechanisms are represented in Fig. 3.5.1: in general, with the former the antimicrobial agent is incorporated into the material and released by diffusion or distribution, whereas with the latter the antimicrobial agent is static and performs its action through contact, usually more extended in time.

In our study, we worked on the development of cellulose surfaces that contain metal oxide nanoparticles capable to carry out their antimicrobial activity by contact, avoiding all migration. The antibacterial properties of paper treated with metal oxide nanoparticles were the object of multiple research projects carried out by Innovhub-SSI in cooperation with other European research centres [1, 2]. The findings disclosed in this paper mostly refer to the use of active titanium dioxide, a substance that can be activated by light to form – in the presence of water – oxydril radicals that are ultimately responsible for the decay of the microbial cells in contact with the surface [3, 4, 5].

Methods

Antibacterial paper samples were primed using two different processes according to the material's water-absorption properties (Fig. 3.5.2). Hydrophilic kraft paper (Cobb value 74) was directly soaked with a water-based suspension of 6% titanium dioxide nanoparticles, appropriately diluted for the purpose of depositing concentrations of titanium ranging from 0.1% to 1% vs the material's dry weight. On the other hand, hydrophobic paper (Cobb value 8) was treated by rod-coating with a formula containing titanium dioxide mixed, under appropriate conditions, with a nanofibrillated micro-cellulose suspension (MFC) that worked as a thickening agent and a spreading vehicle. The applied layer was about 10-20 g/m² in this case. The samples treated with titanium dioxide were activated with a low-UV solar lamp for 4 hours, then analyzed to evaluate their antibacterial activity with the AATCC-100 method [6] using gram-positive bacteria (*S. aureus*) and gram-negative bacteria (*Pseudomonas aeruginosa*), whose cell walls have different compositions and, consequently, varying sensitivity to antibacterial compounds. The antibacterial activity was measured by placing a certain number of bacteria (approximately 10⁵) on the paper samples and counting the viable bacteria (UFC) by plating on an appropriate medium after 24 hours in contact with the paper sample (Fig. 3.5.3).

Experimental Trials

Titanium dioxide nanoparticles display a broad antimicrobial action against bacteria and moulds through the formation of oxydril radicals that interact with, and modify the membrane of the microbial cells. Titanium dioxide is a photocatalyst system whose action is described in Fig. 3.5.2.

Light, as well as the presence of water and/or oxygen, are key to activate the radicals responsible for this action. In practical terms, using titanium dioxide with wood and cellulose-based materials is not easy, in that the same radicals that act on cells can also oxidize cellulose and reduce its physical and mechanical performance. However, our results clearly show that relatively low titanium dioxide concentrations can perform a strong antibacterial action without causing the decay of cellulose fibres. Fig. 3.5.4 summarizes the results obtained with a hydrophilic new-fibre kraft paper sample soaked with two different concentrations of titanium dioxide. The figure clearly shows that the antibacterial action against *S. aureus* is strong also at the lowest concentration - 0.2% - of titanium dioxide vs the paper's weight. At this concentration, the degree of polymerization (DP) of cellulose is not affected and therefore no decline of the material's physical and mechanical properties is expected. However, concentration is obviously a critical parameter that needs to be considered, in that higher values (0.8%) cause a significant decay of fibres. The figure shows that the material, once activated with light, is relatively stable also in darkness, and retains an effective antibacterial activity in time for two weeks. Later trials showed a stable antibacterial activity for about one month against a variety of microorganisms. Moreo-

ver, the system's activity can be restored with a new lighting cycle. Paper samples treated with hydrophobic glaze cannot be directly soaked with titanium dioxide nanoparticle suspensions. In this case, a compatible substance was identified to allow increasing the suspension's viscosity in view of application. In our study, we used a formula based on microfibrillated nanocellulose (NFC) functionalized with titanium. Functionalization was performed by exploiting the electrostatic charge of the substances. Paper samples treated with this formula in our lab showed a strong bacteriostatic effect, however more limited than the effect observed with soaking. As noted above, active packaging can also be applied in hospitals. Fig. 3.5.5 shows a demo prepared during the term of the project by incorporating nanoparticles in flexographic overprint paint. While this option requires some optimization to obtain a clear antibacterial effect, it is worth pursuing because treatment by means of printing techniques would allow easy coating application downstream to industrial product processing. Being closer to packaging use, it may enhance the action of antimicrobial substances whose activity tends to decline in time.

Conclusions

Using metal oxide nanoparticles to prime antibacterial surfaces by contact can be an interesting option for active packaging, due to their broad range of action against a variety of microorganisms. In the case of cellulose-based materials, active titanium dioxide should be carefully studied in view of final application, in order to ensure its efficacy and to avoid reducing the product's physical and mechanical performance.

Acknowledgements

The above are the results of a study funded by the European programme People Programme (Marie Curie Actions) FP7/2007-2013/REA grant agreement No. 290098 (Newgenpak Project).

Riferimenti Bibliografici /

References

[1] Martins N.C.T., Freire C.S.R., Pinto R.J.B., Fernandes S.C.M., Neto C.P., Silvestre A.J.D., Causio J., Baldi G., Sadocco P., Trindade T.. Electrostatic assembly of Ag nanoparticles onto nanofibrillated cellulose for antibacterial paper products. *CELLULOSE*, 2012, 19:1425-1436.

[2] Martins N.C.T., Freire C.S.R., Pinto R.J.B., Fernandes S.C.M., Neto C.P., Silvestre A.J.D., Causio J., Baldi G., Sadocco P., Trindade T. Antibacterial paper based on composite coatings of nanofibrillated cellulose and ZnO. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2013. Vol 417. 111-119

[3] Visai L., De Nardo L., Punta C., Melone L., Cigada A., Imbriani M., Arciola C.R. Titanium oxide antibacterial surfaces in biomedical devices. *Int. J. Artif. Organs*, 2011, 34, p 929-946.

[4] Gonçalves G., Marques P.A.A.P., Pinto R.J.B., Trindade T., Neto C.P. Surface modification of cellulosic fibres for multi-purpose TiO₂ based nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.*, 2009, 69, p 1051-1056.

[5] Mendes J. A. S., Pinto R. J. B., Freire C., Baldi G., Elegir G. "Antibacterial coating formulations based on NFC and photo-active TiO₂ nanoparticles", ICNF2015 – 2nd International Conference on Natural Fibers, April 27-29, 2015, Azores, Portugal. Pag. 365-366.

[6] American Association of Textile Chemists and Colorists. AATCC Test Method 100-2004, Antibacterial Finishes on Textile Materials: Assessment of. AATCC Technical Manual, 2010, 85, p 142-144.

3.6 Case Study

Rosalba Lanciotti^a

Francesca Patrignani^a

Lorenzo Siroli^a

Claudio Dall'Agata^b

Lorenzo Faedi^b

^a **DISTAL**

Università di Bologna - Sede di Cesena

^b **Consorzio BESTACK**

Packaging attivo e shelf-life per l'ortofrutta

Rosalba Lanciotti - Professoressa associata confermata presso il Dipartimento di Scienze e Tecnologie Agro-Alimentari dell'Università di Bologna dove svolge attività didattica e di ricerca principalmente nell'ambito della microbiologia degli alimenti. È stata responsabile scientifico di diversi progetti sia a livello nazionale che internazionale. Rosalba Lanciotti è inoltre coautrice di circa 170 lavori scientifici di cui oltre 90 pubblicati su riviste con comitato di revisione internazionale.

Francesca Patrignani - Ricercatrice a tempo determinato (tipo b) presso il Dipartimento di Scienze e Tecnologie Agro-Alimentari dell'Università di Bologna dove svolge attività didattica e di ricerca. Francesca Patrignani ha collaborato alla stesura di progetti di ricerca regionali, nazionali.

Lorenzo Siroli - Nel maggio 2014 ottiene il titolo di dottore di ricerca in Scienze e Tecnologie Agrarie, Ambientali e Alimentari, presso l'Università di Bologna. Attualmente è assegnista di ricerca presso il Dipartimento di Scienze e Tecnologie Agro-Alimentari dell'Università di Bologna. Dal 2014 è stato coinvolto in diversi progetti nazionali ed Europei ed è autore o coautore di 18 pubblicazioni scientifiche pubblicate su riviste con comitato di revisione internazionale.

Claudio Dall'Agata - Managing Director di Bestack - Consorzio italiano di Ricerca delle aziende che producono imballaggi in cartone ondulato, è specializzato in Food Marketing. Cultore della materia e Professore a contratto nel corso di Marketing dei prodotti agroalimentari della Facoltà di Economia dell'Università di Bologna, ha sviluppato l'attività consulenziale in primarie società di settore per poi occuparsi di ricerca e comunicazione nel settore delle confezioni per alimenti prima GIFCO e poi in Bestack.

Lorenzo Faedi - Ottiene nel marzo 2012 la laurea Magistrale in Economia e Gestione Aziendale, curriculum Management e Marketing, presso l'Università di Bologna. Analista nel Controllo di gestione in IRST, nel 2013 entra in Bestack con il ruolo di Marketing Assistant. È il referente tecnico-operativo del progetto di ricerca sugli Imballaggi innovativi in cartone ondulato innovativi per il Consorzio Bestack.

Deperibilità e Gusto in Ortofrutta: come sintetizzarle?

Il settore ortofrutticolo italiano è uno tra i più forti al mondo in termini produttivi, di specializzazione, varietà di prodotti e di export e addirittura leader su alcuni di questi a livello internazionale, come nel caso del kiwi, oltre ad essere secondo solo al vino se consideriamo le esportazioni italiane a valore nel settore agroalimentare. E' quindi un settore molto importante per il nostro paese in termini assoluti per ciò che rappresenta sul Pil, per la manodopera che impiega e per un consolidato e positivo saldo commerciale con l'estero. Tale situazione è il risultato di una costante crescita della produzione a cui si è affiancata un altrettanto significativo sviluppo dell'indotto tecnologico e dell'intera supply chain distributiva. Infatti in un mondo nel quale si scolla sempre più la connessione territoriale tra produzione e consumo ciò che determina la capacità competitiva di un settore è anche l'abilità nel far arrivare prodotti sulla tavola di chi compra, in questo caso ortofrutticoli, in condizioni organolettiche ottimali. Questa condizione è tanto più importante se parliamo di prodotti deperibili ancor più se questi prodotti, per essere esportati, devono percorrere lunghe distanze. Pertanto è strategico, per accrescere ancor più la competitività del settore, realizzare produzioni di qualità in grado di arrivare sulla tavola del consumatore al miglior grado di maturazione. Di conseguenza è necessario perseguire attività di ricerca e innovazione che intervengano e limitino gli effetti degradativi sui prodotti deperibili come gli ortofrutticoli, che riducano il tempo di distribuzione e che aumentino la cosiddetta vita di scaffale dei prodotti, meglio conosciuta come shelf-life, cioè il tempo entro il quale il prodotto è disponibile al consumo senza alcuna alterazione delle sue caratteristiche organolettiche e qualitative. Nasce da questa premessa l'intensa attività di ricerca che Bestack¹ sta svolgendo dal 2010 in collaborazione con il Dipartimento di Scienze e Tecnologie Agro-Alimentari dell'Università di Bologna con sede a Cesena incentrata sull'interazione microbiologica tra imballaggio e prodotto contenuto e sulle modalità per migliorarla costantemente. L'idea si fonda sulla definizione di un imballaggio innovativo in cartone ondulato che consenta di rallentare, e non arrestare, il processo di maturazione dei prodotti ortofrutticoli fino a raggiungere una velocità tale da consentire al prodotto di essere raccolto nel momento in cui lo suggerisce "Madre Natura" e non il "Signor Consumismo", di essere distribuito ed essere esposto alla vendita per un periodo superiore e poter essere consumato al miglior grado di maturazione. Se invece ci

¹ Consorzio Italiano di promozione e ricerca che raggruppa le aziende nazionali produttrici di imballaggi di cartone ondulato per ortofrutta

² Dipartimento DISTAL dell'Università di Bologna - sede di Cesena

³ Ndr: acronimo di Resusable Plastic Container

si concentra solo nel non fare arrivare a punto vendita un prodotto troppo maturo senza pensare alla qualità al consumo si rischia di raccogliere un frutto acerbo qualitativamente deludente, il risultato che si ottiene è assolutamente perdente così come se si cristallizza un grado troppo basso di maturazione rendendolo “per sempre”. In entrambi i casi il focus non è più la qualità del prodotto ma l’eliminazione dei fenomeni di over maturazione. Ne conseguirà un risultato commerciale perdente. Tutto questo senza dimenticare che riuscire ad offrire un prodotto di ottima qualità al consumatore è l’imprescindibile premessa per soddisfarlo, contribuire a ridurre gli sprechi alimentari ancor più poi se si aumentano le shelf-life dei prodotti.

L’igiene prima di tutto, diceva il saggio, anche in ortofrutta

Prima di lavorare sul miglioramento occorre capire l’attuale situazione igienico sanitaria degli imballaggi per ortofrutta. Pertanto, inizialmente, dallo staff di ricerca² coordinato dalla Prof.ssa Rosalba Lanciotti in collaborazione con la prof.ssa Francesca Patrignani e il dott. Lorenzo Siroli sono state messe a confronto due tipologie di imballaggio, cartone ondulato e RPC³ (le due categorie più rappresentative nella filiera ortofruitticola italiana) e sono state analizzate la pulizia dei diversi imballaggi, il differente grado di contaminazione microbiologica dei prodotti ortofruitticoli

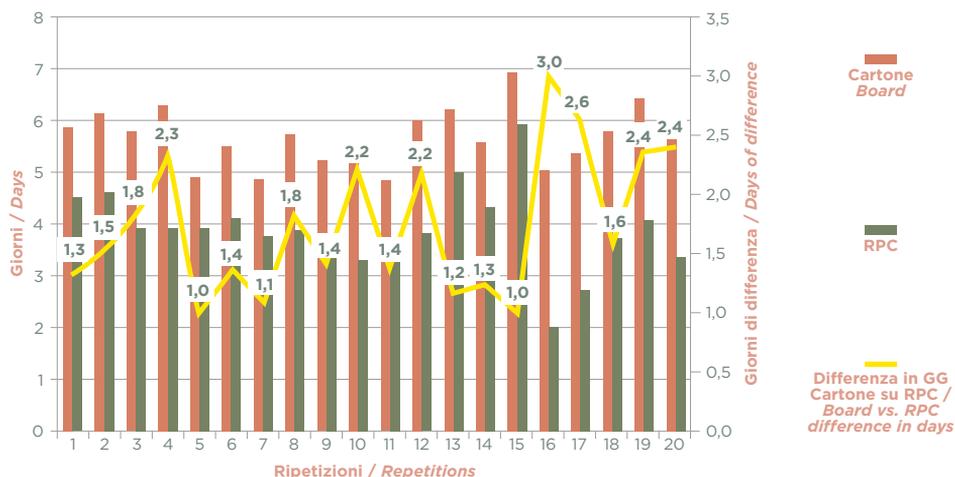


Fig. 3.6.1 Shelf-life in giorni comparata di prodotti in imballaggi in cartone ondulato e RPC, calcolata in base al tempo per raggiungere le UFC di Pseudomonas per cm² pari a log 10⁷ (livello massimo di carica ammissibile per considerare commercializzabile un prodotto alimentare)

Comparative shelf-life in days of products contained in corrugated board packaging and RPCs, calculated according to the time required to reach the Pseudomonas CFUs for cm² equal to 10⁷ (maximum admissible load in order for a food product to be considered as saleable)

in questi conservati e le ripercussioni in termini di shelf-life dovuti all'utilizzo delle due tipologie di imballaggio [1, 2]. I risultati degli studi precedentemente condotti in laboratorio dimostrano che le RPC sono mediamente caratterizzate da un carico microbico più elevato rispetto a quello degli imballaggi in cartone ondulato⁴. Tale dato è sicuramente dovuto al fatto che gli imballaggi in plastica considerati sono riutilizzabili e prima del nuovo impiego devono essere sanificati, il che non avviene sempre correttamente. Al contrario, il cartone monouso, grazie alla porosità delle fibre cartacee, è in grado di trattenere ed intrappolare eventuali microrganismi presenti sulla superficie e quindi limitare le eventuali contaminazioni dall'imballaggio ai prodotti ortofrutticoli contenuti. Ne consegue che gli ortofrutticoli conservati in cartone ondulato presentano shelf-life da uno a tre giorni superiori rispetto a quelli conservati in RPC.

I benefici di tale innovazione si annunciano significativi lungo tutta la filiera. Una maggiore shelf-life consente alla produzione di disporre di tempi di commercializzazione superiore, pianificazioni della raccolta dei prodotti a ridosso dell'ottimale punto di maturazione del prodotto oltre che processi di conservazione meno energivori, così come in distribuzione i prodotti possono rimanere sui banchi di vendita per periodi superiori grazie al migliore stadio di conservazione invogliando maggiormente gli acquisti e riducendo gli sprechi alimentari di prodotto invenduto a punto vendita o buttato a casa dal consumatore in quanto non consumato in tempo [3, 4].

258

La ricerca è stata suddivisa in due fasi principali: una prima parte in laboratorio al fine di identificare le componenti di una miscela di sostanze naturali in grado di garantire il maggior incremento di shelf-life senza intaccare le caratteristiche principali dei prodotti ortofrutticoli, e una seconda direttamente in campo, per verificare, in un caso reale della supply chain ortofrutticola, la correttezza dei risultati di laboratorio oltre che i benefici reali su scala più ampia. La seconda fase, definite la miscela di antimicrobici e le loro cinetiche di rilascio, ha previsto dapprima prove sul campo per verificare, in condizioni reali e su diversi prodotti, i dati emersi dalle analisi di laboratorio, e in secondo luogo panel test per analizzare gli eventuali effetti dell'imballaggio in cartone ondulato innovativo sul prodotto contenuto secondo la percezione del consumatore.

Di quali benefici parliamo per l'ortofrutta?

Le analisi microbiologiche e visive su pesche, nettarine, pere, mele e fragole con-

⁴ Valutazione della qualità microbiologica degli imballaggi utilizzati per l'ortofrutta - 2011 - Rosalba Lanciotti; Francesca Patrigani, Lorenzo Siroli - Dipartimento di Scienze e Tecnologie Alimentari - Università di Bologna sede di Cesena

fezionate in diverse tipologie di imballaggi in cartone ondulato e con tre differenti miscele antimicrobiche, hanno consentito di identificare la miscela più efficiente ed efficace nel contrastare i microorganismi degradativi dei prodotti frutticoli senza alterare le caratteristiche organolettiche dei prodotti stessi. Di conseguenza i dati microbiologici ottenuti, rilevati dopo circa 18-24 ore dall'attivazione degli imballaggi in cartone ondulato, hanno messo in evidenza una minor contaminazione dei frutti confezionati negli imballaggi additivati con la miscela di antimicrobici naturali definita rispetto a quelli tradizionali e pertanto una maggior shelf-life.

Per quel che concerne le mele⁵, l'attivazione degli imballaggi con la miscela messa a punto nella prima fase delle sperimentazioni ha portato ad una riduzione del carico di tutti i gruppi microbiologici considerati. Se nel caso delle mufle le riduzioni sono state poco significative, per i mesofili e per i lieviti sono state osservate differenze anche superiori al ciclo logaritmico. Tali differenze possono determinare incrementi di shelf-life di almeno 1 giorno. Le performance degli imballaggi attivi possono essere incrementate all'aumentare della temperatura di conservazione. Infatti all'aumentare della temperatura, aumenta la tensione di vapore degli antimicrobici utilizzati che subiscono di conseguenza un rilascio più massiccio. Anche per quel che concerne i microorganismi sporigeni aerobi, le mele stoccate negli imballaggi tradizionali sono risultate più contaminate. I dati ottenuti indicano che gli imballaggi attivi utilizzati per il confezionamento immediatamente dopo l'inserimento degli antimicrobici sono più efficaci nell'inibire lo sviluppo microbico rispetto agli imballaggi utilizzati dopo 7 e soprattutto 14 giorni dall'attivazione. Tuttavia, anche in questi ultimi è stata osservata una diminuzione sulla frutta del carico dei principali agenti degradativi. Dai panel test effettuati si è riscontrato che i prodotti confezionati negli imballaggi attivi sono sempre risultati preferiti in gusto e aspetto visivo rispetto ai frutti confezionati negli imballaggi tradizionali. Inoltre, questi ultimi sono sempre stati giudicati più maturi con pochissime eccezioni. L'effetto sulla shelf-life dei frutti stoccati in imballaggi attivi è testimoniata anche dalle foto di seguito.

