

***Azione 1.1.5 “Sostegno all’avanzamento tecnologico delle imprese attraverso il finanziamento di linee pilota e azioni di valutazioni su larga scala”***

***PO FESR Sicilia 2014-2020***

**Progetto di ricerca**

**“Nuovi prodotti dalla trasformazione agroindustriale di frutti da colture mediterranee e gestione sostenibile dei sottoprodotti - MedFruit”**



**Allegato 14:**

**“Studio e prove preliminari di concentrazione e di packaging funzionale per il confezionamento dei nuovi prodotti”**

- **Università degli studi di Catania**
- **CNR- Istituto per i Polimeri, Composti e Biomateriali**

# Progetto Medfruit

## Relazione sullo stato di avanzamento

### 2.9 Studio e Prove preliminari di concentrazione e di packaging funzionale per il confezionamento dei nuovi prodotti (Sandro Dattilo CNR, Muratore, allegato)

#### 2.9.1 Attività preliminari per la concentrazione di succhi a base di arancia rossa, ficodindia e melograno

In questa fase sono state avviate presso gli istituti del CNR dell'IPCB e dell' ITM attività preliminari finalizzate a predisporre le operazioni di concentrazione finale dei succhi di arancia, ficodindia e melograno previamente chiarificati e preconcentrati mediante operazioni a membrana di micro- e nano-filtrazione dal partner Citrofood.

E' stata effettuata un'analisi della recente letteratura relativa all'impiego della distillazione a membrana e della distillazione osmotica nella concentrazione di succhi di frutta. In accordo allo schema illustrato in Figure 1, tali tecniche saranno infatti utilizzate, come da capitolato del progetto, per le operazioni di concentrazione finale dei succhi in oggetto.



Melograno



Ficodindia



Arancia rossa

CITROFOOD

UNICT,CNR-IPCB

succo preconcentrato

stripper (sol. diluita)

stripper (sol. concentrata)

determinazioni  
Analitiche e  
confezionamento  
prodotto finito

CNR-ITM

succo concentrato

**Figura 1.** Schema di processo relativo alla chiarificazione e concentrazione dei succhi di melograno, ficodindia e arancia rossa mediante sistema integrato a membrana.

Entrambe le tecniche permettono di operare a basse pressioni superando quindi i limiti imposti dalle elevate concentrazioni di solidi solubili nelle operazioni di osmosi inversa. Infatti, all'aumentare della concentrazione di solidi nella soluzione di alimentazione (essenzialmente zuccheri nel caso dei succhi), si ha un aumento della pressione osmotica della stessa che comporta a sua volta l'impiego

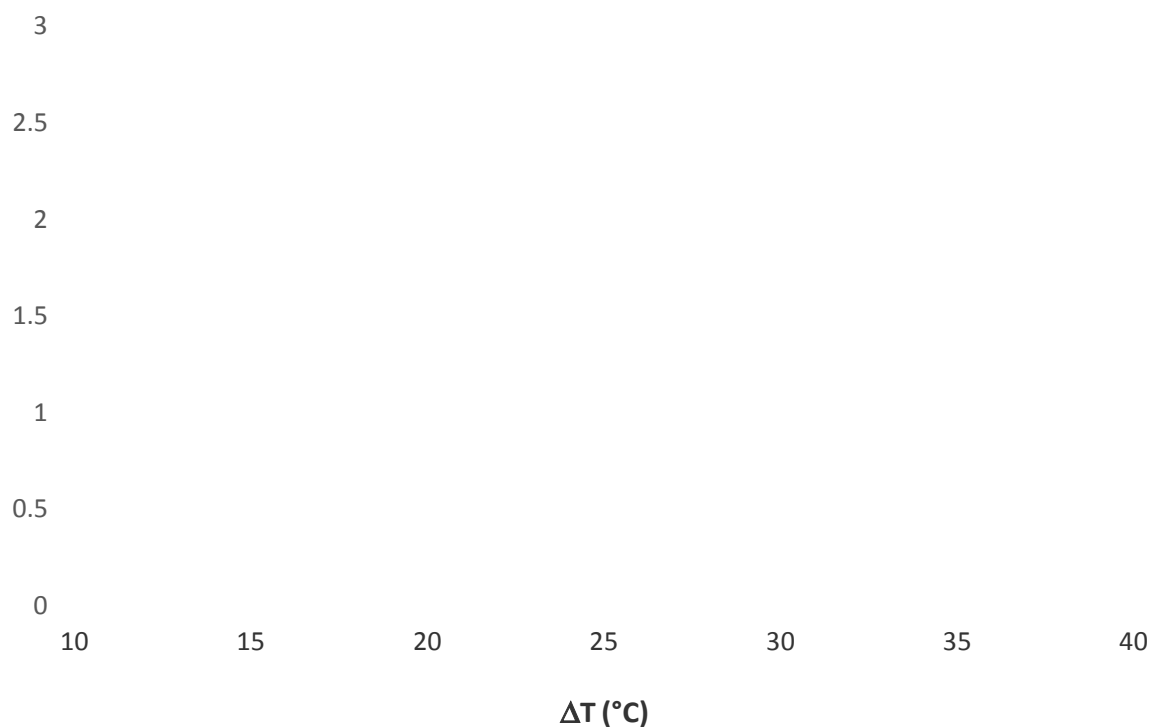
di elevate pressioni di esercizio per produrre adeguati flussi di permeazione. Tutto ciò si traduce in un maggior dispendio energetico associato, per altro, ad uno stress meccanico del succo ad elevate pressioni. Alla luce dei dati riportati in letteratura emerge che le prestazioni dei processi di distillazione a membrana sono influenzati da una serie di parametri come la natura del materiale di membrana, le portate assiali e le temperature del feed e della soluzione lato permeato, la natura e la concentrazione della soluzione estraente (nel caso della distillazione osmotica). Pertanto, tali parametri saranno opportunamente studiati ed ottimizzati nei test di concentrazione dei succhi preconcentrati.