Per quanto riguarda le pere⁶, gli imballaggi attivi hanno determinato un miglioramento significativo della qualità microbiologica dei frutti stoccati riducendo di oltre un ciclo logaritmico il carico di agenti di deterioramento quali mesofili aerobi totali e lieviti. Gli effetti positivi della miscela utilizzata sono ancora più evidenti, rispetto alle mele, nelle fotografie riportate in Img. 3.6.2. L'effetto dell'imballaggio attivo, sebbene in misura minore rispetto ai tempi iniziali, permaneva anche dopo 14 giorni dall'attivazione. L'utilizzo di imballaggi attivi ha determinato anche una riduzione del carico di microorganismi sporigeni aerobi sui frutti confezionati. Analogamente a quanto osservato nelle mele, non sono state registrate differenze significative nel carico dei coliformi totali.

^{5,6} Imballaggi Funzionali in Cartone Ondulato -2014 - Rosalba Lanciotti; Francesca Patrigani, Lorenzo Siroli - Dipartimento di Scienze e Tecnologie Alimentari - Università di Bologna sede di Cesena

I panel test hanno evidenziato anche per le pere un effetto significativo dell'imballaggio attivo sulla percezione del grado di maturazione dei frutti. Infatti le pere confezionate negli imballaggi tradizionali sono state, nella maggior parte dei casi, giudicate più mature. Per quanto concerne la preferenza, i risultati sono stati contrastanti. Infatti, nel primo panel test per i prodotti confezionati in T1⁷ sono risultati preferiti i prodotti imballati in cartoni tradizionali, mentre in tutti gli altri casi sono stati maggiormente apprezzati i frutti conservati in imballaggi attivi. Anche per le fragole l'inserimento della miscela antimicrobica negli imballaggi ha portato ad una riduzione del carico di tutti i gruppi microbiologici considerati nell'arco di tre giorni di conservazione. Per i prodotti confezionati in imballaggi attivi le riduzioni più significative sono state riscontrate per i mesofili e i lieviti. I batteri sporigeni sono risultati presenti a livelli sempre inferiori a due cicli logaritmici, rispetto a quanto riscontrato nei prodotti confezionati in imballaggi tradizionali, e senza alcuna differenza significativa in rapporto all'imballaggio attivo utilizzato (tradizionale o innovativo). Anche in questo caso i dati ottenuti indicano che gli imballaggi attivi utilizzati immediatamente dopo l'inserimento degli antimicrobici sono più efficaci nell'inibire lo sviluppo microbico rispetto agli imballaggi utilizzati dopo 7 e 14 giorni dall'attivazione. Tuttavia, anche in questi ultimi è stata osservata una diminuzione sulla frutta del carico dei principali agenti degradativi. I panel test effettuati hanno indicato come i prodotti confezionati in imballaggi tradizionali attivi siano quasi sempre risultati preferiti rispetto ai frutti confezionati in imballaggi tradizionali o innovativi attivi. In ogni caso tutti i prodotti confezionati negli imballaggi attivati non hanno evidenziato odori o sapori anomali rispetto a quelli di controllo. La maggiore qualità e shelf-life dei frutti stoccati in imballaggi attivi sono testimoniate anche dalle foto in *Img. 3.6.3, 4, 5*. L'analisi iniziale delle pesche e delle nettarine, prima del confezionamento in imballaggi attivi o tradizionali, non ha rilevato coliformi fecali mentre i coliformi totali e gli sporigeni aerobi erano presenti a livelli sempre inferiori a 2 cicli logaritmici, a testimonianza dell'ottima qualità microbiologica della materia prima. Per quanto concerne i mesofili aerobi totali ed i lieviti, sono state riscontrate delle significative differenze alla data di confezionamento, attribuibili al differente grado di maturazione e qualità del prodotto e alla temperatura ambientale aumentata nel corso del periodo di stoccaggio dei frutti. In ogni caso sia i mesofili aerobi totali che i lieviti hanno fatto registrare livelli di carico inferiori (circa mezzo ciclo logaritmico) negli imballaggi attivati rispetto a quelli di controllo. Va precisato che i mesofili aerobi totali e i lieviti, nelle condizioni adottate, non rappresentano la microflora dominante per l'alterazione del prodotto. Quest'ultima, come evidenziato dalle fotografie riportate in *Img. 3.6.3, 4, 5* e dai dati microbiologici relativi all'ultimo tempo di analisi, è rappresentata dalle muffe che notoriamente costituiscono la principale microflora alterativa di tale tipologia di prodotto.

⁷ Con Tn vengono indicati i giorni dal confezionamento dei prodotti (es. T1 = un giorno dal confezionamento)



Imballaggio tradizionale (controllo) / Traditional packaging (control)



Imballaggio attivo / Active packaging

Img. 3.6.1

Mele conservate in imballaggio tradizionale e in imballaggio attivo dopo 42 giorni dal confezionamento

Apples stored in traditional packaging and in active packaging 42 days after packing

Imballaggio tradizionale (controllo) / Traditional packaging (control)

Imballaggio attivo / Active packaging



Img. 3.6.2

Pere conservate in imballaggio tradizionale e in imballaggio attivo dopo 28 giorni dal confezionamento

Pears stored in traditional packaging and in active packaging 28 days after packing

Dai dati microbiologici relativi alle percentuali di marciumi rilevati nelle pesche, in relazione all'imballaggio utilizzato, si evince chiaramente che l'imballaggio innovativo attivo è in grado di inibire significativamente la diffusione delle muffe nell'ambito della stessa confezione. Per esempio per le pesche confezionate in T9⁷, nell'imballaggio tradizionale attivo i frutti colpiti da marciume sono 1/3 rispetto al tradizionale. Nel caso delle nettarine invece si ha una riduzione del 50%. La minore efficacia degli imballaggi attivi nel caso delle nettarine può essere attribuita sia alle differenze intrinseche tra pesche e nettarine, che alle temperature inusuali per la stagione di analisi. Se è vero che all'aumentare della temperatura aumenta la tensione di vapore delle molecole considerate, conseguentemente la loro efficacia antimicrobica, è altrettanto vero che temperature dell'ordine di quelle rilevate (35-40 °C) vanno a incidere significativamente sullo sviluppo microbico. Per quanto riguarda i panel test effettuati fino al terzo giorno di stoccaggio, i dati rilevati hanno indicato come i prodotti confezionati negli imballaggi attivi siano quasi sempre risultati preferiti rispetto ai frutti confezionati negli imballaggi di controllo. Inoltre, tutti i prodotti confezionati negli imballaggi innovativi non hanno evidenziato odori o sapori anomali rispetto a quelli di controllo. Analogamente a quanto osservato per le fragole, le differenti valutazioni degli assaggiatori nelle diverse sedute di analisi sensoriale possono essere attribuite a variazioni della materia prima in termini di grado di maturazione e qualità e alla soggettività dei gusti. I panel non sono stati effettuati dopo 6 giorni di conservazione data l'elevata incidenza di marciumi.

E il consumatore se ne accorge?

Risulta chiaro che l'applicazione di tale innovazione è possibile e realizzabile se fornisce oltre che dei benefici reali anche una percezione equivalente al consumatore. O ancora meglio è indispensabile riuscire a comunicare e trasferire tali benefici al consumatore. In tabella è riportato in sintesi la preferenza riscontrata nei panel test effettuata su un campione di consumatori⁸.

Ad ogni consumatore sono stati fatti assaggiare frutti confezionati nelle diverse tipologie di imballaggio e a diversi periodi di conservazione ed è stato chiesto di dare un voto in merito a: colore, odore, sapore, grado di maturazione e preferenza generale. I risultati medi dei panel test sono riportati nella tabella seguente.

I risultati medi dei panel test indicano come preferiti, per tutte le categorie di frutta e le condizioni considerate, i prodotti confezionati in imballaggi attivi.

⁸ Imballaggi Funzionali in Cartone Ondulato -2014 - Rosalba Lanciotti; Francesca Patrigani, Lorenzo Siroli - Dipartimento di Scienze e Tecnologie Alimentari - Università di Bologna sede di Cesena



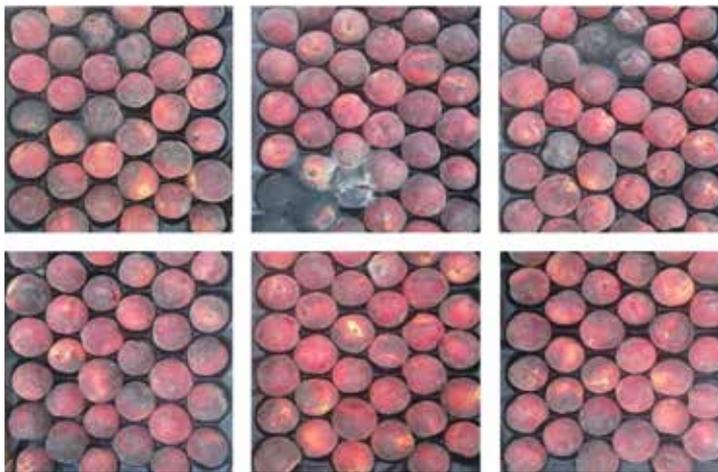
Imballaggio tradizionale (controllo) / Traditional packaging (control)

Img. 3.6.3

Fragole conservate in imballaggio tradizionale e in imballaggio attivo dopo 6 giorni dal confezionamento

Strawberries stored in traditional packaging and in active packaging 6 days after packing

Imballaggio attivo / Active packaging



Imballaggio tradizionale (controllo) / Traditional packaging (control)

Img. 3.6.4

Pesche conservate in imballaggio tradizionale e in imballaggio attivo dopo 6 giorni dal confezionamento

Peaches stored in traditional packaging and in active packaging 6 days after packing

Imballaggio attivo / Active packaging



Imballaggio tradizionale (controllo) / Traditional packaging (control)

Img. 3.6.5

Nettarine conservate in imballaggio tradizionale e in imballaggio attivo dopo 6 giorni dal confezionamento

Nectarines stored in traditional packaging and in active packaging 6 days after packing

Imballaggio attivo / Active packaging

Concludendo

In un contesto come quello attuale nel quale i consumatori richiedono una qualità sempre maggiore dei prodotti e sono sempre più informati, emergono all'attenzione dell'opinione pubblica temi sempre più fondanti riguardo il consumo alimentare come riduzione degli sprechi e recupero della stagionalità e territorialità dei prodotti, un'innovazione che consente allo stesso tempo di migliorare shelf-life dei prodotti, incrementare la sicurezza alimentare e migliorare la qualità organolettica di ciò che mangiamo costituisce certamente un vantaggio competitivo in assoluto.

Dai risultati delle analisi microbiologiche condotte dall'Università di Bologna si evince chiaramente che i prodotti confezionati in imballaggi innovativi non solo hanno una shelf-life più lunga rispetto a quelli confezionati in imballaggi tradizionali, da uno a tre giorni in più in relazione ai prodotti considerati, ma grazie agli antimicrobici naturali inseriti potenzialmente potrebbero presentare una minore proliferazione di microrganismi che potrebbero essere dannosi per la salute. Inoltre, i risultati dei panel test evidenziano come l'utilizzo di imballaggi innovativi in cartone non solo non altera ma esalta gli elementi percepibili al consumo alla base delle valutazioni di gusto.

Occorre opportunamente precisare che i benefici così come precedentemente quantificati non devono essere considerati in valore assoluto. In particolare i maggiori giorni di shelf-life che gli imballaggi attivi consentono sono tanto più importanti quanto è veloce il deperimento del prodotto. Pertanto tale approccio tecnologico risulta essere molto importante per le fragole nel cui caso si guadagnano 24 ore a fronte di un ciclo distributivo di 72 ore, quindi circa il 30%. Meno significativo l'impatto sulle mele nel cui caso le ore guadagnate possono superare le 48 ma hanno un impatto minore considerato il ciclo distributivo che può raggiungere i sette giorni.

La novità degli imballaggi innovativi inoltre è poi quella di dare la possibilità di proporre un prodotto raccolto con un grado di maturazione maggiore e che può essere venduto e consumato per più tempo. Il consumatore potrà dunque acquistare un prodotto che non ha subito alterazioni e soprattutto che ha avuto un processo di maturazione regolare. Utilizzando gli imballaggi attivi in cartone ondulato si potranno dunque mangiare prodotti ortofrutticoli più buoni come se fossero stati appena raccolti dalla pianta.

Panel	1° imballaggio preferito 1st Favorite Packaging	2° imballaggio preferito 2nd Favorite Packaging
Mele confezionate T1 <i>Apples</i>	Innovativo <i>Innovative</i>	Controllo <i>Control</i>
Mele confezionate T8 <i>Apples</i>	Innovativo <i>Innovative</i>	Controllo <i>Control</i>
Mele confezionate T15 <i>Apples</i>	Innovativo <i>Innovative</i>	Controllo <i>Control</i>
Pere confezionate T1 <i>Pears</i>	Innovativo <i>Innovative</i>	Controllo <i>Control</i>
Pere confezionate T8 <i>Pears</i>	Innovativo <i>Innovative</i>	Controllo <i>Control</i>
Pere confezionate T15 <i>Pears</i>	Innovativo <i>Innovative</i>	Controllo <i>Control</i>
Fragole confezionate T2 <i>Strawberries</i>	Innovativo <i>Innovative</i>	Controllo <i>Control</i>
Fragole confezionate T9 <i>Strawberries</i>	Innovativo <i>Innovative</i>	Controllo <i>Control</i>
Fragole confezionate T16 <i>Strawberries</i>	Innovativo <i>Innovative</i>	Controllo <i>Control</i>
Pesche confezionate T2 <i>Peaches</i>	Innovativo <i>Innovative</i>	Controllo <i>Control</i>
Pesche confezionate T9 <i>Peaches</i>	Innovativo <i>Innovative</i>	Controllo <i>Control</i>
Pesche confezionate T16 <i>Peaches</i>	Innovativo <i>Innovative</i>	Controllo <i>Control</i>
Nettarine confezionate T2 <i>Nectarines</i>	Innovativo <i>Innovative</i>	Controllo <i>Control</i>
Nettarine confezionate T9 <i>Nectarines</i>	Innovativo <i>Innovative</i>	Controllo <i>Control</i>
Nettarine confezionate T16 <i>Nectarines</i>	Innovativo <i>Innovative</i>	Controllo <i>Control</i>

Tab. 3.6.1

Preferenze dei consumatori, calcolate come media dei risultati dei singoli panel test, per prodotti confezionati in imballaggi in cartone ondulato tradizionali e attivi

Consumer preferences calculated as the mean of the results of individual panel tests for products contained in traditional and active corrugated board packaging

3.6

Case study

Active Packaging and Fruit & Vegetable Shelf-life

Rosalba Lanciotti^a, Francesca Patrignani^a, Lorenzo Siroli^a
Claudio Dall'Agata^b, Lorenzo Faedi^b

^a **DISTAL**

Bologna University - Cesena Branch

^b **Consorzio BESTACK**

Rosalba Lanciotti - Standing associate professor at the Department of Agro-Food Sciences and Technologies of the Bologna University, where she carries out a teaching and research activity primarily in the field of food microbiology. She was the scientific responsible of several national and international projects. She is the co-author of approximately 170 scientific papers, including 90 published in international peer-reviewed journals.

Francesca Patrignani - Long-term researcher (type b) at the Department of Agro-Food Sciences and Technologies of the Bologna University, where she carries out teaching and research activities. She collaborated to the drafting of regional and national research projects.

Lorenzo Siroli - Obtained a PhD in Agricultural, Environmental, and Food Sciences and Technologies from the Bologna University in May 2014. Since the same year he has been involved in a variety of national and European projects and is the author or co-author of 18 scientific papers published in international peer-reviewed journals.

Lorenzo Faedi - Obtained a Master's Degree in Economics and Business Administration, with a focus on Management and Marketing, from the Bologna University in 2012. A Management Control analyst at IRST, he joined Bestack in 2013 in the position of Marketing Assistant. He is the technical and operating reference person for the research project on innovative corrugated board packaging for the Bestack Consortium.

Claudio Dall'Agata - Managing Director of Bestack - an Italian Research Consortium of corrugated board packaging manufacturers, is a Food Marketing specialist. An enthusiast of the subject and Visiting Professor in the course on agro-food product marketing at the Faculty of Economics of the Bologna University, Mr. Dall'Agata provided consulting services to primary companies in the sector, then focused on research and communication in the food packaging business, first at GIFCO, then at Bestack.

Reconciling perishability with taste in fruits and vegetables

The fruit and vegetable sector in Italy is among the strongest in the world in terms of production, specialization, product variety, and exports, as well as an international leader for certain products, such as kiwis, and only second to wine, considering the value of Italian exports in the agro-food sector. It is therefore a crucial business for our country in terms of incidence on the GDP, of labour, and of a positive consolidated commercial balance with foreign countries.

This is the result of the constant increase of production, combined with an equally significant development of the related technological business and of the entire distribution supply chain. In fact, in a world where the connection between local production and consumption is getting looser and looser, a sector's competitiveness is determined, among other things, by its ability to ensure that its products - in this case fruits and vegetables - may reach the buyer's table in optimal sensory conditions. Such conditions are even more important when dealing with perishable products, and paramount if these products need to travel over long distances for export. For further improvement of the sector's competitiveness, it is therefore key to obtain top quality products, capable to reach the consumer's table at the best possible degree of ripeness. As a consequence, research and innovation activities should be carried out to affect and limit the breakdown action on perishable products, such as fruits

and vegetables, reduce distribution times, and increase the so-called product shelf-life, i.e. the period of time within which a product is safe for consumption and retains its original sensory and qualitative characteristics.

This is the rationale at the basis of the intense research activity carried out since 2010 by Bestack¹ in cooperation with the Department of Agro-Food Sciences and Technologies of the Bologna University, based in Cesena, focused on the microbiological interaction between the packaging and its contents and on its possible improvement. The idea is based on the creation of an innovative corrugated board packaging capable to slow-down, but not stop, the ripening of fruits and vegetables to such a speed as to allow product picking right when suggested by "Mother Nature", rather than by "Mr. Consumerism", as well as their distribution and display for sale for an extended period of time and their consumption at the optimal degree of ripeness.

If, on the other hand, we merely focus on preventing overripe products from reaching the point of sale without worrying about their quality upon consumption, we risk to pick unripe, qualitatively poor fruits. The result would be definitely disappointing, like when crystallizing an underripe product to make it last "forever". In both cases the focus is not so much on the product's quality, as on removing overripening phenomena. Hence a poor business result. In addition to the above, providing top-quality products to consumers is key to ensure their satisfaction and to help reduce food waste, even more so if their shelf-life is extended.

¹ An Italian Consortium for promotion and research that gathers national manufacturers of corrugated board packaging for fruits and vegetables.

According to old wisdom, hygiene comes first, including for fruits and vegetables

Before acting in view of improvement, the hygienic and health conditions of the existing fruit and vegetable packaging should first be understood. Therefore, the research team² coordinated by Prof. Rosalba Lanciotti, in cooperation with Prof. Francesca Patrignani and Dr. Lorenzo Siroli, first compared two types of packaging – corrugated board and a RPC³ (the two most popular categories in the Italian fruit and vegetable pipeline) – and analyzed the cleanliness of the different packaging types, the different microbiological contamination level of the fruits and vegetables contained therein, and the impact on their shelf-life due to the use of both packaging types [1], [2].

The results of previous lab studies demonstrate that RPCs are generally characterized by more severe microbial contamination compared to corrugated board packaging⁴. This is certainly due to the fact that plastic packaging tends to be reused, sometimes without appropriate re-sanitization. On the other hand, disposable board leverages on the porosity of its paper fibres to retain and trap any surface microorganisms, and thus minimize contamination from the container to the fruits and vegetables within. Hence the fruits and vegetables packaged in corrugated board have a two to three days longer shelf-

life⁴ compared to those packaged in RPCs.

The next step of the DISTAL study focused on the design of innovative corrugated board packaging aimed at improving the functionality of the existing one while extending the shelf-life of the contained products.

Significant benefits are expected from this innovation throughout the supply chain. A longer shelf-life allows to extend the selling time, plan fruit and vegetable picking close to the optimal degree of ripeness, and implement less energy-consuming storage processes. At retail level, the products can remain on display for an extended period of time thanks to their improved preservation conditions, further promoting purchases and reducing the food waste connected with products unsold in points of sale, or discarded by consumers at home for being unable to consume them in due time [3], [4].

The study was divided in two major phases: the first lab-based phase provided for identification of the components of a mix of natural substances capable to ensure maximum shelf-life extension without affecting the main properties of the products, while in the second – a field phase – the appropriateness of lab results, as well as the actual benefits on a larger scale, were checked in a real-life case concerning the fruit and vegetable supply chain. Once the antimicrobial mix and the relevant release kinetics were defined, phase two provided first for field tests to review the data obtained from lab tests under real-life

² DISTAL Department of the Bologna University – Cesena branch

³ Reusable Plastic Container

⁴ Valutazione della qualità microbiologica degli imballaggi utilizzati per l'ortofrutta – 2011 – Rosalba Lanciotti; Francesca Patrignani, Lorenzo Siroli – Department of Nutritional Sciences and Technologies – Bologna University, Cesena branch

conditions and on a variety of products, and then for panel tests to analyze any effects of innovative corrugated board packaging on the contained products, according to consumer perception.

What are the benefits for fruits and vegetables?

The microbiological and visual tests performed on peaches, nectarines, pears, apples, and strawberries packaged in a variety of corrugated board containers and supplemented with three different antimicrobial mixes allowed to identify the most effective and efficient mix to counter microorganisms that cause the decay of fruits and vegetables without altering their sensory characteristics. Therefore, the microbiological data, collected approximately 18-24 hours from corrugated board packaging activation, highlighted reduced contamination of the fruits packaged in the containers supplemented with the natural antimicrobial mix defined compared to traditional ones, and therefore a longer shelf-life. As far as apples⁵ are concerned, packaging activation with the mix designed in phase one of the trial resulted into a reduced incidence of all the microbiological groups considered. While reductions were not too significant for moulds, differences sometimes greater than a log cycle were observed for mesophiles and yeasts, which may result into a shelf-life extension of at least 1 day. The performance of active packaging can be improved by increasing the preservation

temperature. In fact, as temperature increases, the vapour tension of the antimicrobial agents in use also increases, and these are released in greater amounts. Also, the apples contained in traditional packaging were more severely contaminated by aerobic sporogenous microorganisms. The collected data shows that active packaging applied immediately after supplementing with the antimicrobial agents is more effective to inhibit microbial development compared to packaging applied after 7 and, particularly, 14 days from activation. However, with the latter too a decrease of the amount of major agents responsible for decay was observed in the fruits. The performed panel tests showed that the products contained in active packaging were always preferred in terms of taste and look compared to the fruits contained in traditional packaging. Moreover, the latter were always judged riper, with very few exceptions. The impact of fruit storage in active packaging on the shelf-life is also demonstrated by the photos below. For pears⁶, active packaging significantly improved the microbiological quality of the fruits, while reducing the amount of agents responsible for decay, such as mesophiles, total aerobes, and yeasts, by over one log cycle. The positive effects of the used mix are even more obvious, compared to apples, in *Img. 3.5.2*. The effect of active packaging – albeit more limited than initially – persisted for as long as 14 days after activation. The use of active packaging also brought about a reduction of the amount of aerobic sporogenous microorganisms on the packaged fruits. Similarly

^{5,6} *Imballaggi Funzionali in Cartone Ondulato -2014 - Rosalba Lanciotti; Francesca Patrigani, Lorenzo Siroli - Department of Nutritional Sciences and Technologies - Bologna University, Cesena branch*

as for apples, no major differences were observed in the amount of total coliforms. The panel tests highlighted a significant effect of active packaging on the perception of the fruits' degree of ripeness also for pears. In fact, pears contained in traditional packaging were, in most cases, judged as riper. Conflicting results were achieved with respect to preference. In fact, in the first panel tests performed on the packaged products at T1⁷, the products contained in traditional board packaging were preferred, whereas the fruits contained in active packaging were more appreciated in all the other cases. For strawberries too, the introduction of the antimicrobial mix into the packaging resulted into a reduction of the load of all the microbiological groups considered during a three-day storage period. For products contained in active packaging, the most significant reductions were observed for mesophiles and yeasts. Sporogenous bacteria were always found at levels of less than two log cycles, compared to the observation made on products contained in traditional packaging, and with no significant differences with respect to the active packaging used (either traditional or innovative). In this case too, the data obtained shows that active packaging applied immediately after introducing the antimicrobial agents is more effective in inhibiting microbial development compared to packaging applied 7 and 14 days after activation. However, in the latter too a decrease of the amount of the main agents responsible for decay was observed in the fruits. The panel tests performed showed that products contained in traditional active

packaging were almost always preferred compared to the fruits contained in traditional or innovative active packaging. However, none of the products contained in active packaging showed abnormal smells or tastes compared to the control ones. The higher quality and longer shelf-life of the fruits stored in active packaging are also shown in the photos contained in *Img. 3.5.3, 4, 5*. The baseline analysis of peaches and nectarines, before packaging in active or traditional containers, did not highlight any faecal coliforms, whereas total coliforms and aerobic sporogenous bacteria were always found at levels of less than 2 log cycles, thus demonstrating the excellent microbiological quality of the raw material. Significant differences in the amount of total aerobic mesophiles and yeasts were observed on the packaging date, which can be attributed to the different degree of ripeness and quality of the products, as well as to the increased room temperature during the fruit storage period. However, lower amounts were recorded of both total aerobic mesophiles and yeasts (approximately half a log cycle) contained in active packaging compared to control packaging. It should be noted that total aerobic mesophiles and yeasts, in the selected conditions, do not represent the main microflora responsible for product decay. Such microflora, as shown in the photos contained in *Img. 3.5.3, 4, 5* and by the microbiological data collected for the last testing period, includes moulds, which are known to be responsible for the decay of this kind of products. The microbiological data concerning the rate of decay record-

⁷ Tn specifies the days from product packaging (e.g. T1 = 1 day from packaging)

ed for peaches in connection with the used packaging clearly shows that innovative active packaging can significantly inhibit mould diffusion within the same pack. For example, for packaged peaches at T9⁸, one-third of the fruits contained in traditional active packaging were affected by rot compared to traditional packaging. On the other hand, a 50% reduction was recorded for nectarines. The reduced efficacy of active packaging in the case of nectarines can be attributed both to the intrinsic differences between peaches and nectarines and to the unusual temperatures for the testing season. While it is true that as temperature increases, the vapour tension of the considered molecules and, consequently, their antimicrobial efficacy also increase, it is equally true that temperatures like the recorded ones (35-40 °C) significantly affect microbial development. The data collected during the panel tests performed until the third storage day shows that the products contained in active packaging were almost always preferred compared to the fruits contained in control packaging. Moreover, none of the products contained in the innovative packaging showed abnormal smells or tastes compared to the control ones. Similarly to strawberries, the varying evaluations of tasters in the different sensory analysis sessions can be attributed to changes of the raw materials in terms of degree of ripeness and quality, as well as to subjective taste. Panel tests were not performed after 6 days of storage, due to the high incidence of rot.

Are consumers aware?

Applying this innovation is obviously possible and viable if it provides both actual benefits and equivalent consumer perception. Or, rather, such benefits must be communicated and conveyed to consumers. The table below summarizes the preferences expressed in the panel tests performed on a sample of consumers⁸. Each consumer was invited to try fruits contained in different types of packaging and at different storage times, and asked to rate them with respect to: colour, smell, taste, degree of ripeness, and general preference. The mean results of the panel test are shown in the table below. The mean results of the panel tests show that the products contained in active packaging are preferred for all the fruit categories and under the conditions considered.

Conclusions

In the present context, with well-informed consumers requiring higher and higher product quality, the public opinion is focusing on crucial issues connected with food consumption, such as waste reduction and preference for seasonal and local products. Any innovation allowing to extend the shelf-life of products, increase food safety, and improve the sensory quality of food certainly offers a crucial competitive advantage.

The results of the microbiological tests performed at the Bologna University clearly

⁸ *Imballaggi Funzionali in Cartone Ondulato -2015 - Rosalba Lanciotti; Francesca Patrigani, Lorenzo Siroli - Department of Nutritional Sciences and Technologies - Bologna University, Cesena branch*

show that products contained in innovative packaging have an extended shelf-life compared to products contained in traditional packaging - one to three days longer according to the products considered - and that the introduction of natural antimicrobial agents may result into reduced proliferation of potentially harmful microorganisms. Moreover, the results of the panel tests show that the use of innovative board packaging does not alter, and even enhances, consumer perceptions at the basis of taste evaluations.

It should be noted that the above quantified benefits should not be taken as absolute values. In particular, the additional shelf-life days ensured by active packaging are more important the faster is product decay. This technological approach is crucial, for example, for strawberries, for which a 24 hour gain - i.e. 30% - is recorded vs. a 72-hour distribution cycle. A less significant impact is observed for apples, for which the gain may exceed 48 hours, but has a lower impact in consideration of the distribution cycle, which may take as long as seven days.

What is new about innovative packaging is that it allows to offer products that are picked at a better degree of ripeness, and can be sold and consumed over an extended period of time. Consumers can therefore buy intact products that are, most importantly, the result of a regular ripening process. Using active corrugated board packaging can therefore allow to enjoy better fruits and vegetables, as offered by nature.

Riferimenti Bibliografici / References

[1] Binderup M., Pedersen G. A., Vinggaard A.M., Rasmussen H., Rosenquist H., Cederberg T. 2002. Food additives and Contaminants, 19, 13-28.

[2] Suominen I., Suihko M. L., Salkinoja-Salonen M. 1997. Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology, 19, 104-113.

[3] Turtoi M., Nicolau A. 2007. Journal of Food Engineering, 83, 47-53.

[4] DeVere E, Purchase D. 2007. Effectiveness of domestic antibacterial products in decontaminating food contact surfaces. Food Microbiol. 24 (4): 425-430.

3.7

**Trattamenti
antibatterici
su carta e
cartone**

Gabriele Candiani

Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica “Giulio Natta”
Politecnico di Milano

Gabriele Candiani si è laureato all'Università degli Studi di Milano e ha conseguito il Dottorato all'Université Paris XI di Parigi. È Professore Associato al Politecnico di Milano, docente di Applicazioni Biotecnologiche e Bioreattori e Bioingegneria Chimica. Gabriele Candiani è membro del comitato scientifico del centro di ricerca “The Protein Factory” e dirige il laboratorio MicroBioMat, presso il Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica del Politecnico di Milano. Gabriele Candiani è autore di 55 lavori pubblicati su riviste ISI/Scopus e di 6 brevetti. I suoi interessi di ricerca vertono sullo sviluppo di trattamenti atti a conferire proprietà antibatteriche a materiali e dispositivi, con particolare riferimento a sistemi di purificazione dell'aria, nonché allo sviluppo di nuovi materiali lipidici e polimerici per trasfezione genica.

I batteri e le contaminazioni

I batteri si trovano ovunque, ovvero nell'aria, nell'acqua, nel suolo, sopra e all'interno degli esseri viventi. Essendo ubiquitari, purtroppo, sono sovente causa di patologie. Secondo i dati diffusi dalla Società italiana di malattie infettive e tropicali (Simit), in media il 5% dei pazienti ospedalizzati contrae un'infezione durante il ricovero, e dal 7% al 9% dei pazienti ricoverati ad un dato momento risulta infetto. Negli Stati Uniti le infezioni ospedaliere allungano in media la degenza di 4 giorni, contribuendo a 20.000-60.000 decessi annui e comportando una spesa annua di 2-10 miliardi di dollari. Nei paesi dell'Unione Europea, circa 25.000 pazienti muoiono annualmente in seguito ad infezioni batteriche con un costo associato di 1,5 miliardi di euro. In Italia sono stimati 5.000-7.000 decessi annui riconducibili ad infezioni nosocomiali, per un costo annuo superiore a 100 milioni di euro [1].

I batteri sono microrganismi unicellulari, dalle dimensioni variabili tra gli 0,2 e i 30 μm , appartenenti al dominio dei procarioti. Tra le varie modalità di classificazione, una delle più semplici è basata sulla forma di tali microrganismi, che si distinguono quindi in: cocci, grossolanamente sferici; vibroni, a forma di virgola; bacilli, di forma bastoncellare; spirilli, spiraliformi. Un altro tipo di classificazione si basa sulla presenza di caratteristiche strutture a composizione chimica variabile, esterne al batterio stesso, quali la parete batterica. Sono definiti batteri patogeni quelli in grado di provocare patologie. In particolare, si parla di infezione quando batteri patogeni invadono un organismo e provocano modificazioni sia a livello anatomico che a livello funzionale. La malattia infettiva è dunque l'insieme dei segni e dei sintomi locali e/o generali che derivano da un'infezione batterica, ed è il risultato dell'interazione fra l'agente microbico e le difese dell'organismo. L'insorgenza di un'infezione nell'uomo avviene pertanto quando la patogenicità del batterio supera le capacità difensive dell'organismo; in caso contrario i germi vengono distrutti senza provocare danni evidenti per i tessuti dell'organismo ospite. Le infezioni batteriche sono gli eventi che precedono lo sviluppo di patologie infettive che generalmente possono essere provocate dalla trasmissione diretta di microrganismi da un soggetto ad un altro, oppure indirettamente attraverso liquidi, aria e contatto con superfici. Nel caso di trasmissione indiretta, la pulizia consente di rimuovere lo sporco e ridurre quindi in modo rilevante la presenza dei batteri tramite l'uso di acqua e detersivi. La disinfezione consente invece di distruggere i batteri patogeni responsabili di una data malattia attraverso l'uso di prodotti specifici detti appunto disinfettanti. Sin dal 1929, data di scoperta del primo antibiotico, la penicillina, gli antibiotici hanno rappresentato un salvavita per milioni di persone e hanno contribuito ad un significativo aumento dell'aspettativa di vita nel secolo scorso. Purtroppo, l'abuso e/o l'utilizzo inappropriato degli antibiotici hanno generato la comparsa di batteri resistenti. "L'era post-antibiotici - nella quale infezioni comuni e lievi ferite possono diventare mortali - ormai lontana dall'essere considerata una fantasia apocalittica, è diventata invece una reale possibilità del XXI secolo"

è quanto riportato dal Vicedirettore per la Sicurezza Sanitaria dall'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS) nell'apertura della prefazione al 1° rapporto globale sulla resistenza antimicrobica (AMR), pubblicato il 30 aprile 2014. Negli Stati Uniti i centri per la prevenzione e il controllo delle malattie (CDC) stimano infatti che ogni anno circa 2 milioni di statunitensi si ammalano a causa di batteri resistenti agli antibiotici, e tra questi, 23 mila muoiono a causa di tali infezioni. In maniera analoga, in Italia, lo scenario non è dei più promettenti: come messo in evidenza ripetutamente negli ultimi anni dall'Agenzia Italiana del Farmaco (AIFA), l'utilizzo inappropriato degli antibiotici ha infatti portato a un vasto e rapido sviluppo di ceppi batterici resistenti a questa classe di farmaci, che rende difficile il trattamento di una gamma sempre più ampia di infezioni comuni e facili da contrarre [2]. Nel vasto ambito delle infezioni, le tossinfezioni alimentari rappresentano un problema crescente per la salute pubblica a livello internazionale. Nonostante l'incidenza globale delle tossinfezioni alimentari sia molto difficile da stimare, si calcola che nei Paesi industrializzati, il 30% della popolazione ogni anno è soggetto a una tossinfezione alimentare. Ad oggi, sono conosciute oltre 250 malattie trasmesse da alimenti e causate da diversi agenti patogeni batterici. Tra questi l'*Escherichia coli* (*E. coli*), assieme a *Enterobacter*, *Klebsiella*, *Citrobacter* e *Serratia* ed altri, fa parte del gruppo dei batteri fecali, detti appunto coliformi perché residenti nel colon. Esistono diversi ceppi di *E. coli* che possono essere suddivisi in diversi tipi:

- 1) ceppi innocui se presenti nell'intestino ma in grado di causare infezioni in altri distretti corporei. Finché confinato nell'intestino, *E. coli* non solo è un batterio inoffensivo, ma è addirittura utile all'essere umano in quanto contribuisce alla produzione della vitamina K e alle vitamine del complesso B. Nel rapporto simbiotico fra l'organismo umano e la flora intestinale, l'individuo ospite fornisce materiale indigerito per il sostentamento dei batteri, mentre questi microrganismi svolgono funzioni digestive utili all'uomo. Purtroppo, una volta migrato in organi diversi dall'intestino quali la vescica, oppure in corrispondenza di una ferita cutanea, nel sangue, o nel tratto respiratorio, può essere fonte di patologie;
- 2) ceppi che causano infezioni e/o malattie anche a livello intestinale. Dei 171 diversi sierotipi di *E. coli*, vi sono alcuni ceppi che causano emorragie intestinali (definiti EHEC) e che producono una tossina detta vero-citotossina (da qui il nome di VTEC ovvero VeroToxin *Escherichia Coli*). Tra questi, nel 2011 è salito alla ribalta della cronaca il ceppo O104:H4 VTEC, denominato comunemente "batterio killer" perché causa di decine di decessi e più di 1.600 casi di infezioni in tutta Europa. Il centro europeo di prevenzione e controllo delle malattie (ECDC) ha evidenziato come la trasmissione del batterio sia avvenuta per via orale, ovvero per ingestione di alimenti contaminati. Il "batterio killer" non era un ceppo "mutante", ossia non possedeva geni modificati, ma aveva acquisito nuovi geni per meccanismi di ricombinazione naturale fra batteri.

Il tema della contaminazione batterica dell'acqua destinata al consumo umano è fondamentale e di non semplice lettura in quanto le epidemie di origine idrica sono sicuramente sottostimate anche per la mancanza di adeguati programmi di sorveglianza epidemiologica. Un gruppo particolare di batteri, definiti coliformi, viene preso come indicatore per definire i livelli di inquinamento dell'acqua. Più specificatamente, il conteggio dei coliformi totali nelle acque è ampiamente diffuso come indicatore della contaminazione fecale delle stesse ed il loro numero viene considerato un indice di qualità dell'acqua. Il D.Lgs. 31/2001 recepisce la direttiva europea 98/83/CE e disciplina il campo delle acque potabili definendo anche i parametri analitici con i quali un'acqua deve confrontarsi per potere essere definita potabile. In particolare, la normativa italiana dispone che l'E. coli e gli enterococchi, indicatori di contaminazione fecale, devono essere necessariamente assenti in 100 mL di acqua potabile. Il Clostridium perfringens e i coliformi sono considerati parametri "indesiderabili", che dovrebbero essere assenti. Un altro pericoloso batterio che potrebbe trovarsi nell'acqua è la Legionella pneumophila, in grado di provocare la legionellosi, una malattia mortale ed epidemica. La proliferazione di questo batterio è legata a stagnazione.