Sono state anche avviati test di distillazione a membrana impiegando un impianto da banco equipaggiato con una cella a membrana piana contenente una membrana idrofobica in polivinilidenfluoruro (PVDF) da 0.22 m.

L'impianto, illustrato in Figura 2, risulta costituito da: un serbatoio all'interno del quale viene caricata la soluzione da concentrare; un serbatoio contenente acqua distillata; due pompe peristaltiche (una per la ricircolazione della soluzione lato feed e l'altra per la ricircolazione dell'acqua lato permeato); un criostato per la regolazione della temperatura della corrente fredda (dell'acqua, lato permeato) e un bagno termostatico per la regolazione della temperatura della corrente calda (soluzione da concentrare); una bilancia digitale (Gibertini Elettronica, Milano) posta sul lato del distillato, che è stata impiegata per misurare la quantità di acqua estratta nell'unità di tempo. Tale valore rapportato alla superficie di membrana consente di estrapolare i valori dei flussi di evaporazione attraverso la membrana.

**Figura 2.** Impianto di distillazione a membrana (MD).

La figura 3 mostra il flusso di evaporazione con acqua della membrana da MD a diversi valori di T (13.9, 24.45 e 33.3 °C). Si può osservare un incremento esponenziale del flusso di permeato all'aumentare della temperatura in accordo alla legge di Arrhenius. I valori del flusso medio di permeato variano in un range da 1.7 a 5.1 kg/m<sup>2</sup>h



**Figura 3.** Effetto del gradiente termico sul flusso di evaporazione dell'acqua nel processo di distillazione a membrana con membrana piana in PVDF da 0.22 m.

## Bibliografia

- Kostantinos, B.P.; Harris, N.L. Osmotic concentration of liquid foods. *J. Food Eng.* **2001**, *49*, 201–206.
- Susanto, H. Towards practical implementations of membrane distillation. *Chem. Eng. Process.* **2011**, *50*, 139–150.
- Hogan, P.A.; Canning, R.P.; Peterson, P.A.; Johnson, R.A.; Michaels, A.S. A new option: Osmotic distillation. *Chem. Eng. Prog.* **1998**, *94*, 49–61.
- Peñaranda-López, A.L.; Martínez-Alvarado, J.C.; Muvdi-Nova, C.J.; Torrestiana-Sánchez, B. Development and validation of a theoretical model for osmotic evaporation. *Desalination* **2016**, *384*, 52–59.
- Wang, P.; Chung, T.S. Recent advances in membrane distillation processes: Membrane development, configuration design and application exploring. *J. Membr. Sci.* **2015**, *474*, 39–56.
- Kozák, Á.; Békássy Molnár, E.; Vatai, G. Production of black-currant juice concentrate by using membrane distillation. *Desalination* **2009**, *241*, 309–314.

Quist-Jensen, C.A.; Macedonio, F.; Conidi, C.; Cassano, A.; Aljlil, S.; Alharbi, O.A.; Drioli, E. Direct contact membrane distillation for the concentration of clarified orange juice. *J. Food Eng.* **2016**, *187*, 37–43.

Courel, M.; Dornier, M.; Herry, J.M.; Rios, G.M.; Reynes, M. Effect of operating conditions on water transport during the concentration of sucrose solutions by osmotic distillation. *J. Membr. Sci.* **2000**, *170*, 281–289.

Vaillant, F.; Jeanton, E.; Dornier, M.; O'Brien, G.M.; Reynes, M.; Decloux, M. Concentration of passion fruit juice on industrial pilot scale using osmotic evaporation. *J. Food Eng.* **2001**, *47*, 195–202.

Sotoft, L.F.; Christensen, K.V.; Andrénsen, R.; Norddahl, B. Full scale plant with membrane based concentration of blackcurrant juice on the basis of laboratory and pilot scale tests. *Chem. Eng. Proc.* **2012**, *54*, 12–21.

Ravindra Babu, B.; Rastogi, N.K.; Raghavarao, K.S.M.S. Concentration and temperature polarization effects during osmotic membrane distillation. *J. Membr. Sci.* **2008**, *322*, 146–153.

Hongvaleerat, C.; Cabral, L.M.C.; Dornier, M.; Reynes, M.; Ningsanond, S. Concentration of pineapple juice by osmotic evaporation. *J. Food Eng.* **2008**, *88*, 548–552.

Cissé, M.; Vaillant, F.; Bouquet, S.; Pallet, D.; Lutin, F.; Reynes, M.; Dornier, M. Athermal concentration by osmotic evaporation of roselle extract, apple and grape juices and impact on quality. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* **2011**, *12*, 352–360.

Valdés, H.; Romero, J.; Saavedra, A.; Plaza, A.; Bubnovich, V. Concentration of noni juice by means of osmotic distillation. *J. Membr. Sci.* **2009**, *330*, 205–213.

Cissé, M.; Vaillant, F.; Perez, A.; Dornier, M.; Reynes, M. The quality of orange juice processed by coupling crossflow microfiltration and osmotic evaporation. *Int. J. Food Sci. Technol.* **2005**, *40*, 105–116.