Fra le cause di contaminazione microbica dei prodotti dell'industria alimentare, farmaceutica e cosmetica, l'aerosol di saliva e polvere che le persone emanano costituiscono uno dei fattori più rilevanti. Nel lontano 1984, l'OMS riportò che oltre il 30% degli edifici di nuova costruzione potevano causare malesseri acuti nei residenti di lungo corso. Si definiscono quindi "malattie correlate con gli edifici" o Building Related Illnesses (BRI) quelle correlate con la permanenza prolungata in ambienti indoor, che causano effetti negativi sulla salute e sul comfort quali disagio, malessere o vere e proprie patologie. Negli ultimi anni si è quindi sviluppata la consapevolezza che la contaminazione microbica dell'aria, ovvero aerodiffusa, abbia, alla stessa stregua degli inquinanti chimici classicamente misurati, effetti nocivi sulla salute degli individui. Negli ultimi anni l'aria indoor è quindi divenuta oggetto di grande attenzione per la sua influenza sul benessere e la salute in ambienti domestici e lavorativi. Infatti le problematiche relative agli ambienti confinati si sono accentuate quando, con obiettivi di risparmio energetico, sono state perseguite scelte di tipo costruttivo che, privilegiando il contenimento dei consumi, hanno ridotto i ricambi d'aria. Poiché gli individui trascorrono più dell'80% del loro tempo in ambienti confinati, lo studio della qualità dell'aria in ambienti sia domestici che lavorativi è divenuta una priorità per la salute pubblica. Sebbene non esistano leggi specifiche né valori soglia per gli agenti microbici, vari indicatori sono stati proposti per la valutazione della contaminazione. Nel 1993 la Commissione delle Comunità Europee (European Collaborative Action, ECA) ha proposto per gli ambienti indoor non industriali fasce orientative di contaminazione dell'aria (intervalli di concentrazioni totali di Unità Formanti Colonie, UFC o Colony Forming Unit, CFU), il cui superamento, però, non implica automaticamente l'instaurarsi di condizioni di pericolo o insalubrità (Tabella 3.7.1) [3].

La carta e il cartone

La carta è un materiale igroscopico, costituito da materie prime prevalentemente vegetali, quali la pasta di cellulosa, e che può essere arricchito da collanti, cariche minerali, coloranti e diversi additivi. La collatura è un'operazione fondamentale nella produzione della carta e ha diversi scopi: stabilire una barriera alla penetrazione e allo spandimento di liquidi attraverso un sistema poroso come la carta, migliorarne la stampabilità, oltre che incrementare la resistenza della carta stessa. Alla pasta di cellulosa vengono comunemente aggiunte altre sostanze, oltre ai collanti, quali cariche minerali (per sigillare gli spazi tra le fibre, migliorando la stampabilità della carta ed il suo grado di bianco), antimuffe, ammorbidenti e pigmenti (anche colorati). La carta è composta da cellulosa e altre sostanze presenti nelle materie prime utilizzate per la fabbricazione: lignina, emicellulosa, pectine, cere, tannini, proteine e costituenti minerali. La carta può essere fabbricata a partire da tessuti o dal legno attraverso varie e complesse operazioni. Il contenuto di questi componenti varia a seconda del processo di fabbricazione della carta, del tipo di carta e del periodo di produzione. Come detto, l'elemento base della carta è la cellulosa, un polisaccaride lineare formato dalla ripetizione di unità monomeriche di D (+) glucosio unite tra loro da un legame $\beta(1\rightarrow4)$ glicosidico a formare un disaccaride detto cellobiosio (Figura 3.7.1). Il numero di unità glicosidiche, detto anche grado di polimerizzazione (DP), determina le caratteristiche meccaniche della carta. Altre caratteristiche sono dovute invece alla presenza dei gruppi ossidrilici (-OH) del glucosio. La cellulosa usata per ottenere la carta può essere ricavata da diverse materie prime, essenzialmente da cotone e da essenze legnose che formano fibre di lunghezza variabile, dagli 0,5 mm ai 60 mm. I principali materiali presenti nella carta sotto forma di impurezze sono le emicellulose e la lignina. La carta riciclata è prodotta con una miscela di polpa nuova e di polpa ricavata da carta

Tab. 3.7.1

Fasce di contaminazione aeriforme in ambienti indoor non industriali
Gaseous contamination levels in non-industrial indoor environments

Categoria di inquinamento microbiologico (batterica) -----	Case (UFC/m ³) -----	Ambienti non industriali -----
Molto Bassa <i>Very Low</i>	< 100	< 50
Bassa <i>Low</i>	< 500	< 100
Intermedia <i>Medium</i>	< 2 500	< 500
Alta <i>High</i>	< 10 000	< 2 000
Molto Alta <i>Very High</i>	> 10 000	> 2 000

usata, come giornali e riviste. Per questo motivo, le caratteristiche della carta riciclata variano notevolmente a seconda del produttore.

Il cartone è un materiale cartaceo particolarmente spesso e pesante, costituito da parecchi strati accoppiati o incollati assieme. Suoi requisiti essenziali sono la rigidità e il notevole spessore. Il confine tra carta e cartone è convenzionalmente posto a 224 g/m² con uno spessore di almeno 175 µm (Figura 3.7.2); le proprietà meccaniche e ottiche del cartone sono specificate dallo standard ISO 5651:1989. Come principale materiale di imballaggio viene utilizzato il cartone ondulato che è costituito, nella sua forma più semplice, da due superfici di carta piana, dette copertine, che racchiudono una carta ondulata, il tutto legato tra loro mediante l'utilizzo di collanti naturali. È questa azione combinata delle copertine piane con l'onda interna che conferisce rigidità e resistenza all'insieme e ne determina l'efficacia nel confezionamento e nel trasporto delle merci. Le caratteristiche del cartone ondulato sono strettamente legate alle caratteristiche delle singole carte che lo compongono. In questo senso si possono distinguere le carte in due macro categorie: le carte da copertina e le carte per ondulazione. Le carte da copertina possono essere avana o bianche, queste ultime richieste soprattutto per esigenze di stampa. Combinando le diverse carte da copertina e da onda con le varie altezze di onde, si possono dare origine ad un numero elevato di cartoni. Pur mantenendo un'elevata varietà di combinazioni, il mercato si è focalizzato soprattutto su quelle che meglio risolvono i problemi di stoccaggio e movimentazione delle merci. Possiamo quindi distinguere le seguenti classi di cartone ondulato, ovvero a singola onda o onda semplice, a doppia onda e a tripla onda.

La carta, il cartone e la contaminazione batterica

I batteri possono provocare patologie solo se presenti in numero sufficiente. La carica batterica viene definita come il numero di batteri presenti per unità di volume. Il risultato del monitoraggio microbiologico delle superfici si esprime invece in UFC/ unità di superficie. La crescita dei microrganismi è descritta come un incremento dei costituenti cellulari che porta all'aumento delle dimensioni della cellula batterica, all'aumento della numerosità della popolazione batterica o di entrambi. Incidono sulla proliferazione microbica il nutrimento, la temperatura, la presenza di acqua e ossigeno, l'acidità e il tempo. La carica batterica è un fattore molto importante poiché ad un maggior numero di batteri che vengono a contatto con l'organismo umano corrisponde un maggior rischio di contrarre la malattia infettiva.

Una possibile soluzione alla contaminazione batterica consiste nella sterilizzazione di alimenti, oggetti e/o dispositivi mediante l'utilizzo di raggi gamma. Gli effetti di tali radiazioni sui microrganismi sono correlati alla presenza di acqua nelle cellule. In particolare, il principale effetto diretto di tali radiazioni consiste nella rottura delle molecole di DNA del batterio, impedendone quindi la proliferazione.

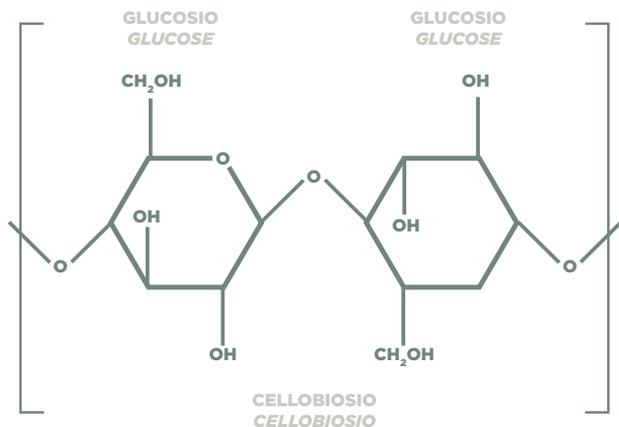


Fig. 3.71

Cellobiosio, disaccharide costituito da unità monomeriche di D (+) glucosio unite tra loro da un legame β (1 \rightarrow 4) glicosidico

Cellobiosio, a disaccharide made up of monomer units of glucose D(+) joined together by a glycoside β (1 \rightarrow 4) link

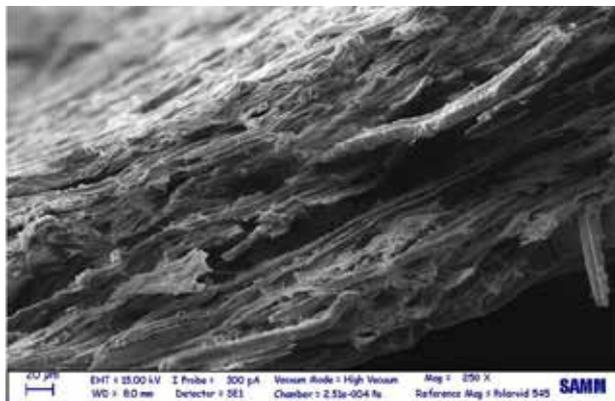


Fig. 3.72

Immagine al microscopio elettronico a scansione (SEM) di un frammento di cartone sezionato

SEM image of a disected cardboard fragment

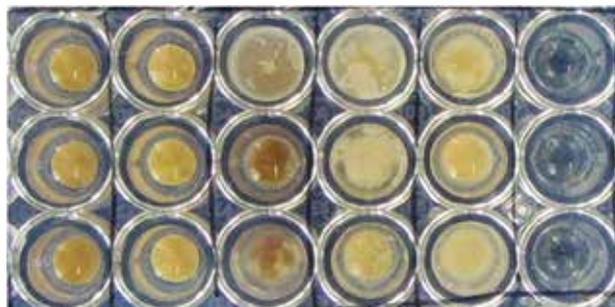


Fig. 3.73

Brodocoltura di batteri da / Culture medium for bacteria found on:

1. Cartone bianco / White board
2. Cartone patinato / Glazed board
3. Cartone Avana / Havana board
4. Superficie di scrivania / Desk top
5. Pulsante di un ascensore / Lift button
6. Terreno di coltura sterile / Sterile culture medium

Un altro effetto è da ascrivere al danneggiamento di proteine e lipidi batterici. Infine, altri effetti delle radiazioni, denominati indiretti, consistono nell'alterazione dei processi metabolici, quali ad esempio l'alterazione della struttura dell'RNA messaggero (mRNA), che portano alla morte della cellula batterica. In più di cinquant'anni di applicazione di questa tecnologia, non sono state rilevate mutazioni o formazioni di specie resistenti.

Un recente studio condotto da alcuni ricercatori canadesi e pubblicato sull'*American Journal of Infection Control* ha mostrato come, delle 6 marche di carta asciugamani commerciali maggiormente utilizzate nei bagni pubblici, tutte contenevano un'elevata carica batterica. Inoltre, le carte asciugamani definite "ecologiche", cioè quelle realizzate con fibre riciclate, avevano una carica batterica dalle 100 alle 1.000 volte maggiore [4]. I microrganismi presenti su questi tovaglioli sono risultati tra i più pericolosi e resistenti, in grado di contagiare e trasmettere patologie soprattutto dopo il lavaggio delle mani, visto che servono proprio per la loro asciugatura. Questo accade perché i batteri possono prosperare nel materiale cartaceo in quanto contenente ingredienti vincolanti come ad esempio gli amidi, che possono fungere da nutrimento per i batteri stessi. Tra i vari batteri identificati, vi sono i bacilli in grado di produrre tossine capaci di scatenare un'intossicazione alimentare. Inoltre, su di una carta assorbente di quelle analizzate, è stato identificato anche un *Bacillus cereus* responsabile di infezioni agli occhi, ai polmoni, al sangue e al sistema nervoso centrale.

282

La questione portata all'attenzione con questo studio non è comunque nuova, ma fa parte di una serie di altri lavori in cui è stata evidenziata una massiccia presenza batterica in prodotti realizzati con carta riciclata. Da prove eseguite nei nostri laboratori in cui dischetti di cartone riciclato non sottoposti a preventiva sterilizzazione sono stati incubati a 37°C per 24 ore in opportuno terreno di coltura liquido per crescita batterica (LB broth), sono stati ottenuti i seguenti risultati (Figura 3.7.3):

- Cartone bianco: $1,5 \times 10^7$ UFC/cm²
- Cartone patinato: $4,7 \times 10^7$ UFC/cm²
- Cartone Avana: $1,4 \times 10^8$ UFC/cm²

Tali valori di contaminazione sono del tutto confrontabili con la contaminazione rilevata a livello ambientale:

- Superficie di una scrivania: $2,4 \times 10^7$ UFC/cm²
- Pulsate di un ascensore: $5,7 \times 10^7$ UFC/cm²

Appare quindi evidente come la carta ed il cartone tal quali possano essere veicolo di batteri.

Trattamenti antibatterici su carta e cartone per il trattamento dell'aria

La carta, così come il cartone, è costituita da materie fibrose; queste ultime sono sempre più spesso oggetto d'attenzione, da parte di ricercatori e progettisti, al fine di sperimentare innovativi trattamenti attivi atti a migliorarne le prestazioni. Attualmente alcune soluzioni che contrastano taluni aspetti dell'inquinamento indoor sono offerte dalla combinazione di materiali comuni, quali carta e cartone, appositamente trattati. Le caratteristiche attive acquisite possono essere riassunte in tre famiglie:

- caratteristiche “antibatteriche”: sono quelle che connotano i materiali che hanno subito trattamenti superficiali che consentono di abbattere la carica batterica e/o virale. I trattamenti sono tipicamente a base di ioni di rame o argento;
- caratteristiche “pulitori”: sono quelle presenti nei materiali con la capacità di far degradare gli elementi dannosi e inquinanti aeriformi o aerodispersi. I trattamenti sono solitamente a base di sostanze naturali o biossido di titanio;
- caratteristiche “ecoattive”: sono conferite grazie al trattamento dei materiali tramite fotocatalisi, ossia sottoponendoli ad un processo chimico di purificazione dell'aria. Si tratta solitamente di materiali trattati con biossido di titanio.

Il gruppo di ricercatori diretti dalla dottoressa Athanassia Athanassiou dell'Istituto Italiano di Tecnologia (IIT) di Genova ha messo a punto un processo di produzione di nanocompositi che rende i materiali cellulosici o impermeabili, o magnetici, o antibatterici, secondo la necessità di utilizzo [5]. La soluzione adottata prevede la combinazione di diverse nanoparticelle organiche o inorganiche e etil-cianoacrilato monomero che polimerizza direttamente sul materiale da trattare, imprigionando così le nanostrutture sulle fibre cellulosiche. In particolare, l'utilizzo di nanoparticelle di argento permette di conferire proprietà antibatteriche alla carta. NextMaterials [6], spin-off del Consorzio Interuniversitario Nazionale per la Scienza e Tecnologia dei Materiali (INSTM), ha applicato le tecnologie sviluppate dal Politecnico di Milano, oggetto di alcuni brevetti e articoli scientifici [7, 8], per realizzare dei filtri (FiltriNext) e dei dispositivi filtranti (CactusNext) (Figura 3.7.4), in grado sia di eliminare i batteri e le polveri sottili, sia di svolgere la funzione antifumo. Tali sistemi di filtrazione dell'aria si basano sull'utilizzo contemporaneo di tre tecnologie: l'uso del cartone ondulato per la realizzazione di filtri a bassa perdita di carico in grado di abbattere il tenore di batteri e particolato solido in ogni ambiente; l'utilizzo di chitosano, sostanza ricavata dal guscio dei crostacei nota per le sue proprietà antibatteriche, per evitare che i filtri diventino un luogo di colonizzazione batterica (come avviene nei filtri tradizionali); l'uso del biossido di titanio che, abbinato a illuminazione UV, è in grado di ossidare per fotocatalisi gran parte delle specie chimiche prodotte dal fumo di sigaretta e dalla cottura dei cibi (NOx, VOC, ecc.). Inoltre, la resa dei purificatori d'aria risulta



Fig. 3.7.4
CactusNext

ulteriormente migliorata grazie all'inserimento di apposite ventole che fanno circolare l'aria, trasformando i sistemi filtranti in dispositivi in grado di "disinquinare" gli ambienti indoor. Prove eseguite sul cartone ondulato trattato utilizzato nei FiltriNext hanno mostrato una capacità antibatterica simile a quella dei sali di argento. Le prove hanno dimostrato inoltre che i FiltriNext sono in grado di determinare un abbattimento della carica batterica del 60% già dopo 20 ricircoli dell'aria, e del 90% dopo 70 ricircoli. Infine, prove realizzate in frigoriferi industriali e banchi frigo per alimenti, in condizioni di normale scambio con l'esterno, hanno mostrato che il semplice inserimento, senza modificare le condizioni operative, di questi sistemi filtranti determina quasi un dimezzamento della carica batterica.

I FiltriNext sono estremamente semplici e versatili, caratterizzati da un costo limitato grazie all'uso di cartone ondulato, bassa perdita di carico pressorio e conseguente alta silenziosità dei dispositivi di ricircolo dell'aria utilizzati, capacità di abbattere le polveri sottili negli ambienti indoor (PM10, ecc.) migliorando la qualità dell'aria di ogni ambiente pubblico e domestico, proprietà antibatteriche ottenute con un trattamento con sostanze di origine naturale assolutamente sicure, aumentata efficienza per applicazioni nel settore della grande distribuzione alimentare, realizzabilità in ogni forma e dimensione, riciclabilità con il normale cartone ondulato.

I FiltriNext possono essere utilizzati in impianti di riscaldamento, condizionamento e in sistemi di ventilazione dell'aria già esistenti, sulle griglie di immissione dell'aria (senza necessità di intervento specialistico), in frigoriferi domestici o banchi frigorifero di negozi e supermercati per migliorare la sicurezza e la conservazione di alimenti deperibili, in depuratori appositamente progettati caratterizzati da basso consumo e basso rumore, come i depuratori CactusNext.

3.7

Antibacterial treatments on paper and board

Gabriele Candiani

**Department of Chemistry, Materials,
and Chemical Engineering “Giulio Natta”**
Politecnico di Milano

Gabriele Candiani graduated at the Milan State University and obtained a PhD at Université Paris XI in Paris. He is Associate Professor at the Politecnico di Milano, in the course on Biotechnological Applications and Bioreactors and Chemical Bioengineering. Gabriele Candiani is a member of the scientific committee of the research centre “The Protein Factory” and head of the MicroBioMat lab at the Department of Chemistry, Materials, and Chemical Engineering of the Politecnico di Milano.

Gabriele Candiani is the author of 55 papers published in ISI/Scopus journals, as well as of 6 patents. The focus of his studies is on the development of treatments aimed at providing antibacterial properties to materials and devices, with special reference to air purification systems, as well as on the development of new lipid and polymeric materials for gene transfection.

Bacteria and contaminations

Bacteria are found everywhere – in air, in water, in the ground, on and inside each living being. Being ubiquitous, they are often the cause for diseases. According to data disclosed by SIMIT, the Italian society for infectious and tropical diseases, 5% of hospitalized patients, on average, acquire an infection during their stay in hospital, and 7 to 9% display an infection at some point in time. Hospital-acquired infections in the United States extend the hospitalization period by 4 days on average, while contributing to 20,000-60,000 deaths per year and involving an annual US\$2-10 billion expense. In the EU, approximately 25,000 patients die from bacterial infections every year, with an associated 1.5 billion EUR cost. According to estimates, 5,000 to 7,000 people die every year in Italy from hospital-acquired infections, with an associated annual cost in excess of 100 million EUR [1].

Bacteria are single-cell microorganisms sized 0.2 to 30 μm , which belong to the prokaryotic domain. Classification modes include a simple one based on the shape of such microorganisms, which are thus divided into: coccus – roughly spherical; vibrio – comma shaped; bacillus – rod shaped; spirillum – spiral shaped. Another classification is based on the presence of typical structures with a variable chemical composition, external to the bacteria, such as the cell wall. Pathogenic bacteria are defined as those capable to cause diseases. In particular, an infection occurs when pathogenic bacteria penetrate into an organism and cause anatomical and functional modifications. An infectious disease is therefore a set of local and/or general signs and symptoms deriving from a bacteri-

al infection, and the result of the interaction between the microbial agent and the body's defence system. The onset of an infection in man therefore occurs when the pathogenic potential of the bacteria exceeds the body's defence capabilities; otherwise the germs are destroyed without causing visible damage to the host's tissues. Bacterial infections are the events preceding the development of infectious diseases, which are usually caused by direct transmission of microorganisms from an individual to the next, or indirectly through liquids, air, and by contact with surfaces. In case of indirect transmission, cleaning allows to remove dirt and sharply reduce the presence of bacteria using water and detergents. Disinfection, on the other hand, allows to destroy the pathogens responsible for a specific disease by means of appropriate products, called – in fact – disinfectants.