Rehman, W.; Zeb, W.; Muhammad, A.; Ali, W.; Younas, M. Osmotic distillation and quality evaluation of sucrose, apple and orange juices in hollow fiber membrane contactor. *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.* **2017**, *23*, 217–227.

Rehman, W.; Muhammad, A.; Khan, Q.A.; Younas, M.; Rezakazemi, M. Pomegranate juice concentration using osmotic distillation with membrane contactor. *Sep. Purif. Technol.* **2019**, *224*, 481–489.

Rehman, W.; Muhammad, A.; Younas, M.; Wu, C.R.; Hu, Y.X.; Li, J.X. Effect of membrane wetting on the performance of PVDF and PTFE membranes in the concentration of pomegranate juice through osmotic distillation. *J. Membr. Sci.* **2019**, *584*, 66–78.

Chanachai, A.; Meksup, K.; Jiratananon, R. Coating of hydrophobic hollow fiber PVDF membrane with chitosan for protection against wetting and flavor loss in osmotic distillation process. *Sep. Purif. Technol.* **2010**, *72*, 217–224.

Rodrigues, R.B.; Menez, H.C.; Cabral, L.M.C.; Dornier, M.; Rios, G.M.; Reynes, M. Evaluation of reverse osmosis and osmotic evaporation to concentrate camu-camu juice (*Myciaria dubia*). *J. Food Eng.* **2004**, *63*, 97–102.

Roozitalab, A.; Raisi, A.; Aroujalian, A. A comparative study on pomegranate juice concentration by osmotic distillation and thermal evaporation processes. *Korean J. Chem. Eng.* **2019**, *36*, 1474–1481.

Dincer, C.; Tontul, I.; Topuz, A. A comparative study of black mulberry juice concentrates by thermal evaporation and osmotic distillation as influenced by storage. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* **2016**, *38*, 57–64.

Zambra, C.; Romero, J.; Pino, L.; Saavedra, A.; Sanchez, J. Concentration of cranberry juice by osmotic distillation process. *J. Food Eng.* **2015**, *144*, 58–65.

Terki, L.; Kujawski, W.; Kujawa, J.; Kurzawa, M.; Filipiak-Szok, A.; Chrzanowska, E.; Khaled, S.; Madani, K. Implementation of osmotic membrane distillation with various hydrophobic porous membranes for concentration of sugars solutions and preservation of the quality of cactus pear juice. *J. Food Eng.* **2018**, *230*, 28–38.

Kujawski, W.; Sobolewska, A.; Jarzynka, K.; Güell, C.; Ferrando, M.; Warczok, J. Application of osmotic membrane distillation process in red grape juice concentration. *J. Food Eng.* **2013**, *116*, 801–808.

Aguiar, I.B.; Miranda, N.G.M.; Gomes, F.S.; Santos, M.C.S.; Freitas, D.D.C.; Tonon, R.V.; Cabral, L.M.C. Physicochemical and sensory properties of apple juice concentrated by reverse osmosis and osmotic evaporation. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*

### **Stato dell'arte sugli Indicatori Tempo-Temperatura Irreversibili (TTI).**

All'interno del progetto MEDFRUIT il CNR-IPCB SS di Catania in collaborazione con l'Università di Catania, Dipartimento di Agricoltura, Alimentazione e Ambiente si è iniziato uno studio per valutare l'applicazione di indicatori Tempo-Temperatura sugli imballaggi che verranno utilizzati per contenere i prodotti a base di succhi ottenuti durante il progetto.

Molti prodotti commerciali sono sensibili alle condizioni climatiche a cui sono esposti, ad esempio ne può essere inficiata la qualità dovuto a un deterioramento del prodotto. A causa di variazioni della temperatura di conservazione può iscurirsi, i fiori possono appassire, i vaccini possono perdere la loro efficacia.

Inoltre, bisogna considerare che è utile che le persone possano giudicare l'eventuale deterioramento dei prodotti acquistati attraverso le informazioni sulla shelf-life indicata sui rispettivi packaging che può essere facilmente stimata per un definito range di temperatura. Prendendo in considerazione gli alimenti, bisogna considerare che la temperatura può avere delle variazioni importanti durante la fase di trasporto e/o di stoccaggio diventando il punto fondamentale dell'intera shelf-life degli alimenti. Di conseguenza quanto riportato sul packaging può diventare un'informazione marginale per poter indicare la qualità degli alimenti e la sicurezza dei consumatori.

Per questo motivo si è evoluta la funzionalità del packaging rendendolo "intelligente", di seguito viene riportato un elenco dei sistemi per imballaggio "intelligenti" attualmente disponibili sul mercato.

| Trade Name                         | Manufacturer                                 | Type                       |
|------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------|
| O <sub>2</sub> Sense <sup>TM</sup> | Freshpoint Lab                               | Integrity indicator        |
| Novas®                             | Insignia Technologies Ltd.                   | Integrity indicator        |
| Ageless Eye®                       | Mitsubishi Gas Chemical Inc.                 | Integrity indicator        |
| Freshtag®                          | COX Technologies                             | Freshness indicator        |
| Sensorq®                           | DSM NV And Food Quality Sensor International | Freshness indicator        |
| Timestrip Complete®                | Timestrip UK Ltd.                            | Time temperature           |
| Timestrip®PLUS Duo                 | Timestrip UK Ltd.                            | Temperature indicator      |
| Monitomark <sup>tm</sup>           | 3M <sup>TM</sup> , Minnesota                 | Time temperature indicator |
| Fresh-Check®                       | Temptime Corp                                | Time temperature indicator |
| Onvu <sup>tm</sup>                 | Ciba Specialty Chemicals And Freshpoint      | Time temperature indicator |
| Checkpoint®                        | Vitsab                                       | Time temperature indicator |
| Cook-Chex                          | Pymah Corp                                   | Time temperature indicator |
| Colour-Therm                       | Colour Therm                                 | Time temperature indicator |
| Thermax                            | Thermographic Measurements Ltd.              | Time temperature indicator |
| Timestrip®                         | Timestrip Ltd.                               | Integrity indicators       |
| Novas®                             | Insignia Technologies Ltd.                   | Integrity indicators       |
| Easy2log®                          | CAEN RFID Srl                                | RFID                       |
| Intelligent Box                    | Mondi Plc                                    | RFID                       |
| CS8304                             | Convergence Systems Ltd.                     | RFID                       |
| Temptrip                           | Temptrip LLC                                 | RFID                       |

**Tabella 1:** Sistemi per imballaggio intelligente

In accordo con la EC/450/2009 si definiscono materiali e articoli intelligenti quei sistemi in grado di monitorare le condizioni del cibo imballato o il microambiente che circonda l'alimento, informando quindi il consumatore delle condizioni dello stesso. Il packaging intelligente può anche contribuire al miglioramento del sistema "Hazard Analysis and Critical Control Points" (HACCP) e del sistema del "Quality Analysis and Critical Control Points" (QACCP). In linea generale i sistemi "intelligenti" possono essere divisi in; *sensori, indicatori e identificazione a radiofrequenza (RFID)*.

Un sensore può essere definito con un sistema usato per determinare, localizzare o quantificare un segnale o misurare una proprietà chimica o fisica caratteristico del mezzo in esame. Tra i sensori ricordiamo: biosensori, sensori di gas, sensori elettronici stampati, sensori chimici e nasi elettronici. L'identificazione a radiofrequenza (RFID) è una tecnologia di identificazione automatica che usa sensori wireless per identificare gli oggetti e raccogliere dati senza l'intervento umano. Sensori a radiofrequenza possono essere montati e smontati a seconda dell'utilizzo e sono disponibili in commercio apparecchi in grado di monitorare in tempo reale temperatura, umidità relativa, esposizione alla luce, pressione e pH dei prodotti.

Gli indicatori possono essere definiti come sostanze che possono indicare la presenza, l'assenza o la concentrazione di altre sostanze o l'avanzamento della reazione tra due o più sostanze che porta a un cambiamento caratteristico ad esempio il colore.

Tra gli indicatori abbiamo quelli di freschezza, quelli di integrità e gli indicatori tempo-temperatura (TTI).

Gli indicatori di freschezza danno informazioni sulla crescita microbica o cambiamenti chimici nel prodotto. Ad esempio, la reazione tra i metaboliti prodotti dalla crescita microbica e gli indicatori integrati nel packaging consente di avere informazioni visive sulla qualità microbica del prodotto. Fra questi abbiamo i sensori "etichetta" la cui tecnologia è basata sull'indicatore al rosso metile. Infatti, una membrana di rosso metil cellulosa subisce una variazione di colore per l'incremento di pH dovuto alla decomposizione delle ammine volatili. Fra i sensori in commercio abbiamo il Ripesense la cui variazione di colore da una indicazione sulla maturità della frutta (si ha un cambiamento di colore del sensore per reazione con gli aromi sprigionati dalla frutta a seconda del

suo grado di maturazione). L'indicatore SensorQ viene utilizzato per monitorare l'eventuale deterioramento del pesce. È costituito da una matrice polimerica additivata con bromocresolo di colore verde sensibile alla variazione di pH della frazione gassosa dovuto alla quantità di ammine prodotte dall'alimento.

Gli indicatori di integrità vengono utilizzati per monitorare un eventuale deterioramento del packaging e di conseguenza una possibile variazione della shelf-life del prodotto.

Questi indicatori sfruttano la variazione della composizione della fase gassosa interna al packaging causata da una rottura dello stesso e dall'interazione dell'alimento con l'ambiente esterno al packaging. Di seguito viene riportato l'esempio di un indicatore di integrità (Figura 4)

#### **Figura 4:** Indicatore di integrità

In questo caso il cambiamento di colore dell'indicatore è dovuto a una reazione chimica o a una reazione enzimatica in cui l'inizio è dato proprio dalla presenza dell'ossigeno in conseguenza a una rottura dell'imballaggio.

Anche questo tipo di indicatore potrebbe appartenere alla famiglia degli indicatori irreversibili di tempo- temperatura (TTI indicators) che è l'oggetto di questa relazione e che verranno trattati di seguito.

Gli indicatori TTI, grazie alla loro semplicità, basso costo e efficienza, sono molto utilizzati per dare una indicazione ai consumatori in termini di qualità e corretta conservazione dei prodotti alimentari. In accordo con la EC/450/2009 gli indicatori TTI hanno il fine di dare informazioni circa il superamento di una determinata temperatura limite e/o stimare il tempo in cui il prodotto è rimasto oltre la temperatura limite. Infatti per garantire la qualità di un prodotto alimentare che necessita di specifiche condizioni di temperatura e tempo è importante monitorarne i cambiamenti dalla produzione fino al consumatore finale. I TTI possono essere posizionati nei contenitori di trasporto o nei singoli packaging sotto forma di piccoli sticker.