Since 1929, when the first antibiotic – penicillin – was discovered, these substances have been used as life-savers for millions of people and contributed to a significant increase of life expectancy during the past century. Sadly, the abuse and/or inappropriate use of antibiotics generated the appearance of resistant bacteria. “The post-antibiotics era – when common infections and minor injuries can cause death – far from being considered as an apocalyptic fantasy, is rather a possibility in the 21st century”, said the Deputy Manager for Health Safety of the World Health Organization (WHO) in the preface to the 1st global report on antimicrobial resistance (AMR) published on April 30, 2014. The centres for disease prevention and control (CDCs) in the US estimate that about 2 million people in the country acquire diseases caused by antibiotic-resistant bacteria every year, and 23thousand die from such infections. The

situation is not too promising in Italy either: as the Italian Drug Agency (AIFA) repeatedly noted in the past few years, inappropriate use of antibiotics has quickly resulted into widespread development of strains of bacteria that are resistant to this class of drugs. This makes it harder to treat a broader and broader range of common and widespread infections [2].

In the broad area of infections, foodborne infections pose a severe challenge for public health around the world. While the global prevalence of foodborne infections can hardly be estimated, 30% of the population in industrialized Countries is likely to suffer one every year. Over 250 foodborne diseases are known to date, caused by a variety of pathogenic bacteria. These include *Escherichia coli* (*E. coli*) that, alongside *Enterobacter*, *Klebsiella*, *Citrobacter*, *Serratia*, and others, is part of the group of faecal bacteria, known as coliform for being resident in the colon. Several strains of *E. coli* exist, which can be divided in different types:

1) innocuous bacteria, if found in the bowel, but capable of causing infections in other districts. As long as confined to the bowel, *E. coli* is not just innocuous, but even beneficial for humans, being involved in the production of vitamin K and of vitamins B. In the symbiotic relation between the human body and the intestinal flora, the host provides undigested material for survival of the bacteria, while these microorganisms perform digestive functions that are useful for man. Unfortunately, once they migrate to organs other than the bowel, such as the bladder, or to a skin injury, to the blood or to the respiratory tract, they may cause diseases;

2) strains that cause infections and/or diseases also in the bowel. Certain strains of the

171 different serotypes of *E. coli*, known as EHEC, cause intestinal haemorrhage, others produce a toxin called verocytotoxin (hence the name VTEC, or VeroToxin *Escherichia Coli*). Of these, the O104:H4 VTEC strain came to the limelight in 2011: generally known as “killer bacteria,” they caused dozens of deaths and more than 1,600 infections across Europe. The European Centre for disease prevention and control (ECDC) demonstrated that bacteria transmission occurred orally, i.e. following the ingestion of contaminated food. While the “killer bacteria” were not a “mutant” strain, i.e. did not have any modified genes, they had acquired new genes through natural bacteria recombination mechanisms. The bacterial contamination of water intended for human consumption is a crucial issue and a severe challenge, in that water-borne outbreaks are definitely underestimated, not least because no appropriate epidemiological monitoring programmes are in place. A specific group of bacteria – known as coliforms – is taken as an indicator to measure water pollution levels. More specifically, total coliform count in water is very popular as an indicator of faecal contamination, and the number of coliforms is considered as an index of water quality. Legislative Decree No. 31/2001, implementing European Directive 98/83/EC, regulates the field of drinking water, also defining the analytical parameters a water should satisfy to be fit for drinking. In particular, the Italian law provides for *E. coli* and enterococci – indicators of faecal contamination – to be necessarily absent in 100 mL of drinking water. *Clostridium perfringens* and coliforms are considered as “undesired” parameters, and as such should be ideally absent. *Legionella pneumophila*, another dangerous bacterium potentially found in

water, may cause the legionnaire's disease, a transmissible mortal disease. Proliferation of this bacterium is connected with water stagnation.

Major causes of microbial product contamination in the food, pharmaceutical, and cosmetics industry include the saliva and dust aerosol diffused by people. Back in 1984, the WHO reported that over 30% new build-ings could cause acute malaise in long-term residents. Diseases connected with long-term permanence indoor, with negative effects on health and comfort, such as discomfort, malaise, or true illness, are therefore known as "building-related illnesses" (BRI). In the past few years, microbial - i.e. airborne - air contamination was recognized as a source of noxious effects on human health, just like polluting chemicals. Indoor air, has therefore become the object of great attention for its influence on health and wellbeing at home and at work. Issues connected with indoor environments, in fact, became more severe when building decisions were made in view of energy saving, promoting consumption reduction while reducing air circulation. Since people spend more than 80% of their time indoor, the study of air quality in home and working environments has become a public health priority. While no specific laws or threshold values exist for microbial agents, several indicators were proposed to assess contamination. In 1993, the European Collaborative Action (ECA) proposed general air contamination parameters for non-industrial indoor environments (total concentration intervals of Colony Forming Units, or CFUs); however these, if exceeded, do not automatically imply the onset of hazardous or unhealthy conditions (Table 3.7.1) [3].

Paper and board

Paper is a hygroscopic material, mostly made of vegetable raw materials, such as cellulose paste, which can be supplemented with glue, minerals, dyes, and several additives. Glue addition is a fundamental step of paper production, and has multiple purposes: create a barrier to liquid penetration and spreading across a porous material like paper, improve its printability, as well as increase its strength. Cellulose pulp is generally supplemented with other substances, in addition to glues, such as mineral loads (to seal the gaps among fibres, thus improving paper printability and whiteness), anti-mould agents, softeners, and pigments (including coloured ones). Paper is made of cellulose and other substances contained in the raw materials used for production, such as lignin, hemicellulose, pectin, waxes, tannins, proteins, and mineral constituents. Paper can be produced from fabrics or wood by means of a set of complex steps. The contents of its components change according to the paper production process, to the paper type, and to the production period. As mentioned, the basic element of paper is cellulose, a linear polysaccharide formed by the repetition of monomer units of glucose D(+) joined together by a glycoside $\beta(1\rightarrow4)$ link to form a disaccharide known as cellobiose (Figure 3.7.1). The number of glycoside units, also known as degree of polymerization (DP), determines the mechanical properties of paper. Other characteristics are due to the presence of glucose hydroxyl groups (-OH). The cellulose used for paper production can be obtained from a variety of raw materials including, in particular, cotton and wood, which form fibres whose length varies between 0.5 to 60 mm. The main materials contained in

paper as impurities include hemicellulose and lignin. Recycled paper is manufactured with a mix of new pulp and pulp obtained from used paper, such as newspapers and magazines. Therefore the properties of recycled paper vary to a significant extent according to the manufacturer.

Board is a very thick and heavy paper material, made of multiple layers coupled or glued together. Its main requirements include stiffness and high thickness. The border between paper and board is conventionally set at 224 g/m² with a thickness of at least 175 μm (Figure 3.7.2); the mechanical and optical properties of board are specified by the ISO 5651:1989 standard. Corrugated board is used as a primary packaging material. In its simplest form it is made up of two flat paper surfaces, called linerboards, enclosing a fluted corrugated paper sheet, all bound together by means of natural glues. The combined action of the flat linerboards and the inner flute ensures stiffness and strength to the product and results into its efficacy for goods packaging and transportation. The properties of corrugated board are closely connected with the properties of the individual paper types used for production. In this respect, paper can be divided in two main categories: linerboard paper and flute paper. Linerboard paper can be either Havana or white; the latter is mostly required for printing purposes. Combining different linerboard and flute papers with different flute sizes gives place to a high number of board types. Despite the broad variety of possible combinations, the market is mostly focused on the types that are best suited to solve goods storage and handling issues. The following classes of corrugated board exist: single wall, double wall, and tri-wall.

Paper, board, and bacterial contamination

Bacteria can only cause diseases if they occur in high numbers. The bacterial load is defined as the number of bacteria per volume unit. The result of microbiological surface monitoring is expressed in CFU/surface units instead. Microorganism growth is described as an increase of cell constituents that results into an increase of the size of bacterial cells, an expansion of the bacterial population, or both. Microbial proliferation is affected by nourishment, temperature, the presence of water and oxygen, acidity, and time. The bacterial load is a key factor, because a higher number of bacteria in contact with the human body corresponds to a higher risk to acquire an infectious disease.

A possible solution to bacterial contamination is to sterilize food, objects, and/or devices by means of gamma rays. The effect of these rays on microorganisms is correlated with the water contents in cells. In particular, as a main direct effect these rays break up the DNA molecules of the bacteria, thus preventing their proliferation. Another effect can be attributed to the damage incurred by bacterial proteins and lipids. Lastly, other effects of radiation, known as indirect, consist in altering metabolic processes, such as the structure of messenger RNA (mRNA), causing the death of bacterial cells. In more than fifty years of application of this technology, no mutations or the onset of resistant species were ever observed.

A recent study carried out by Canadian researchers and published in the *American Journal of Infection Control* showed that all the 6 brands of commercial tissues mostly used in public restrooms contained a high

bacterial load, and the so-called “ecological” tissues, i.e. made with recycled fibres, had a bacterial load 100 to 1,000 times higher [4]. The microorganisms found on these tissues turned out to be among the most hazardous and resistant, capable to infect and transmit diseases particularly after hand washing, being used for hand drying. This happens because bacteria can proliferate in paper, in that it contains ingredients, like starch, which they can use as nourishment. The multiple bacteria identified include bacilli, whose toxins can cause food intoxication. A *Bacillus cereus* was also identified on one of the analyzed tissues, responsible for eye, lung, blood, and central nervous system infections. The issue discussed in this paper is not new, though, but is the object of a set of studies reporting a massive presence of bacteria in products obtained from recycled paper. Tests performed in our labs with discs made of recycled board without prior sterilization, incubated at 37°C for 24 hours in an appropriate liquid medium for the culture of bacteria (LB broth), provided the following results (Figure 3.7.3):

- White board: 1.5×10^7 CFU/cm²
- Glazed board: 4.7×10^7 CFU/cm²
- Havana board: 1.4×10^8 CFU/cm²

Such contamination values are utterly comparable with environmental contamination:

- Desk top: 2.4×10^7 CFU/cm²
- Lift button: 5.7×10^7 CFU/cm²

This shows that paper and board as such can be a vehicle for bacteria dissemination.

Antibacterial treatments on paper and board for air treatment

Paper, like board, is made of fibres; these are

often the object of the attention of researchers and designers in order to test innovative active treatments aimed at improving their performance. At present, options to counter certain aspects of indoor pollution are provided by combinations of common materials, such as paper and board, treated for the purpose. The active properties acquired can be divided in three groups:

- “antibacterial” properties: these characterize the materials submitted to surface treatments that allow to reduce the bacterial and/or viral load. Treatments are typically based on copper or silver ions;
- “cleaning” properties: these can be found in materials capable to cause the decomposition of harmful elements and of gaseous or airborne pollutants. Treatments are usually based on natural substances or titanium dioxide;
- “eco-active” properties: these are conferred by treating the materials with photocatalysis, i.e. a chemical air purification process. Materials are usually treated with titanium dioxide.

The research team headed by Dr. Athanasia Athanassiou of the Italian Institute of Technology (IIT) in Genoa designed a process for the production of nanocomposites that provides waterproof, magnetic, or antibacterial properties to cellulose-based materials, according to their intended use [5]. The adopted solution provides for a combination of different organic or inorganic nanoparticles with an ethyl-cyanoacrylate monomer that polymerizes directly on the material to be treated, thus trapping the nanostructures within the cellulose fibres. In particular, the use of silver nanoparticles allows to give antibacterial properties to paper.

NextMaterials [6], a spin-off of Consorzio

Interuniversitario Nazionale per la Scienza e Tecnologia dei Materiali (INSTM), applied the technologies developed by the Politecnico di Milano, which were the object of a few patents and scientific papers [7, 8], to create filters (FiltriNext) and filtering devices (CactusNext) (Figure 3.7.4) capable to both eliminate bacteria and fine dust and to work as anti-smoke devices. These air filtering systems are based on the combined use of three technologies: the use of corrugated board to produce low pressure drop filters capable to sharply reduce bacteria and solid particulate in all environments; the use of chitosan, a substance obtained from the shell of crustaceans, known for its antibacterial properties, to prevent bacterial colonization of the filters (as happens in traditional filters); the use of titanium dioxide that, combined with UV light, can oxidize most of the chemicals produced by cigarette smoke and food cooking (NO_x, VOC, etc.) by photocatalysis. Moreover, the performance of air purifiers is significantly improved with the introduction of specific fans for air circulation, which turn the filtering systems into devices capable to “depollute” indoor environments.

Tests performed on the corrugated board treated for use in the FiltriNext filters highlighted an antibacterial action similar to silver salts. Tests also showed that the FiltriNext filters can reduce the bacterial load by 60% after as few as 20 air circulation cycles, and by 90% after 70 circulation cycles. Lastly, tests performed on industrial refrigerators and refrigerated counters for food storage, subject to normal air exchange with the outside, demonstrated that the simple introduction of these filtering systems, without changing the operating conditions, can almost halve the bacterial load.

The FiltriNext filters are extremely simple and versatile; have a limited cost thanks to the use of corrugated board; ensure a limited pressure drop, and therefore a reduced noise of the air circulation devices used; can reduce the incidence of fine dust indoor (PM10, etc.) while improving air quality in all public and home environments; have antibacterial properties obtained by means of a treatment based on ultra-safe natural substances; display increased efficiency for applications in large-scale food retail; can take all shapes and sizes, and are recyclable alongside common corrugated board.

Existing heating, air-conditioning, and air-ventilation systems can accommodate the FiltriNext filters on the air inflow grids (with no need for specialist interventions); home refrigerators or refrigerated counters in stores and supermarkets can use them to improve the safety and preservation of perishable food; purifiers designed for the purpose, such as the CactusNext devices, ensure low consumption and low noise.

Riferimenti Bibliografici /

References

[1] http://www.quotidianosanita.it/scienza-e-farmaci/articolo.php?articolo_id=27087

[2] <http://www.agenziafarmaco.gov.it/it/content/la-resistenza-agli-antibiotici-emergenza-mondiale-il-primo-rapporto-globale-del-who>

[3] EUROPEAN COLLABORATIVE ACTION. INDOOR AIR QUALITY, Environment and Quality of Life, Report No 12, Biological Particles in Indoor Environments. 1993:1-92

[4] Evaluation of bacterial contaminants found on unused paper towels and possible postcontamination after handwashing: a pilot study. Gendron LM, Trudel L, Moineau S, Duchaine C. Am J Infect Control. 2012; 40(2): e5-9. doi: 10.1016/j.ajic.2011.07.007

[5] Water-repellent cellulose fiber networks with multifunctional properties. Bayer IS, Fragouli D, Attanasio A, Sorce B, Bertoni G, Brescia R, Di Corato R, Pellegrino T, Kalyva M, Sabella S, Pompa PP, Cingolani R, Athanassiou A. ACS Appl Mater Interfaces. 2011; 3(10): 4024-31. doi: 10.1021/am200891f

[6] <http://www.nextmaterials.it>

[7] Improving indoor air quality by using the new generation of corrugated cardboard-based filters. Candiani G, Del Curto B, Cigada A. J Appl Biomater Funct Mater. 2012; 10(2): 157-62. doi: 10.5301/JABFM.2012.9705

[8] Development of novel cardboard filters very effective in removing airborne bacteria from confined environments. Candiani G, Del Curto B, Malloggi C, Cigada A. J Appl Biomater Biomech. 2011; 9(3): 207-13. doi: 10.5301/JABB.2011.8922

4.

Prospettive di sviluppo

Development
perspectives

4.1

Packaging:

elemento

protagonista

di un

sistema

complesso

Paola Garbagnoli

Massachusetts Institute of Technology

Singapore-MIT Alliance for Research and Technology (SMART)

Packaging: elemento protagonista di un sistema complesso

Si definisce filiera agroalimentare l'insieme articolato (detto anche "rete" o "sistema") che comprende le principali attività, tecnologie, risorse e organizzazioni che concorrono alla creazione, trasformazione, distribuzione, commercializzazione e fornitura del prodotto finale, per l'alimentazione dell'uomo [1].

All'interno della filiera agroalimentare, le imprese, verticalmente connesse, collaborano per fornire prodotti sul mercato. Nel sistema si possono identificare diversi processi o fasi, i quali operano in parallelo o in serie sequenziale nel tempo.

Si possono identificare sei fasi principali: produzione, trasformazione, confezionamento (o packaging), stoccaggio, distribuzione, consumo [2].

Il packaging gioca quindi un ruolo di primo piano all'interno del sistema complesso in cui si inserisce. A partire dalla sua introduzione nel contesto industriale alla fine del XIX secolo, il packaging ha ricevuto sempre più attenzione, le sue funzionalità si sono ampiamente estese, guadagnandosi un ruolo ben riconosciuto all'interno del Design Industriale. Il packaging è sempre stato uno strumento utilizzato dal mondo della produzione e del commercio per la conservazione e lo spostamento di tutte le forme di beni, nello spazio e nel tempo. Questo ruolo, apparentemente semplice a livello teorico, in realtà, rivela tutta la sua complessità non appena si inizia a considerare la vasta gamma di prodotti sul mercato e le ampie possibilità di soluzioni di imballaggio. Il packaging, all'interno della filiera agroalimentare, è stato la soluzione per rendere il consumo in precedenza riservato a pochi, accessibile a molti. Ma soprattutto, ha permesso di espandere la distribuzione dei prodotti offerti, anche a livello mondiale. Nei paesi con la maggiore concentrazione industriale, dove c'è una forte presenza del packaging nei sistemi di distribuzione, come l'Italia, il deterioramento della merce è stato minimizzato e si attesta intorno al 2-3%, mentre nei paesi in via di sviluppo, fino al 50% dei prodotti sono persi, a causa della scarsa efficacia o assenza del confezionamento. Quindi, anche l'imballaggio, definito secondo i più critici come un male necessario, genera grande benessere. Garantisce al consumatore l'acquisto di prodotti che sono stati conservati nel modo migliore per il tempo necessario, durante le varie fasi della filiera [3, 4].

Analisi di un sistema complesso attraverso la scienza delle reti

La filiera agroalimentare è un sistema articolato formato da numerose e varie componenti, che comprende persone, strutture, servizi, strumenti, oggetti, ecc. Analizzare in dettaglio e ricostruire, attraverso modelli matematici e rappresentazioni grafiche, una filiera agroalimentare, risulta uno strumento utile per poter meglio comprendere le interazioni che esistono all'interno della filiera stessa e, ancor più, aiuta in fase di progettazione, a prevedere gli effetti che l'introduzione di un elemento innovativo apporterebbe all'intero sistema.

La ricerca che prevede lo studio e sviluppo di un modello rappresentativo di una reale filiera agroalimentare, è un progetto multidisciplinare, che avvicina in particolare la disciplina del Design alla cosiddetta "Networks science" o scienza delle reti.

La pratica del Design, include l'analisi approfondita del contesto in cui si opera. Talvolta il contesto da analizzare risulta un sistema complesso, come ad esempio lo scenario della filiera agroalimentare, in questi casi la scienza delle reti può essere utilizzata come utile strumento di supporto all'analisi.

La scienza delle reti è una disciplina emergente che studia fenomeni complessi; essa comprende l'analisi e la modellazione. L'analisi del network mira alla generazione di modelli descrittivi, in seguito, tramite la modellazione, è possibile fare previsioni all'interno del sistema stesso.