Un TTI ideale deve possedere le seguenti caratteristiche:

- Rispondere esclusivamente ai cambiamenti tempo-temperatura.
- Il responso deve essere irreversibile e facile da misurare.
- Basso costo
- Deve avere una lunga shelf-life prima dell'attivazione e facilità di attivazione
- Essere piccolo e facile da integrare con l'imballaggio alimentare e compatibile con le elevate velocità dei processi industriali di imballaggio
- Essere non tossico visto anche la vicinanza agli alimenti
- Facile da leggere all'occhio degli addetti ai lavori e dai consumatori

In base alla tecnologia utilizzata i TTI possono essere suddivisi in:

- Diffusivi
- Enzimatici
- Polimerici
- Fotocromici

#### *TTI DIFFUSIVI*

Questi tipi di indicatori sfruttano la diffusione di un composto attraverso una carta assorbente di alta qualità. Un esempio di questi tipi di indicatori è il 3 M monitor Mark, Figura 5 e 6.

#### **Figura 5:** TTI 3 M monitor Mark

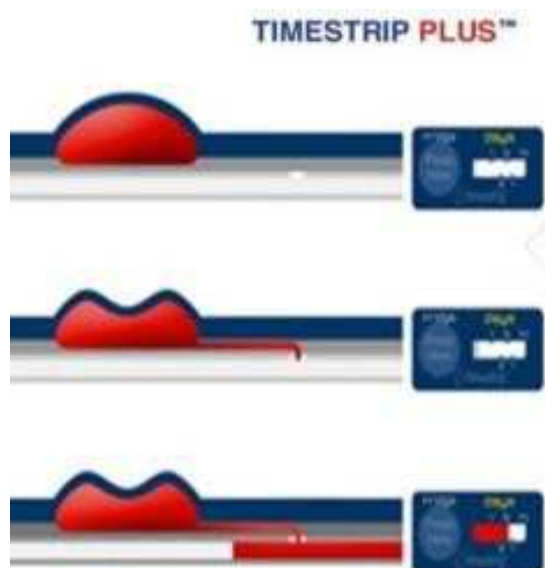
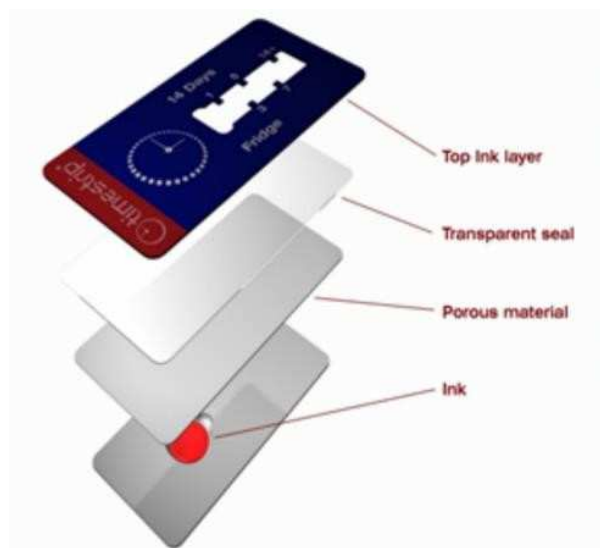
In questo tipo di indicatori viene sfruttata la diffusione di un estere di un acido grasso colorato in blue che diffonde attraverso un materiale poroso. L'attivazione del sistema viene effettuata rimuovendo la barriera tra la miscela estere-colorante e il materiale assorbente.

Nei patent US5120137 e US5667303 viene riportato dettagliatamente la struttura di questo tipo di indicatore. È costituito da un multistrato, partendo dall'alto si nota una cover, il materiale assorbente, la striscia di materiale che separa l'assorbente dal reservoir, il reservoir vero e proprio e infine uno strato adesivo per l'applicazione verso il basso. Lo strato superficiale del materiale assorbente è trattato in modo da diventare idrofobico e quindi non possa assorbire l'umidità atmosferica che potrebbe inficiare la misura dell'indicatore. La barriera che separa il reservoir dall'assorbente è costituito da una poliolefina che viene tirata via per poter attivare l'indicatore. L'indicatore vero e proprio è costituito da una miscela di colorante e un estere di un acido grasso.

**Figura 6:** Dettaglio della struttura del 3M monitor Mark

Questo indicatore sfrutta la temperatura di fusione degli esteri in modo che alla temperatura corretta di stoccaggio del prodotto l'estere sia allo stato solido e quindi non diffonde, superando la temperatura di fusione l'indicatore comincia a diffondere. In base al range di temperatura in cui si vuole utilizzare l'indicatore si possono scegliere esteri diversi tra cui l'octadecil acetato ( $T_f$  31°C), il decil caprilato ( $T_f$  10°C), il miristato di n-butile ( $T_f$  5°) e l'octyl caprilato. Una caratteristica di questo indicatore è che deve essere attivato alla Temperatura di utilizzo.

Un altro indicatore diffusivo è il Timestrip brevetto US7232253, riportato di seguito in Figura 7. Questo tipo di indicatore ha una tecnologia costruttiva differente rispetto a quello precedente in quanto è presente un reservoir contenente il liquido migrante, che può essere rotto tramite pressione mettendo in comunicazione il liquido con una striscia porosa costituita ad esempio da polietilene caricato con silice (Artisyn, Daramic Inc., USA). Come liquido migrante può essere utilizzato un liquido commestibile viscoso come l'olio di mais miscelato con un colorante solubile in olio. Possono essere utilizzati altre miscele di liquidi migranti come PEG miscelato con coloranti idrofili, o può essere utilizzato uno strato di materiale poroso dopato con agente chelante (ad esempio 4-2(piridazolo)resorcinolo mono sodiato) e una soluzione migrante a base di cloruro di zinco. Naturalmente in questo caso la velocità di migrazione è determinata dalla viscosità del liquido migrante e dallo spessore, porosità e densità dello strato assorbente poroso. Questo indicatore ha come vantaggio il fatto che non necessita di un processo di attivazione ad eccezione di esercitare una pressione sullo starter.



**Figura 7:** Rappresentazione del TIMESTRIP PLUS

Un altro tipo di indicatore diffusivo è il Tempix, brevetto US 7878410. Come nel caso precedente si sfrutta il cambiamento fisico e/o morfologico dell'indicatore, in questo caso ad esempio un alcol a lunga catena idrocarburica. La sostanza è attaccata su un materiale poroso capillare ed applicata con un supporto accanto al codice a barre. Il codice rimane intatto e distinguibile finché la catena del freddo non è stata interrotta, quando la temperatura supera un determinato valore la sostanza diventa liquida e distrugge irreversibilmente il codice a barre (Figura 8).

**Figura 8:** Rappresentazione del dispositivo TEMPIX

#### *TTI enzimatici*

Il funzionamento degli indicatori enzimatici si basa sulla reazione di idrolisi causata da un enzima su di un substrato che causa un cambiamento di colore. L'avanzamento della reazione è determinato sia dal tempo che dalla temperatura, di conseguenza il cambiamento di colore ci dà indicazioni dell'effetto cumulativo di tempo e temperatura, e quindi si può evidenziare in maniera dinamica la shelf life del prodotto. Gli indicatori enzimatici presentano molti vantaggi tra cui basso costo, performance stabile e facilità di controllo. Questo sistema può essere calibrato per rispondere alle esigenze di controllo della shelf-life di un determinato prodotto modificando: il tipo e la concentrazione dell'enzima, il tipo e la concentrazione del substrato, la presenza di attivatori (come i coenzimi) o inibitori, il pH e la presenza eventuale di tamponi.

Tra questi TTI è presente in commercio CheckPoint sviluppato dalla Vitsab (Vitsab A.B., Sweden) riportato in Figura 9. (US patent 3,977,945; 4,043,871;4,284,719;5,857,776)

**Figura 9:** Rappresentazione di utilizzo del dispositivo Vitsab

Il principio di funzionamento di questo dispositivo si basa sull'idrolisi di un substrato lipidico da parte di una lipasi in condizioni controllate con la formazione dell'acido grasso corrispondente abbassamento di pH che causa il cambiamento di colore dovuto alla presenza di un indicatore. Naturalmente più alta è la temperatura e più veloce è la reazione di idrolisi. Il cambiamento di colore può essere monitorato e di conseguenza può essere stimata la qualità del prodotto osservando il cambiamento di colore. Il sistema è costituito da due involucri separati, per pressione viene rotta una membrana e consente la miscelazione dell'enzima e del substrato.

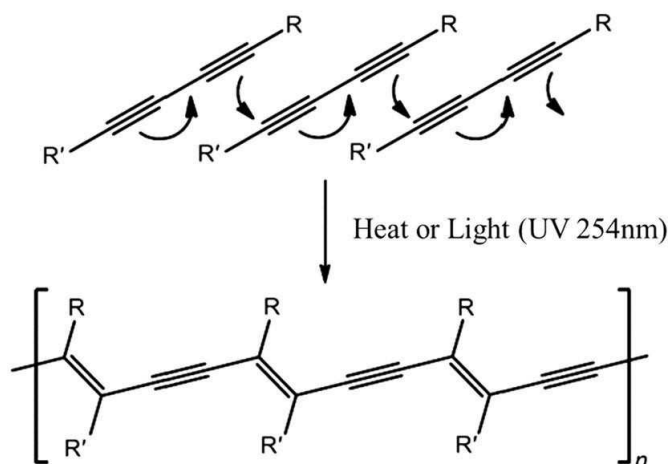
**Figura 10a:** Cambiamento del pH in funzione del tempo **Figura 10b:** Risposta del colore nel tempo a  
Di due diverse formulazioni Vitasab diverse temperature

Questo indicatore viene molto utilizzato per il monitoraggio della catena del freddo del settore ittico.

*TTI polimerici*

I primi tipi di indicatori appartenenti a questa famiglia sono stati basati alla reazione di polimerizzazione di un monomero con gruppi acetilenici ( $R_1C \equiv C - C \equiv CR_2$ ). Questi tipi di monomeri

per innalzamento della temperatura o per energia luminosa di appropriata energia polimerizzano con reazione di addizione 1-4 portando alla formazione di un polimero polidiacetilenico come mostrato in Figura 11.



**Figura 11:** polimerizzazione 1,4 di monomeri diacetilenici

La reazione di polimerizzazione è favorita dall'aumento di temperatura e porta a un cambiamento di colore. Il cambiamento di colore durante la reazione di polimerizzazione di composti diacetilenici è il risultato della coniugazione dei legami della catena principale e delle catene laterali combinati a dei cambiamenti configurazionali degli atomi di carbonio della catena principale con cambiamento dello spettro di assorbimento del polimero che porta quindi a un cambiamento del colore. La delocalizzazione degli elettroni nei polimeri formati è eccitata dalla luce visibile generando una transizione  $\pi-\pi^*$ , infatti con l'assorbimento della luce a 640 nm portando a un cambiamento di colore dal rosso al blu. Esistono in commercio TTI che utilizzano questo tipo di reazione come l'HEATmarker e Fresh-Check della TempTime. Il Fresh-Check, come si può notare dalla Figura 12, è composto da due cerchi concentrici. La reazione di polimerizzazione avverrà all'interno del primo cerchio. Con l'aumentare della temperatura e del tempo la reazione di polimerizzazione prosegue portando il colore da chiaro a scuro, questo inscurimento è proporzionale alla perdita di qualità del prodotto alimentare, infatti quando il colore del cerchio interno è più accentuato di quello esterno (il riferimento) significa che il prodotto alimentare non è più utilizzabile. Il problema di questi indicatori è che si devono attivare preventivamente a  $-24^{\circ}\text{C}$  prima dell'applicazione<sup>[11]</sup>.