Tale scienza è fortemente interdisciplinare e mira a sviluppare approcci e tecniche teoriche e pratiche per aumentare la nostra comprensione delle reti naturali e artificiali. Lo studio delle reti ha una lunga tradizione nella teoria della rappresentazione grafica, nella matematica (Bollobas, 1998; Brandes e Erlebach, 2005), sociologia (Carrington, Scott, e Wasserman, 2004; Wasserman e Faust, 1994), scienze della comunicazione (Monge e Contractor, 2003), bibliometria/ scientometria (Börner, Chen, and Boyack, 2003; Cronin e Atkins, 2000), webmetrica/ cybermetrica (Thelwall, 2004), biologia (Barabasi e Oltvai, 2004; Hodgman, 2000), e più recentemente nella fisica (Barabasi, 2002; Buchanan, 2002; Dorogovstev e Mendes, 2003; Pastor-Satorras e Vespignani, 2004; Watts, 1999). Di conseguenza, vi è un'impressionante varietà nei metodi di lavoro e negli interessi di ricerca tra gli scienziati.

La scienza delle reti ha dimostrato un potere predittivo in diversi settori. E' attualmente in uso nelle società di consulenza, per aiutare le organizzazioni a sfruttare al meglio le competenze distribuite attraverso i suoi membri; nella sanità, per prevedere e prevenire la diffusione di malattie infettive; nella polizia e in ambito militare, per rintracciare terroristi, criminali o reti ribelli; e in molti altri campi.

Questo ambito di ricerca è molto giovane, e diverse questioni e domande sono ancora aperte o senza risposta [5].

Caratteristiche e tipologie dei networks

I networks sono presenti nella vita di tutti i giorni di molte persone. In una giornata tipica, le persone controllano la posta elettronica, aggiornano i profili dei social networks, effettuano telefonate, utilizzano i mezzi pubblici, prendono aerei, trasferiscono denaro e merci, o iniziano nuove relazioni personali e professionali. In tutti questi casi, stanno utilizzando dei networks e le loro proprietà.

Nei networks, un grande insieme di elementi diversi sono collegati attraverso uno schema disordinato con molte e differenti interazioni: esso ne costituisce la struttura sottostante.

Spesso, questa struttura nascosta è la chiave per comprendere i sistemi e i fenomeni complessi. Di conseguenza, i sistemi sono tutti descritti utilizzando gli stessi strumenti: un grafico, che è un architettura di nodi (vertici) delimitata da connessioni. Nello studio di sistemi, i networks stanno diventando sempre più importanti come struttura universale, soprattutto quando enormi quantità di dati sono coinvolti [5]. I networks, chiamati anche grafici, hanno una certa struttura (o topologia) e possono includere anche informazioni quantitative. La struttura può essere ad albero (ramificata) o meno, orientata o non orientata.

Informazioni quantitative o altri attributi possono esistere sia per i nodi, che per le connessioni.

300

I grafici non orientati sono rappresentati come una serie di punti, che costituiscono i vertici, uniti a coppie da linee, che corrispondono alle connessioni.

Da questa semplice rappresentazione grafica si ha che ogni visualizzazione che descrive un sistema, è costituita da soli due elementi: vertici o nodi, e connessioni tra essi.

I grafici orientati presentano connessioni con una direzione precisa, raffigurati come frecce.

In un grafico, i nodi possono rappresentare diversi elementi di un sistema, o addirittura concetti. Le connessioni sono i rapporti tra i nodi, e definiscono le interazioni, i contatti sociali, i collegamenti fisici, ecc.

Ogni grafico si caratterizza per il numero totale di nodi (N) e il numero totale di connessioni o "edge" (E).

Ogni nodo della rete è caratterizzata da un grado (K) che corrisponde al numero di connessioni con altri nodi.

In un grafico orientato, il grado è composto da un valore in ingresso (K_{in}), più un valore in uscita (K_{out}), che indicano rispettivamente le frecce entranti e le frecce uscenti dal nodo.

Un grafico ad albero è un grafico strutturato in modo gerarchico, in cui ogni connessione ha esattamente un genitore (nodo da cui proviene). E' facile dimostrare che il numero di nodi di un grafico ad albero è uguale al numero di connessioni più uno, ovvero: $N = E + 1$.

I networks possono essere rappresentati attraverso grafici oppure anche tramite matrici. La prima riga e colonna della matrice riporta i nodi della rete. Le intersezioni tra di loro rappresentano le connessioni [6].

4.1

Packaging: a major player in a complex system

Paola Garbagnoli

Massachusetts Institute of Technology

Singapore-MIT Alliance for Research and Technology (SMART)

Packaging: a major player in a complex system

The food supply chain is defined as a complex process (also referred to as “network” or “system”) that includes the main activities, technologies, resources, and organizations involved in creating, processing, distributing, selling, and supplying end products aimed at man’s nutrition [1].

Companies, vertically connected within the agro-food supply chain, collaborate to provide products to the market. The system includes several processes or steps, implemented in parallel or in sequence in time.

Six main steps can be identified: production, processing, packaging, storage, distribution, and consumption [2].

Packaging therefore plays a primary role in the complex system it is part of.

Starting from its industrial introduction in the late 19th century, packaging aroused growing attention, its functions were broadly expanded, and earned it an outstanding role in Industrial Design.

Traditionally, packaging has been used by production and trade to store and move all sorts of goods in space and in time. This role, simple in theory, reveals, indeed, its huge complexity as soon as consideration is given to the broad range of products available on the market and of packaging options.

Packaging in the agro-food supply chain has been the solution to make consumption, which used to be a privilege for few, accessible to all. But, particularly, it has allowed to expand product distribution, also at world level. In countries like Italy, where industrial development is greatest and packaging is abundantly used in distribution systems, goods decay has been minimized, and is now

established at 2-3%, whereas in developing countries up to 50% of products are lost due to ineffective or non-existent packaging.

Therefore packaging, defined by the toughest critics as a necessary evil, generates in turn significant wellbeing, while ensuring that consumers may buy products that were stored in the best possible way for the necessary time, at all stages of the supply chain [3, 4].

Using network science to analyze a complex system

The agro-food supply chain is a complex system made of multiple different components, including people, facilities, services, tools, objects, etc. A detailed analysis and a review of the agro-food supply chain using mathematical models and graphic representations may help understand the interactions within the supply chain and – even more – predict, as early as in the design stage, the impact that the introduction of an innovative element may have on the entire system.

Research that provides for studying and developing a model representing a real agro-food supply chain is a cross-disciplinary project that sees Design approach the so-called “Network Science”.

Design practice includes the in-depth analysis of the relevant operating context. Sometimes the context envisaged for analysis is a complex system, such as the agro-food supply chain; in this case network science can be used as an effective tool to support the analysis.

Network science is an emerging discipline that uses analysis and modelling to study complex phenomena. While network analysis is aimed at generating descriptive models, modelling allows to make predictions within the same system.

This strongly cross-disciplinary approach is aimed at developing theoretical and practical methods and techniques to improve our understanding of natural and artificial networks. The study of networks boasts a long-standing tradition in the theory of graphic representation, in mathematics (Bollobas, 1998; Brandes and Erlebach, 2005), in sociology (Carrington, Scott, and Wasserman, 2004; Wasserman and Faust, 1994), in communication sciences (Monge and Contractor, 2003), in bibliometrics/scientometrics (Börner, Chen, and Boyack, 2003; Cronin and Atkins, 2000), in webmetrics/cybermetrics (Thelwall, 2004), in biology (Barabasi and Oltvai, 2004; Hodgman, 2000) and, more recently, in physics (Barabasi, 2002; Buchanan, 2002; Dorogovstev and Mendes, 2003; Pastor-Satorras and Vespignani, 2004; Watts, 1999). Therefore, working methods and research interests are extremely varied among scientists.

Network science has displayed its predictive power in many sectors. It is currently in use in consulting companies to help organizations make the most of their members' skills; in health care to predict and prevent the spreading of infectious diseases; by the police and military forces to track terrorists, criminals, or rebel networks; and in many other fields. This research field is very new and different issues and questions are still open or unanswered [5].

Network characteristics and types

Networks exist in the daily life of most people. On a typical day, people check their email, update their social network profiles, make phone calls, use public transport means, catch

flights, transfer money and goods, or start new personal and professional relations. In all these cases, they use networks and their properties.

In networks, a large set of different elements are connected through a disorganized scheme with many different interactions: this is their underlying structure. This hidden structure is often key to understand complex systems and phenomena. Therefore, all systems are described by means of the same tools: a graph, which is an architecture of nodes (vertices) connected by edges.

Networks acquire growing importance in the study of systems as universal structures, particularly when huge amounts of data are involved [5]. Networks, also referred to as graphs, have a specific structure (or topology) and may also include quantitative information.

Sometimes they are tree-shaped (branched), and may be either oriented or non-oriented.

Quantitative or other information may exist, both for the nodes and for the edges.

Non-oriented graphs are represented as sets of dots constituting the vertices, connected in pairs by lines corresponding to the edges.

This simple graphic representation shows that each view describing a system is made up of two elements only – the vertices, or nodes, and the edges connecting them.

The edges in oriented graphs follow a specific direction, and are displayed as arrows.

The nodes in a graph may represent different elements of a system, or even concepts.

The edges are the connections between the nodes, and define interactions, social contacts, physical links, etc.

Each graph is characterized by the total number of nodes (N) and the total number edges (E), or connections.

Each node in a network is characterized by a

degree (K) that corresponds to the number of connections with other nodes. In an oriented graph, the degree is made up of an input value (K_{in}), plus an output value (K_{out}), indicating the incoming and outgoing arrows respectively. A tree-graph is a graph designed according to hierarchies, where each edge has a specific parent (the node it originates from). The fact that the number of nodes in a tree-graph is the same as the number of edges plus one is easily demonstrated, i.e.: $N = E + 1$. Networks can be represented either with graphs or with matrices. The first line and column of the matrix contain the network's nodes. The intersections among these represent the edges [6].

4.2 Case Study

Paola Garbagnoli

Massachusetts Institute of Technology

Singapore-MIT Alliance for Research and Technology (SMART)

Analisi di una filiera agroalimentare

Analisi di una filiera agroalimentare

Lo studio di una filiera agroalimentare attraverso la scienza delle reti, quale caso studio, consiste nella raccolta dei dati reali del sistema, dalla produzione al consumo, nell'elaborazione di questi per generare un modello descrittivo, e nella successiva modellazione per poterlo utilizzare come strumento predittivo.

Tale lavoro risulta un potente strumento per i progettisti, sia per identificare possibili criticità su cui intervenire all'interno del sistema, sia per valutare gli effetti e gli impatti di un'innovazione, ancora durante la sua fase progettuale.

Per procedere nell'analisi del caso studio, numerosi dati reali relativi alla filiera sono stati raccolti attraverso interviste, grazie alla collaborazione con l'azienda San Lidano - Società Cooperativa Agricola s.r.l.

Si riporta di seguito la struttura della filiera agroalimentare considerata.

La prima fase riguarda la produzione di ortaggi. Nella filiera si identificano 6 produttori, situati in diverse regioni d'Italia, ognuno dei quali specializzato nella produzione di uno o più ortaggi. A seconda della stagione, e quindi del clima, i produttori forniscono una certa quantità di ortaggi all'azienda di trasformazione. Ad esempio, durante l'inverno, la maggior parte dei prodotti sono coltivati nel centro/sud Italia, che gode di un clima più temperato rispetto alle regioni del nord.

Questi 6 produttori inviano quotidianamente prodotti freschi all'azienda di trasformazione, utilizzando camion refrigerati. L'azienda di trasformazione è situata in provincia di Bergamo. Qui, gli ortaggi freschi vengono ripuliti, lavati, tagliati, e confezionati in packaging primario (a contatto con l'alimento) e secondario (che raccoglie 10/12 primari). Infine gli imballaggi secondari sono impilati sui pallet.

Successivamente i prodotti organizzati sui pallet sono consegnati a 6 diverse piattaforme di distribuzione alimentare attraverso camion refrigerati. Le piattaforme alimentari, in generale, sono i mediatori tra le aziende di trasformazione e i supermercati. In ogni piattaforma, i prodotti vengono stoccati e poi inviati a ciascun supermercato servito, in base agli ordini ricevuti, sempre utilizzando camion refrigerati. Una volta che i prodotti arrivano presso i supermercati, sono collocati nei frigoriferi o sugli scaffali, in attesa di essere acquistati dai consumatori.

L'intero processo dura circa 24 ore. Ogni giorno, ciascun supermercato invia il proprio ordine alla piattaforma di distribuzione, che invia a sua volta l'ordine totale all'azienda di trasformazione. Essa utilizza gli ordini solo per preparare i pallet da spedire. Ma ordina giornalmente ai produttori basandosi sui dati di vendita stagionale registrati negli anni precedenti.

Durante tutta la filiera descritta, questi prodotti dovrebbero essere conservati ad una temperatura superiore allo zero e inferiore a 8°C, così da garantirne la buona conservazione fino al consumatore finale.

Modellazione dei dati raccolti

Lavorando sui dati raccolti, riassunti nel paragrafo precedente, si è sviluppata la struttura del network della filiera agroalimentare in esame (analisi e modellazione).

Tutti i nodi della rete, ovvero i produttori, le aziende di trasformazione, le piattaforme di distribuzione, e i supermercati, sono stati identificati e geo-localizzati.

Il network che descrive il fenomeno è un grafico ad albero, orientato, in cui: $N=786$; $E=785$.

Sono stati sviluppati due differenti networks, uno relativo alla stagione primavera estate, l'altro relativo alla stagione autunno/inverno. Infatti, come precedentemente spiegato, nei due diversi periodi varia la produzione (quantità, tipologia, provenienza geografica). Si riporta a titolo esemplificativo il network sviluppato per la stagione primavera/estate.

Ciascuna connessione e ciascun nodo rappresentato in figura 4.1.1 è proporzionale alla quantità di prodotti presenti in quel preciso passaggio della filiera.

La figura 4.1.2 rappresenta una visualizzazione semplificata del network, infine la figura 4.1.3 ne mostra la geo-localizzazione.

Risultati

Lo sviluppo del network della filiera alimentare può essere uno strumento potente e utile sotto diversi aspetti. La generazione di un modello descrittivo, permette di comprendere meglio il fenomeno complesso, e di conseguenza, di identificare più facilmente i punti critici del sistema.

L'impiego delle scienze delle reti come strumento di supporto progettuale nell'analisi di un sistema, potrebbe essere una nuova possibilità per questa disciplina e un interessante punto d'incontro con la pratica del Design.

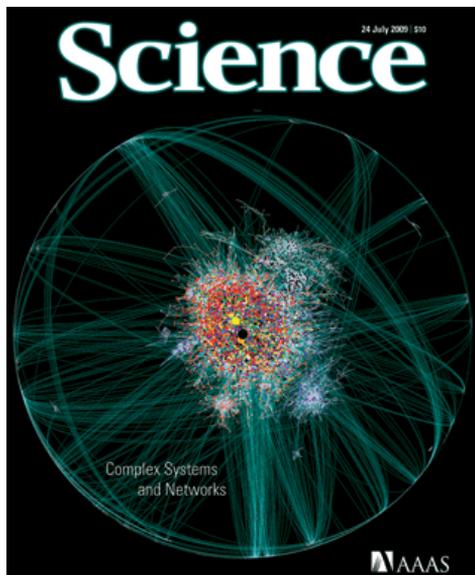
In particolare, il lavoro fatto risulta molto utile nel caso del packaging design. Nello sviluppo di un nuovo packaging alimentare, che come visto nei primi paragrafi, è uno dei protagonisti del sistema complesso della filiera agroalimentare, è molto importante valutare gli effetti e gli impatti che l'introduzione di esso avrebbe in tutta la filiera. Il packaging è un anello importante di una lunga catena, cambiarlo significa avere conseguenze su tutto il sistema. Il network permette di fare previsioni, confronti, valutazioni ancora in fase progettuale, e avere feedback e dati dal contesto reale.

Oltre a ciò, lo sviluppo di networks per descrivere sistemi, può essere di supporto per

individuare i principali punti critici. Considerando la filiera in esame, si riassumono di seguito i principali punti su cui si potrebbe lavorare.

Geo-localizzazione dei nodi della rete: la figura 4.1.3 mostra gli spostamenti che i prodotti agroalimentari subiscono, partendo dai produttori fino ai consumatori. È evidente che la posizione geografica di alcune fasi è costretta da cause esterne (ad esempio la produzione è legata al clima delle regioni), ma la mappa può essere di supporto per ottimizzare la distribuzione e ridurre quindi il percorso dei prodotti, specialmente trattandosi di agroalimentari freschi, e facilmente deperibili. Catena del freddo: l'industria alimentare utilizza processi di raffreddamento e congelamento per la conservazione degli alimenti freschi. La refrigerazione e il mantenimento all'interno di un certo intervallo di temperatura dovrebbe essere garantito in modo continuato durante tutte le fasi del sistema, che viene pertanto definito "catena del freddo". Essa è un aspetto molto importante per il mantenimento della qualità e per la sicurezza degli alimenti. Una catena del freddo efficiente ed efficace è progettata per garantire le migliori condizioni per rallentare o prevenire i cambiamenti microbiologici e fisiologici dei prodotti (crescita di microrganismi, maturazione, senescenza, imbrunimento, ossidazione, perdita di umidità, ...) [7]. La catena del freddo richiede un grande consumo di energia ed è caratterizzata da vari punti critici, come lo spostamento dei prodotti e il passaggio tra due diverse zone refrigerate. Le soluzioni che mirano a ridurre l'uso di impianti frigoriferi, controllando il surriscaldamento indesiderato del prodotto, come ad esempio i packaging termo-attivi o termo-isolanti, sono considerati miglioramenti di grande valore all'interno della filiera. Lo sviluppo del network è uno strumento di supporto per individuare i nodi critici nella catena del freddo; inoltre, permette di fare previsioni e confronti sul consumo di energia e sulla conservazione dei prodotti, nell'ipotesi di introdurre un nuovo sistema di conservazione, come ad esempio un packaging innovativo. Consumo di energia: tutte le fasi della filiera impiegano diverse forme di energia. La produzione richiede energia per la coltivazione e la raccolta, la trasformazione richiede energia per il lavaggio, i trattamenti successivi, e il confezionamento. E' richiesta energia per il trasporto. Tutto il network richiede energia per la catena del freddo. La valutazione del consumo totale di energia può essere studiata attraverso il network. Infatti esso è uno strumento utile per la Life Cycle Assessment (LCA) analisi. Il network include, ordinatamente, il ciclo di vita dei prodotti, gli attori coinvolti, i sistemi e gli strumenti utilizzati: i dati importanti e necessari per l'analisi LCA.

Diffusione di epidemie: il network sviluppato è uno strumento utile anche in caso di epidemie alimentari. Infatti, ipotizzando che si identifichino sul mercato dei prodotti contaminati, risulta immediato individuare tutti i nodi a rischio della filiera, semplicemente guardando alle connessioni tra essi. Questo velocizzerebbe sensibilmente le indagini, gli interventi, e quindi la soluzione del caso. A partire dal network, è possibile sviluppare delle "mappe di rischio" (figura 4.1.4): conoscendo il flusso dei prodotti all'interno della filiera, è possibile valutare quali sarebbero i nodi più a rischio in caso di epidemia. All'aumentare della quantità del flusso, aumenta la probabilità che vi siano prodotti contaminati.