**Figura 12:** Rappresentazione del dispositivo FreshCeck

Questi tipi di indicatori utilizzano un indicatore fotocromico che ha un determinato colore se esposto a una appropriata lunghezza d'onda dovuto al passaggio a uno stato eccitato della molecola che è reversibile per induzione termica. La reversibilità della reazione è funzione del tempo e della temperatura e di conseguenza la shelf-life del prodotto può essere indicato con una etichetta visibile al consumatore. I composti utilizzati in questa famiglia di indicatori appartengono alla famiglia degli idrocarburi spiro-aromatici e i composti vinil-diarilici. Fra i composti spiro-aromatici utilizzati abbiamo lo spiropirano e la spiroxazina. Questi due composti hanno lo stesso meccanismo fotocromico dove il cambiamento di colore è dato dall'eterolisi dei legami chimici e dall'apertura dell'anello.

**Figura 13:** Meccanismo fotocromico dello spiropirano a) e della spiroxazina b)

I composti spiro-aromatici hanno una bassa stabilità termica e per essere utilizzati nei TTI devono essere modificati con gruppi elettron-donatori per migliorare la stabilità strutturale dell'apertura dell'anello e di conseguenza la stabilità termica del composto.

Questa famiglia di composti è utilizzata nel dispositivo OnVu (Figura 14), che è una etichetta non tossica e stampabile basata appunto sulla reazione dello spiropirano<sup>[12-13]</sup> che viene utilizzata per il monitoraggio della catena del freddo.



**Figura 14:** Dispositivo con tecnologia fotocromatica OnVu

Questo TTI è attivato dalla luce UV, e viene applicato superficialmente un sottile strato con la capacità di trasferire il calore per proteggere il composto fotocromico da una possibile reversibilità dalla reazione dovuta alla temperatura ad opera della luce del sole.

L'indicatore del sistema OnVu è costituito da una parte interna intensamente colorata e da una parte esterna meno colorata. La parte interna è costituita da un inchiostro a base acqua additivato con lo spiroirano idoneo per la stampa. Dopo l'attivazione lo spiroirano porta a una colorazione blu intensa (forma b instabile, Figura 16) dell'etichetta. Un aumento della temperatura porta alla formazione della forma a dello spirano fino a una colorazione della parte interna meno intensa della parte esterna (forma a stabile, Figura 16) che indica un deterioramento del prodotto.

**Figura 15:** Ingrandimento della parte fotocromica del sistema OnVu.

**Figura 16:** Interconversione fra le forme a b dello spiroirano utilizzato nel sistema OnV

L'utilizzo dei TTI sta aumentando notevolmente negli ultimi anni, anche per questo motivo si sta cercando di risolvere alcuni dei problemi di questi indicatori.

Per l'applicazione di questi sistemi ai packaging utilizzati ai fini del progetto si deve tenere in considerazione che questi strumenti devono essere utilizzati nei packaging e di conseguenza deve essere valutata in maniera oculata la formulazione e la tipologia dei composti chimici utilizzati nei dispositivi. Un altro aspetto da valutare di questi dispositivi è l'accuratezza nel monitoraggio del tempo e della temperatura e di conseguenza del monitoraggio della shelf-life del prodotto. Risultati migliori si possono ottenere monitorando contemporaneamente altri fattori che influenzano la shelf-life come umidità e pH.

All'interno del progetto si proverà ad applicare alcuni di questi dispositivi sui packaging scelti.

## BIBLIOGRAFIA

- 1) US patent 0052037A TIME AND TEMPERATURE INDICATING DEVICE
- 2) US patent 005667303A TIME-TEMPERATURE INTEGRATING INDICATOR DEVICE
- 3) US patent 006244208B1 TIME-TEMPERATURE INTEGRATING INDICATOR DEVICE WITH

## BARRIER

- 4) US patent OO6435128B2 TIME-TEMPERATURE INTEGRATING INDICATOR DEVICE WITH BARRIER MATERIAL
- 5) US patent 2003.0053377A1 TIME-TEMPERATURE INTEGRATING INDICATOR
- 6) US patent 3,977,945 TIME AND TEMPERATURE-DEPENDENT ENZYMATIC INDICATOR
- 7) US patent 4,043,871 ENZYMATIC SUBSTRATE COMPOSITION ADSORBED ON A CARRIER
- 8) US patent 4,284,719 SUBSTRATE COMPOSITION AND USE THEREOF
- 9) US patent 5,857,776 METHOD AND DEVICE FOR MONITORING HANDLING CONDITIONS
- 10) US patent USOO6544925B1 ACTIVATABLE TIME-TEMPERATURE INDICATOR SYSTEM
- 11) Mendoza TF, Welt BA, Otwell S, Teixeira AA et al. Kinetic parameter estimation of time-temperature integrators intended for use with packaged fresh seafood. Journal of Food Science 2004; 69(3): FMS90–FMS96
- 12) Bin A. Various types of intelligent packaging. Packaging Wealth and Wisdom 2011; 8: 27 –30.
- 13) Tsironi T, Gogou E, Velliou E et al. Application and validation of the TTI based chill chain management system SMAS (Safety Monitoring and Assurance System) on shelf life optimization of vacuum packed chilled tuna. International Journal of Food Microbiology 2008; 128(1): 108–115.