Img. 4.1.1
 Science: copertina del 24 luglio 2009
Science: the cover of July 24, 2009

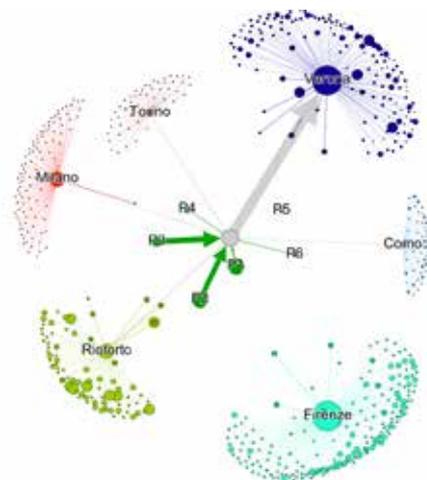


Fig. 4.1.1
 Rappresentazione del network analizzato: grafico ad albero con connessioni orientate, dai produttori (P), all'azienda di trasformazione, alle piattaforme di distribuzione, ai supermercati
A representation of the analyzed network: tree-graph with oriented edges, from producers (P) to the processing company to distribution centres to supermarkets

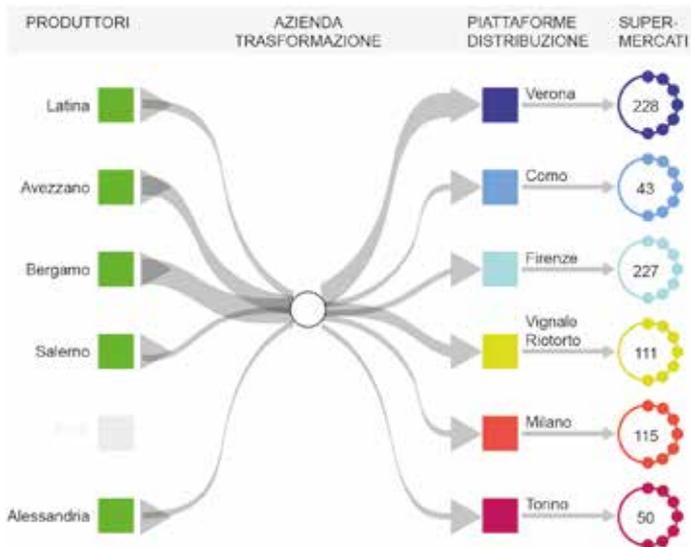


Fig. 4.1.2
 Visualizzazione semplificata del network analizzato
A simplified view of the analyzed network



Fig. 4.1.3
 Geo-localizzazione del network analizzato
Geo-localization of the analyzed network



Fig. 4.1.4
 Mappa di rischio del network analizzato: rappresentazione grafica della probabilità di avere prodotti contaminati in ogni nodo del network, in caso di epidemia alimentare
Risk map of the analyzed network: graphic representation of the probability to find product contamination at each node of the network in case of food-related outbreak

Conclusioni

La scienza delle reti consente di comprendere sistemi e fenomeni complessi per analizzarli e identificarne i punti critici; i networks permettono inoltre di fare previsioni. Questi aspetti risultano tutti strumenti utili per il mondo del Design e della progettazione. Nel presente lavoro si è visto in particolare come lo sviluppo del network di una reale filiera agroalimentare possa arricchire il processo del packaging design. Guardando al futuro, il network della filiera agroalimentare, come la maggior parte dei networks con cui interagiamo quotidianamente, sta diventando sempre più “smart”, entrando in connessione real-time con innumerevoli altri networks, nel mondo del cosiddetto “Internet of Things”, dove tutto è connesso e i nodi comunicano e interagiscono tra di loro e con gli utenti. L’imballaggio alimentare come emblema di oggetto di uso quotidiano, procederà nella sua evoluzione. La sua componente funzionale andrà ad intersecarsi sempre più con la sua componente comunicativa, interagendo con i nodi dei networks in cui è inserito (prodotti, magazzini, supermercati, utenti, elettrodomestici, ecc.), e non ne sarà solo nodo passivo [8]. Il packaging design e le ricerche multidisciplinari attorno a questo affascinante prodotto della vita quotidiana, hanno la possibilità e l’opportunità di migliorarne le funzionalità e individuare nuovi scenari progettuali.

4.2

Case study

Analisis of an agro-food supply chain

Paola Garbagnoli

Massachusetts Institute of Technology

Singapore-MIT Alliance for Research and Technology (SMART)

Analysis of an agro-food supply chain

The study of an agro-food supply chain through network science – as a case study – consists in collecting real-life system data, from production to consumption, and its processing to generate a descriptive model, as well as subsequent modelling to use this as a predictive tool.

This is a powerful tool for designers, both to identify potential criticalities calling for action within the system and to evaluate the effects and impacts of an innovation as early as at the design stage.

In order to analyze the case study, lots of real-life data on the supply chain were collected through interviews, in cooperation with the company San Lidano - Società Cooperativa Agricola s.r.l. Below is the structure of the considered agro-food supply chain.

Step one concerns vegetable production. The supply chain involves 6 producers, located in different Italian regions, each specializing in the production of one or more vegetables.

According to the season and, therefore, to climate, the producers provide a certain amount of vegetables to the processing company. For example, in winter, most produce is grown in central/southern Italy, which enjoys a milder climate compared to northern regions.

These 6 producers send fresh products every day to the processing company using refrigerated trucks. The processing company is based in Bergamo. Here the fresh vegetables are cleaned, washed, chopped, and stored in primary packaging (in contact with the products) and secondary packaging (each containing 10/12 primary packs). The secondary packaging is finally stacked on pallets.

The product pallets are then delivered to 6

different food distribution centres by means of refrigerated trucks. Food distribution centres generally act as intermediaries between the processing companies and the supermarkets. At each centre, the produce is stored, then shipped to each served supermarket, based on the received orders, also by means of refrigerated trucks. Once the produce is received by the supermarkets, it is arranged in fridges or on the shelves, waiting for consumers to buy. The whole process lasts about 24 hours. Every day each supermarket sends its order to the distribution centre that, in turn, sends the total order to the processing company. While this uses the orders only to prepare the pallets for shipping, it sends daily orders to the producers based on the seasonal selling data recorded in previous years.

Throughout the above described supply chain, the products should be stored at temperatures below 8°C in order to ensure their perfect preservation until they reach the end consumer.

Modelling of the collected data

Working on the collected data, summarized in the above section, the structure of the agro-food supply chain network under study was developed (analysis and modelling). All the nodes of the network, i.e. producers, processing companies, distribution centres, and supermarkets, are identified and geo-localized. The network describing this phenomenon is an oriented tree-graph where: $N=786$; $E=785$. Two different networks were developed – one for the spring-summer season, the other for the fall-winter season because, as explained above, production varies in the two different periods (by quantity, type, and geographic position). The network developed for the spring-summer

season is shown by way of example. Each edge and each node represented in figure 4.1.1 are proportional to the amount of products available in the corresponding step of the supply chain.

Figure 4.1.2 contains a streamlined view of the network, and figure 4.1.3 shows its geo-localization.

Results

The development of the agro-food supply chain network can be a powerful and useful tool in various respects.

Generating an efficient descriptive model allows to better understand this complex phenomenon and, therefore, to identify the system's criticalities more easily.

The use of network science as a design tool in system analysis could represent a new option for this discipline and an interesting connection with the Design practice.

In particular, our work turned out very profitable in the case of packaging design. When developing a new food packaging option that, as explained earlier on, is a major player in the complex system of the agro-food supply chain, it is very important to evaluate the effects and the impacts that its introduction may have on the entire supply chain. Packaging is an important link of a long chain, and any change thereof implies consequences for the entire system.

The network allows to make predictions, comparisons, evaluations as early as at the design stage, and obtain feedback and data from the real-life context.

Additionally, developing networks for system description can help identify their main criticalities. Considering the supply chain under

study, the main criticalities observed in the network are summarized below.

Network node geo-localization: figure 4.1.3 shows the movements of agro-food products from the producer to the consumer. While the geographic localization of certain steps is obviously dependent on external causes (e.g. production is subject to climate in the individual regions), the map can provide support to optimize distribution and thus reduce the distance covered by the products, particularly in the case of perishable fresh agro-food products.

Cold chain: the food industry uses cooling and freezing processes to preserve fresh food.

Cooling and preservation within a given temperature range should be ensured continuously in all the steps of the system, which is therefore referred to as "cold chain". This is crucial to preserve the quality and safety of food.

An efficient and effective cold chain is designed to ensure the best possible conditions to slow down or prevent microbiological and physiological changes in products (development of microorganisms, ripening, ageing, browning, oxidation, loss of moisture, etc.) [7].

The cold chain is energy consuming and characterized by several criticalities, such as the products' movement and transit between two different cooled areas. Solutions aimed at reducing the use of cooling systems by controlling undesired product overheating, such as thermo-active or thermo-insulating packaging, are considered as valuable improvements within the supply chain.

Network development supports the identification of critical nodes in the cold chain and also allows to make predictions and comparisons on energy consumption and product preservation, assuming that a new preservation system is introduced, such as an innovative

packaging option.

Energy consumption: all the steps of the supply chain use different forms of energy.

Production requires energy for growing and picking, processing requires energy for washing, subsequent treatments, and packaging.

Energy is also required for transport.

The whole network requires energy for the cold chain.

The total consumption of energy can be evaluated through the network. This is, in fact, a useful tool for the Life Cycle Assessment (LCA) analysis. Data on product lifecycles, the players involved, the systems and tools in use – i.e. all the data required for the LCA analysis – is neatly available in the network.

Disease diffusion: the developed network is also useful in case of food-related disease outbreaks. In fact, assuming that contaminated products are identified on the market, all the nodes at risk in the supply chain can be promptly identified by simply looking at the edges connecting them. This would significantly speed up investigations, the adoption of measures and, therefore, a solution to the outbreak. “Risk maps” can be developed starting from the network (figure 4.1.4): if the product flow within the supply chain is known, the nodes at highest risk in case of disease outbreak could be evaluated. As the flow increases, the product contamination probability also increases.

Conclusions

Network science allows to understand complex systems and phenomena to analyze them and identify critical issues; networks also allow to make predictions. All these tools are useful for Design.

This paper showed, in particular, that the de-

velopment of a real-life agro-food supply chain network can actually make the packaging design process richer.

Looking ahead, the agro-food supply chain network, like most of the networks we interact with every day, is turning smarter and smarter and establishes real connections with countless networks in the world of the so-called “Internet of Things”, where everything is connected and nodes communicate and interact with each other and with users.

Food packaging as the epitome of an object of daily use will continue to develop. Its functional properties merge with its communication properties. Packaging interacts with the nodes of the networks of which it is part (products, warehouses, supermarkets, users, home appliances, etc.) and will never be a passive node thereof [8].

Packaging design and cross-disciplinary research on this fascinating everyday product can improve its functionalities and open up new design options.

Riferimenti Bibliografici /

References

[1] Treccani, 2015.

[2] Trienekens J.H., Wognum P.M., Beulens A.J.M., Van der Vorst J.G.A.J., 2011. Transparency in complex dynamic food supply chains. *Advanced Engineering Informatics* 26, 55-65.

[3] Bucchetti V., 2005. *Packaging design*. Franco Angeli, Milan, Italy.

[4] Bucchetti V., [et al.], 2002. *PackAge: storia, costume, industria, funzioni e futuro dell'imballaggio*. Lupetti, Milan, Italy.

[5] Caldarelli G., Catanzaro M., 2012. *Networks. A Very Short Introduction*. Oxford University Press.

[6] Borner K., Sanyal S., Vespignani A., 2007. *Network Science*. *Annual Review of Information Science & Technology* 41, 537-607.

[7] James S.J., James C., 2010. The food cold-chain and climate change. *Food Research International* 43, 1944-1956.

[8] Miorandi D., Sicari S., De Pellegrini F., Chlamtac I., 2012. Internet of things: Vision, applications and research challenges. *Ad Hoc Networks* 10, 1497-1516.

4.3

Il packaging technologist: la formazione del personale nel settore del packaging

Angelo Montenero

Università di Parma

Laureato in chimica nel 1968 presso l'Università di Parma, è diventato Professore Ordinario presso la stessa Università. Docente di corsi legati alla Chimica Inorganica, è stato due volte Direttore del Dipartimento di Chimica. Nel 1998 insignito della Laurea ad Honorem da parte della State University of New York per la sua attività di ricerca nel campo dei materiali, in particolare nel campo vetrario, ceramico e della tecnologia Sol-Gel. Fondatore, con la collaborazione dell'Istituto Italiano Imballaggio, del Corso di Laurea in Packaging, del Master in Packaging, del Consorzio Ricerca Innovazione Vetro ed ideatore e Direttore del CIPACK presso l'Università di Parma e lo spin-off universitario High Materials Innovation, di cui è attualmente il presidente. Nel 1985 ha fondato l'Associazione Tecnici Italiani del Vetro ATIV.

Il packaging technologist

Se ci si chiedesse quali sono le competenze necessarie per affrontare le sfide nel settore del packaging, ci vorrebbero tante pagine per rispondere in modo adeguato. Si va infatti dai materiali, alla stampa, al design, alla chimica delle migrazioni, alle normative, alle macchine, alla logistica, alla conoscenza delle lingue e dell'informatica, ecc. E' chiaro che i tecnici che già lavorano in azienda hanno una profonda competenza nei loro settori. Però, vista l'interdipendenza tra di essi, sarebbe conveniente una conoscenza sia pur basica dei diversi aspetti del settore.

In Italia la formazione per i tecnici già operanti nel packaging è sostanzialmente e ottimamente svolta dall'Istituto Italiano Imballaggio. Infatti La mission di Istituto Italiano Imballaggio è quella di diffondere la cultura scientifica di packaging e l'Istituto la persegue promuovendo oltre 40 momenti di aggiornamento professionale all'anno.

L'attività è stata strutturata in modo da offrire una formazione per chi già lavora in azienda ed è articolata sui temi tecnici con un catalogo di corsi tra i quali spiccano quelli che preparano il Food Contact Expert e il Food Labelling Expert.

Completano il programma annuale, denominato "Packaging Education" i convegni, anche internazionali, sugli aspetti tematici di packaging che necessitano di un costante aggiornamento.

Parallelamente, è proposta anche una formazione di natura meno tecnica, rivolta ai giornalisti professionisti, con attribuzione di crediti formativi, e ai food writer e blogger. Un'altra società che svolge attività di formazione anche sul packaging è l'Istituto Internazionale di Ricerca con una serie di seminari molto specializzati, specie a livello normativo.

La formazione dedicata ai giovani invece è molto carente. Esistono solamente alcune lodevoli iniziative al Politecnico di Milano e all'Università di Parma.

Al Politecnico di Milano, Scuola del Design, il tema del packaging è trattato dalla prof.ssa Valeria Bucchetti con focus sulla Comunicazione e dalla Prof.ssa Barbara Del Curto maggiormente focalizzato sullo studio dei materiali per il packaging.

Una novità consiste nel fatto che per l'anno accademico 2017/2018 è prevista l'attivazione di una laurea magistrale "Food Engineering" dove ampio spazio sarà dato al tema dei materiali per il packaging.

Presso l'Università di Parma invece è attivo il Master in Packaging, unico in Italia. Quest'anno il Master ha ripreso nuovo vigore ed è frequentato da 12 laureati in diverse discipline, tutti con una forte determinazione ad entrare nel mondo del lavoro con una competenza approfondita.

Ma tutto questo a mio parere non è sufficiente, ciò che manca è una formazione completa a livello universitario.

Nel 1995, l'Istituto Italiano Imballaggio ha coordinato un gruppo di 12 aziende leader nella costituzione della Associazione per lo Sviluppo della Cultura del Packaging. L'obiettivo di questa Associazione era di istituire un Corso di Diploma in Chimica

Orientamento Tecnologia dell'Imballaggio e del Confezionamento. In un anno l'Associazione scelse l'Università di Parma come sede di questo Diploma, il Ministero dell'Università approvò rapidamente il progetto e nel 1997 iniziarono i Corsi. Successivamente nel 2001, a seguito di una delle tante riforme dell'Università, il Corso di Diploma si tramutò in Corso di Laurea in Scienza e Tecnologia del Packaging, nell'ambito della Facoltà di Scienze. Le struttura del Corso era assolutamente innovativa. Si introdussero nella Facoltà di Scienze insegnamenti tipo Marketing, Tecnologia della Stampa, Design, Normazione e Legislazione, Macchine per Imballaggio, Logistica, ecc. Gli studenti erano obbligati a seguire dei seminari specifici e a svolgere la loro tesi di laurea presso un'azienda. Inoltre si privilegiò di ricorrere a docenti provenienti dal mondo industriale. Il successo fu buono. Sempre con la stretta collaborazione dell'Istituto Italiano Imballaggio, si laurearono più di 200 ragazzi e ragazze, con una percentuale di occupazione nel settore prossima al 100%. Ma poi giunse la scure dell'ultima riforma universitaria, nota come legge Gelmini (2008). Questa legge, insieme ad una ristrutturazione profonda dell'Università, prevedeva una riduzione drastica del numero dei Corsi di Laurea, senza tenere in considerazione alcuni parametri fondamentali come la percentuale di occupati nel settore da parte dei neolaureati, sicuramente indice della bontà e della serietà del Corso di Laurea. La Facoltà di Scienze dell'Università di Parma perse così il Corso di Laurea in Packaging insieme al Corso di Laurea in Chimica Industriale, Scienza dei Materiali, Chimica dei Beni Culturali, Scienze naturali ed altri.

Per comprendere meglio la stretta connessione degli studi effettuati alle realtà aziendali mi piace elencare le prime tesi svolte:

Roberto Grisenti - Chiesi Farmaceutica S.p.A.:

“Convalida di una micropompa per il confezionamento di una sospensione per somministrazione rinologica”

Margherita Chiari - Safta S.p.A.:

“Formulazione e realizzazione di poliaccoppiati per l'alleggerimento di sacchi stand up”

Patrizia Collina - Adim Scandolara S.p.A.:

“Tecnologia di produzione dei tubetti in alluminio e laminato - Sviluppo del laminato per applicazioni nell'industria alimentare”

Antonio Gennari - Schiavi S.p.A.:

“L'evoluzione dell'imballaggio flessibile dal punto di vista di un costruttore di impianti per stampa e accoppiamento”

Francesco Minini - M&G Finanziaria Industriale S.p.A. - Italpet Preforme S.p.A.:

“Lo sviluppo di un sistema HACCP per un imballaggio alimentare”

Lorenza Meschini - Basf Vernici e Inchiostri S.p.A.:

“Formulazione strumentale del colore degli inchiostri da stampa su vari tipi di supporti”

Pierluigi Mancusi. - Coates Lorilleux S.p.A.:

“Determinazione della migrazione delle ammine aromatiche da imballaggi alimentari flessibili accoppiati con adesivi poliuretanic”

Silvano Landi - Luigi Goglio S.p.A.:

“Progettazione di una nuova tecnologia di imballaggio per prosciutto cotto”.

Due testimonianze da parte di due laureati in Packaging.

Dott.ssa Clara Dall’Aglia - Morris Profumi

“Nel mio percorso professionale mi è capitato spesso, per esigenze di mercato, sviluppare prodotti strategici che sarebbero stati messi sul mercato in breve tempo: la buona riuscita di questi progetti si deve alle competenze acquisite sui materiali e sulle loro caratteristiche. Il Corso di Laurea in Packaging è stato fondamentale per lo svolgimento delle attività di cui mi occupo: ad esempio, conoscere la differenza fra le diverse tipologie di plastiche, piuttosto che le composizioni di carta e cartone permettono di poter avere un colpo occhio molto puntuale fin dall’inizio sui progetti e sulla loro producibilità, unendo quindi le caratteristiche tecniche dei materiali di packaging scelti al loro corretto utilizzo sulle linee produttive. La figura del tecnologo del packaging si relaziona sia con fornitori che con reparti interni all’azienda facendo da ponte fra aspetti produttivi, estetici e costi. La chiusura del Corso di Laurea ha tolto la possibilità ai ragazzi di intraprendere uno studio specifico con successo garantito nel mondo del lavoro. E’ bene infatti ricordare che il 100% dei laureati in Packaging hanno trovato occupazione a meno di 6 mesi dal conseguimento della Laurea”.

Dott. Paolo Pelloni - Heineken

“Il Packaging rappresenta un fattore strategico per un’azienda che deve competere sul mercato: lo sviluppo di un nuovo prodotto non può prescindere dal suo packaging che racchiude in sè molteplici funzioni finalizzate a garantire al consumatore un prodotto Sicuro, di Qualità e che sia rispettoso dell’ambiente. Espletare molteplici funzioni implica molteplici competenze che un’azienda deve avere al suo interno; molto spesso quelle in ambito packaging derivano da esperienze sul campo sicuramente preziose, ma che non permettono una visione globale e profonda delle op-

portunità che l'imballaggio può offrire. Una formazione di alto livello è stata offerta per anni dal corso di Laurea in Scienza e Tecnologia del Packaging che ha smesso di fornire risorse qualificate alle aziende a causa dei tagli introdotti dalla riforma Gelmini, mentre in Europa la formazione universitaria in ambito packaging è una realtà già avviata. Nel mio iter professionale il corso di Laurea in Scienza e Tecnologia del Packaging, data la sua natura multidisciplinare, mi ha permesso di interagire fin da subito con tutte le funzioni aziendali e, verso l'esterno, di interloquire con i fornitori di Packaging ad un livello tecnico interessante. Vedere l'Università italiana tornare a "sfornare" Laureati in Packaging è il mio augurio a studenti e aziende per il prossimo futuro".

A questo punto anche a me non resta che augurare alle aziende del packaging che prendano coscienza dell'importanza della formazione in ambito universitario e che, sia pur in un'Università piena di vincoli come quella di adesso, riescano, grazie alla loro forza, a riprendere, nel loro stesso interesse, un discorso che è stato bruscamente interrotto.

4.3

The packaging technologist: staff training in the packaging sector

Angelo Montenero

Parma University

With a degree in Chemistry achieved in 1968 at the Parma University, he became Full Professor at the same institution. He teaches in courses connected with Inorganic Chemistry and was appointed Director of the Department of Chemistry twice. In 1998 he received a Degree Honoris Causa from the New York State University for his research on materials, particularly on glass, ceramics, and the Sol-Gel technology. In partnership with Istituto Italiano Imballaggio, he founded the Graduation Course on Packaging, the Master's Course on Packaging, and Consorzio Ricerca Innovazione Vetro. He conceived and manages CIPACK at the Parma University, as well as the academic spin-off High Material Innovation, of which he is the chairman. In 1985 he founded ATIV - Associazione Tecnici Italiani del Vetro.

The packaging technologist

It would take so many pages to provide an accurate description of the skills required to meet the challenges posed by the packaging sector. These range from materials to printing, from design to migration chemistry, from regulations to the equipment, from logistics to languages and IT, etc. Technicians employed by companies are obviously highly skilled in their own business. However, considering their interdependence, it would be more convenient for them to develop some knowledge – albeit basic – of the different aspects of each sector. In Italy training for technicians in the packaging sector is excellent and effectively provided by the Italian Packaging Institute, which pursues its mission to disseminate the scientific packaging culture by promoting more than 40 update sessions every year.

Activities are organized in such a way as to provide training to people that are already employed by companies, and include courses based on technical subjects, with special focus on those aimed at developing Food Contact Experts and Food Labelling Experts. The annual programme, called “Packaging Education,” also includes national and international conventions on packaging issues that require continuous updating.

Non-technical training is also offered, aimed at professional journalists, with ECTS credit attribution, and at food writers and bloggers. The Institute for International Research is also involved in training, including on packaging, with highly specialized workshops largely focused on regulations.

Training for youths is very poor instead. Only a few praiseworthy initiatives are implemented at the Politecnico di Milano and at the Parma University.

At the Politecnico di Milano’s Design School packaging is addressed by Prof. Valeria Bucchetti, with a focus on Communication, and by Prof. Barbara Del Curto, with a focus on research on packaging materials.

A brand new Food Engineering Master’s Degree will be introduced in the 2017-2018 academic year, focused primarily on packaging materials.

The Parma University offers a Packaging Master Course, one of its kind in Italy. This year it has been revamped and is attended by 12 graduates in different subjects, all strongly determined to develop high skills to enter the labour world.

However, I think this is not enough, in that comprehensive university-level training does not exist.

In 1995 a group of 12 leading companies, coordinated by the Italian Packaging Institute, established the Association for Development of the Packaging Culture, aimed at launching an Undergraduate Course on Chemistry with a focus on Packaging Technology. Within one year, the Association chose the Parma University as the venue for this Course, the Ministry of Universities promptly approved the project, and the course started in 1997. Later on, in 2001, following one of many reforms of universities, the Undergraduate Course was developed into a Graduate Course on Packaging Science and Technology, within the Faculty of Sciences. The Course’s structure was utterly innovative - subjects like Marketing, Printing Technology, Design, Regulations & Legislation, Packaging Equipment, Logistics, etc. were first introduced in the Faculty of Sciences. Students were requested to attend specific workshops and develop their dissertation based on internships in companies. Lecturers preferably came from

the industrial world. It was a great success. Also in close cooperation with the Italian Packaging Institute, more than 200 young men and women graduated, with a rate of employment in the sector close to 100%. But then came the blow of the latest reform of universities, known as Gelmini law (2008). This law, combined with a thorough reorganization of universities, provided for a drastic reduction of the number of Graduate Courses without considering certain fundamental parameters, such as the new graduates' employment rate in the sector, which is a clear index of the effectiveness and efficiency of Graduate Courses. The Faculty of Sciences of the Parma University thus lost its Graduate Course on Packaging, alongside the Graduate Courses on Industrial Chemistry, Materials Science, Cultural Assets Chemistry, Natural Sciences, and others.

328

Below is a list of the first dissertations made, for better understanding of the close connections between the performed studies and real companies:

Roberto Grisenti - Chiesi Farmaceutica S.p.A.:

“Convalida di una micropompa per il confezionamento di una sospensione per somministrazione rinologica” (Validation of a micropump for packaging of a suspension for nasal administration)

Margherita Chiari - Safta S.p.A.:

“Formulazione e realizzazione di poliaccoppiati per l'alleggerimento di sacchi stand up” (Development and production of polylaminate for lighter stand-up bags)

Patrizia Collina - Adim Scandolara S.p.A.:

“Tecnologia di produzione dei tubetti in alluminio e laminato - Sviluppo del laminato

per applicazioni nell'industria alimentare” (Technology for production of aluminium and laminate tubes - Laminate development for applications in the food industry)

Antonio Gennari - Schiavi S.p.A.:

“L'evoluzione dell'imballaggio flessibile dal punto di vista di un costruttore di impianti per stampa e accoppiamento” (Flexible packaging development as seen by a manufacturer of printing and laminating systems)

Francesco Minini - M&G Finanziaria Industriale S.p.A. - Italpet Preforme S.p.A.:

“Lo sviluppo di un sistema HACCP per un imballaggio alimentare” (Development of a HACCP system for food packaging)

Lorenza Meschini - Basf Vernici e Inchiostri S.p.A.:

“Formulazione strumentale del colore degli inchiostri da stampa su vari tipi di supporti” (Instrument-based development of coloured ink for printing on a variety of media)

Pierluigi Mancusi. - Coates Lorilleux S.p.A.:

“Determinazione della migrazione delle ammine aromatiche da imballaggi alimentari flessibili accoppiati con adesivi poliuretani” (Determination of aromatic amine migration from flexible food poly laminate packaging produced with polyurethane-based glues)

Silvano Landi - Luigi Goglio S.p.A.:

“Progettazione di una nuova tecnologia di imballaggio per prosciutto cotto” (Design of a new ham packaging technology)

Two stories from two Packaging graduates.

Clara Dall'Aglio – Morris Profumi

“In my professional development, for market-related purposes I often happened to develop strategic products for short-term market launch: the success of these projects depended on my skills on materials and their properties. The Graduate Course on Packaging was crucial to carry out the activities I am in charge of: for example, knowing the characteristics of different types of plastics or the composition of paper and board allows to get a clear baseline view of projects and their viability, thus combining the technical characteristics of the selected packaging materials with their appropriate use in the production lines. The packaging technologist's role relates both with suppliers and with the company's in-house departments, and provides a link between manufacturing issues, aesthetic issues, and costs. The closing of the Graduate Course has deprived young people of the opportunity to receive specific training with the confidence of succeeding in the labour world. It should be noted, in fact, that 100% of graduates in Packaging found a job within less than 6 months from graduating.”

Paolo Pelloni – Heineken

“Packaging is strategic for a company that wishes to compete on the market: the development of a new product must go hand in hand with its packaging, which offers multiple functions aimed at ensuring that customers may receive safe, high-quality, environment-friendly products. Performing multiple functions implies that a company needs to develop multiple skills: packaging-related skills often originate from field experience,

which is certainly valuable but does not allow, as such, to gain a global, in-depth view of the potential opportunities offered by packaging. After providing high-level training for many years, the Graduate Course on Packaging Science and technology has now stopped developing qualified resources for companies, due to the cuts brought about by the Gelmini reform, whereas university training on packaging is well established in Europe. In my own professional development, the Graduate Course on Packaging Science and Technology, characterized by a cross-disciplinary nature, allowed me to interact from the very first moment with all company functions, as well as with third-party Packaging suppliers, at an engaging technical level. I wish that in the near future Italian universities may switch back to training Packaging graduates, to the benefit of students and companies alike.”

And I can only wish that packaging companies may become aware of the importance of university training and may use their power – albeit with all the existing constraints – to resume, in their own interest, a dialogue that was abruptly stopped.

Conclusioni

Il futuro del packaging

Lo sviluppo di tecnologie e di nuovi materiali intelligenti e attivi per il packaging risponde ai desideri e ai bisogni indotti dal mercato attuale uniti ad una crescente consapevolezza dell'importanza delle tematiche legate alla sostenibilità e alla riduzione degli sprechi. Le nuove abitudini sociali portano alle richieste da parte degli utenti finali di prolungare la shelf-life dei prodotti e di avere un maggior controllo sulla qualità del prodotto nel tempo, garantendo un approccio sostenibile dell'intero ciclo di vita. Il packaging intelligente si inserisce perfettamente in questo contesto fornendo un'interfaccia attiva e interattiva: i packaging attivi interagiscono con l'alimento confezionato e, andando a rallentare o inibire i meccanismi di degradazione, ne aumentano notevolmente la shelf-life; l'imballaggio intelligente racconta in tempo reale l'intera storia della vita dei prodotti permettendo di controllarne costantemente la qualità. Queste nuove e ottimizzate funzionalità del packaging sono possibili grazie ai nuovi materiali, ai trattamenti e alle nanotecnologie sviluppati dalla ricerca congiunta e sinergica tra accademia e aziende.

330

Numerosi nuovi materiali e tecnologie sono sviluppati per realizzare packaging dedicati alla sicurezza degli alimenti che devono contenere e proteggere. Tra questi i nanocompositi, che consentono un migliore effetto barriera contro l'ossigeno, o il vapore acqueo, o altri nuovi materiali che controllano e modulano l'aumento di temperatura e impediscono quasi completamente il rilascio di sostanze dall'ambiente verso l'alimento e viceversa. Nel prossimo futuro si assisterà ad interessanti sviluppi nell'accoppiamento di materiali a base cellulosica con materiali polimerici biodegradabili; esistono infatti diversi scenari in cui i due materiali possono lavorare insieme, in particolare laddove le plastiche biodegradabili possono essere -e già sono- alternative agli usuali rivestimenti per i materiali a uso alimentare, legando indissolubilmente in questo modo le due filiere già oggi maggiormente sostenibili, quella dell'organico e quella della carta. Tutte queste innovazioni, e le altre che verranno, alimenteranno e stimoleranno la progettazione di nuovi packaging. Innovazione tecnologica e materica e packaging design non sono solo un binomio inscindibile per un prodotto di successo ma sono per certo il più grande fattore che possa contribuire a far crescere il settore, facendosi espressione al contempo di cambiamento e di costante innovazione. Sempre crescente è l'attenzione dedicata al ruolo svolto dall'imballaggio nel percorso verso l'acquisto. Il tracciamento dei prodotti già in parte consentito dalle tecnologie attuali dell'intelligent packaging con l'utilizzo di tracciatori quali i tag, gli RFID, i codici a barre e QR, permetterà di disegnare un nuovo mondo e di seguirne l'evoluzione e il mutamento.

Gli oggetti fisici digitalmente identificabili possono essere messi in rete, ricostruendo la storia del pack e raccontando nuovi scenari. I packaging non solo digitalmente riconoscibili, ma anche virtualmente intelligenti possono “parlare” diventando attori nel Internet of Things, fenomeno che sta già riformulando in maniera dirompente il nostro rapporto con gli oggetti. Il packaging alimentare intelligente diventa uno strumento di comunicazione con un ruolo attivo verso il contenuto, l'ambiente, gli altri prodotti e gli utenti; non solo in termini di informazioni e di marketing, ma anche al fine di migliorare la vita quotidiana sotto l'aspetto della qualità e della sicurezza. Tutto ciò si concretizzerà grazie all'ingresso della stampa digitale nel mondo del cartone ondulato; una rivoluzione già in atto. Questa tecnologia oltre che permettere un'ottima qualità della grafica, offre la possibilità di ottenere ogni singolo packaging differente l'uno dall'altro, un packaging personalizzato anche per grandi tirature; si potrà quindi ancora più facilmente taggare i singoli pack in cartone ondulato. In questo contesto la scienza delle reti diventa uno degli strumenti a disposizione per raccogliere dati reali ad esempio della filiera agroalimentare, ne permette una modellizzazione per poterla poi utilizzare come strumento predittivo. Il network della filiera agroalimentare, entrerà così in connessione reale con innumerevoli altri network, nel mondo del Internet of Things, dove tutto è connesso e i nodi comunicano e interagiscono tra di loro e con gli utenti. Il packaging diventerà uno strumento utile per la Life Cycle Assessment (LCA). Il network include, nell'ordine, il ciclo di vita dei prodotti, gli attori coinvolti, i sistemi e gli strumenti utilizzati: quindi i dati necessari per l'analisi LCA, oltre ad essere anche uno strumento utile in caso di epidemie alimentari. La stampa digitale si appresta ad affrontare anche la sfida riguardante il self o lo 'shelf' merchandising: lo sviluppo cioè di caratteristiche integrate atte a promuovere automaticamente il prodotto esposto sullo scaffale o il crescente mercato dell'e-commerce. Qui diventa importante che i produttori di imballaggi attivino sinergie con gli altri attori della filiera, non solo per garantire la sicurezza del prodotto durante il trasporto ma perché il packaging può anche veicolare i valori del brand, migliorare l'esperienza di acquisto dell'utente finale e ridurre i livelli, attualmente eccessivi, di resi; il tutto diventa ancora più stimolante e da studiare se poi a consegnare il prodotto nell'imballaggio saranno i droni. Il futuro del packaging, carico di aspettative e ricco di potenzialità, si inserisce a pieno titolo nell'economia circolare di cui sarà efficace protagonista incluso nel circolo virtuoso di riutilizzo/riciclo dei materiali. Il packaging oltre a garantire tutti i requisiti fino ad ora richiesti - dalla protezione del prodotto all'aumento della shelf-life - dovrà, utilizzando consapevolmente i materiali e tecnologie, ottenere il massimo risultato con il minimo impatto ambientale, massimizzando la protezione riducendo al minimo gli sprechi e la necessità di sostituzione del prodotto, svolgendo cioè la propria funzione all'interno di un modello “cradle-to-cradle”. Nel futuro prossimo e imminente il packaging rivestirà sicuramente un ruolo da protagonista con importanti e progressive innovazioni in un contesto in continua evoluzione.

Conclusions

The future of packaging

The development of technologies and new smart and active packaging materials addresses the wishes and needs of the present market, combined with growing awareness of the importance of sustainability and waste reduction issues. In the light of new social habits, end users demand an extended shelf-life of products and more control over product quality in time, as well as a sustainable approach to the entire lifecycle. Smart packaging is perfectly incorporated in this context and provides an active and interactive interface: active packaging interacts with packaged food to slow down or even inhibit its decay, thus significantly extending its shelf-life. Smart packaging provides a real-time summary of the product's history, thus allowing constant monitoring of its quality. These new and optimized features of packaging are enabled by new materials, treatments, and nanotechnologies developed through the joint and combined research of academic institutions and companies.

332

Several new materials and technologies are developed to produce packaging ensuring the safety of the food it is intended to contain and protect. These include nanocomposites, which provide an enhanced barrier effect against oxygen or water vapour, as well as other new materials that control and modulate temperature increases and prevent the release of substances from the environment to food and vice versa almost to a full extent. Interesting developments are expected in the near future for cellulose-based materials coupled with biodegradable polymeric materials. Several scenarios exist, in fact, where both materials can work together, particularly where biodegradable plastics can offer – and do offer – an alternative to common coatings for materials fit for food contact, thus closely connecting together the two currently most sustainable pipelines – organic materials and paper. All these innovations, and the more to come, will promote and encourage the design of new packaging options. Technological and material innovation and packaging design are not just a must-have combination for successful products, but certainly also the main drivers of the sector's growth, acting as an expression of change and of constant innovation. Growing attention is given to the role of packaging in the purchasing process. Product tracking, partly enabled by the existing intelligent packaging technologies based on the use of trackers, such as tags, RFIDs, barcodes, and QR, will allow to design a new world and to follow its development and change. Digitally identifiable physical objects can be networked, tracing back the pack's history and displaying new scenarios. Packaging is now digitally recognizable, as well as virtually smart; it can “talk” and become an important player in the Internet of

Thing, something that is already bringing disruptive changes into our relation with objects. Smart food packaging is a communication tool playing an active role vis-à-vis its contents, the environment, other products, and users, both in terms of information and of marketing, and in view of improving daily life with respect to quality and safety. All this will come to life with the introduction of digital printing into the corrugated board business – a revolution that is already under way.

This technology ensures excellent graphic quality, while offering the opportunity to produce one-of-a-kind packs, customized also for large numbers. Individual corrugated board packs can thus be more easily tagged. In this context, network science is available to collect real data, e.g. on the food supply chain, to model such data, and to use it as a predictive tool. The food supply chain network will thus establish a real connection with other countless networks in the world of the Internet of Things, where everything is connected and nodes communicate and interact with each other and with users. Packaging will be useful for the Life Cycle Assessment (LCA). The network includes the product lifecycle, the involved players, the systems and tools in use – i.e. the data required for the LCA analysis, which is also useful in case of food-related epidemics. Digital printing is set to cope with the challenge of self or 'shelf' merchandising, i.e. the development of integrated features for the automated promotion of the products on display or the expansion of the e-commerce market. In this respect it is crucial for packaging manufacturers to act in synergy with other players in the supply chain to ensure product safety during transport, as well as because packaging can also convey the brand value, improve the end user's buying experience, and reduce the level, now too high, of returns. Everything becomes even more intriguing and engaging if the packaged product is delivered by drones. The future of packaging, loaded with expectations and rich of potentials, is part of the circular economy in its full right, of which it will be an effective player involved in the virtuous cycle of material reuse/recycling. In addition to meeting all the needs expressed so far – from product protection to shelf-life extension – packaging should make conscious use of materials and technologies to achieve the best result with a minimal environmental impact, while maximizing protection and minimizing waste and the need for product replacement, i.e. performing its function according to a "cradle-to-cradle" model. In the near future, packaging will surely play a leading role, with ongoing significant innovation in an ever-developing context.

Ringraziamenti

Si ringraziano gli autori Ilaria Alfieri, Mario Bisson, Giacomo Canali, Gabriele Candiani, Alberto Cigada, Luigi De Nardo, Graziano Elegir, Joana Mendes, Sara Diana, Paola Garbagnoli, Rosalba Lanciotti, Francesca Patrignani, Lorenzo Siroli, Claudio Dall'Agata, Lorenzo Faedi, Andrea Lorenzi, Roberto Montanari, Angelo Montenero, MariaPia Pedeferri, Luciano Piegiovanni, Riccardo Rampazzo, Giulio Piva, Agnese Piselli per il loro contributo.

Si ringraziano anche Federica Brumen, Barbara Bonori, Monica Bordegoni, Giorgio Ghelfi e Teodoro Valente.

Acknowledgments

Special thanks to the authors Ilaria Alfieri, Mario Bisson, Giacomo Canali, Gabriele Candiani, Alberto Cigada, Luigi De Nardo, Graziano Elegir, Joana Mendes, Sara Diana, Paola Garbagnoli, Rosalba Lanciotti, Francesca Patrignani, Lorenzo Siroli, Claudio Dall'Agata, Lorenzo Faedi, Andrea Lorenzi, Roberto Montanari, Angelo Montenero, MariaPia Pedeferri, Luciano Piergiiovanni, Riccardo Rampazzo, Giulio Piva, Agnese Piselli for their papers.

Thanks to Federica Brumen, Barbara Bonori, Monica Bordegoni, Giorgio Ghelfi and Teodoro Valente.

**Finito di stampare nel mese di Novembre 2016
presso Ancora Srl**

via Benigno Crespi 30 - 20159 Milano
Stampato in Italia - Printed in Italy