## **Prime prove su imballaggi potenzialmente utili ai fini del progetto**

### Premessa

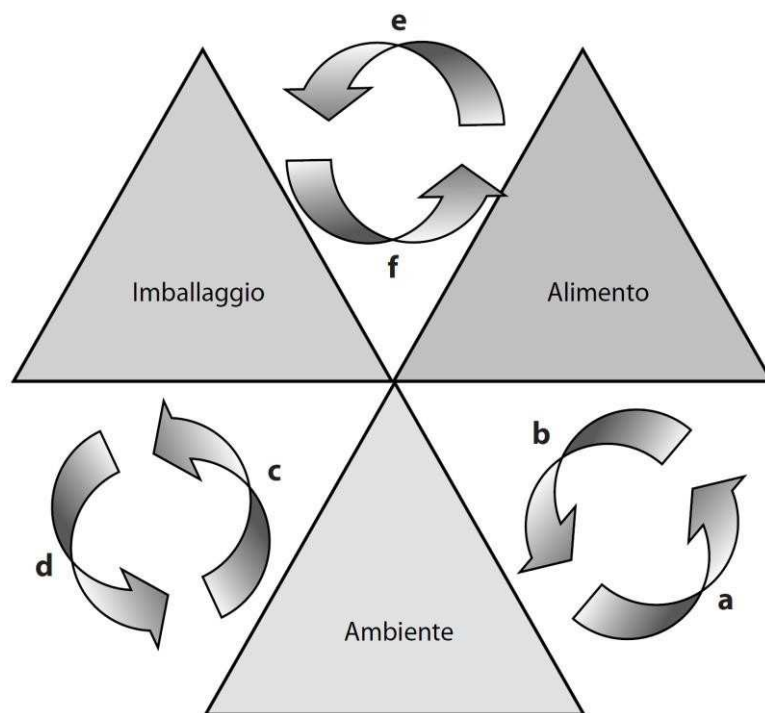
La complessa operazione di porre un alimento o una bevanda in un contenitore idoneo per la sua conservazione e la sua distribuzione è fondamentale per la preparazione e commercializzazione di qualsiasi prodotto alimentare. La centralità di questo processo è legata sia al momento in cui esso interviene (tra la produzione e la distribuzione), sia all'importanza che riveste per gli operatori dell'industria alimentare e delle imprese di distribuzione e per i consumatori finali del prodotto confezionato. La produzione, infatti, è interessata alla disponibilità di imballaggi idonei ed economici e di sistemi di confezionamento che contribuiscano a razionalizzare il ciclo produttivo; la distribuzione richiede packaging in grado di prolungare la vita del prodotto, di facilitarne la movimentazione e di favorirne il successo commerciale; i consumatori, infine, esigono che la confezione garantisca la qualità dell'alimento e auspicano praticità e convenienza dell'imballaggio ed attenzione alla salvaguardia dell'ambiente.

Un elenco di possibili funzioni dell'imballaggio alimentare è riportato nella tabella che segue, poiché le funzioni del packaging sono davvero numerose e, in una certa misura, anche mutevoli. In termini generali, comunque, è ragionevole fare riferimento a cinque indiscutibili funzioni fondamentali: contenimento, protezione, comunicazione, servizio e logistica.

| <b>Alcune delle principali funzioni del packaging</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>Contenere adeguatamente il prodotto alimentare</p> <p>Proteggere l'alimento da danni meccanici</p> <p>Rappresentare un'adeguata barriera a gas e vapori</p> <p>Prevenire o ritardare la degradazione biologica</p> <p>Prevenire o ritardare la degradazione fisica</p> <p>Facilitare la movimentazione e il magazzinaggio</p> <p>Presentare il prodotto in forma attraente</p> <p>Rappresentare un'opportunità di informazione</p> <p>Consentire l'identificazione sicura del prodotto</p> |

Il sistema food packaging è, di fatto, un sistema a tre componenti o fasi: alimento/imballaggio/ambiente; ciascuno di queste componenti può entrare in relazione con ciascun altro, dando luogo a qualche fenomeno di interazione. Considerando le tre interfacce e il verso dei possibili fenomeni di trasferimento di massa, è possibile classificare diversi tipi di interazione:

- a. dall'ambiente all'alimento (per esempio una contaminazione chimica o biologica);
- b. dall'alimento all'ambiente (per esempio, la perdita di aromi);
- c. dall'ambiente all'imballaggio (luce, aria, micro- e macrorganismi possono pregiudicare le prestazioni della confezione);
- d. dall'imballaggio all'ambiente (potrebbero rientrare in questa definizione tutte le problematiche di smaltimento dei rifiuti di imballaggio);
- e. dall'alimento all'imballaggio, detta anche "migrazione negativa";
- f. dall'imballaggio all'alimento, detta migrazione o cessione.



**Figura 17**

Nella figura 17 su riportata sono proposti due schemi che aiutano a valutare le proprietà di barriera dei materiali flessibili per il confezionamento alimentare. In ascissa sono riportati (sempre in scala logaritmica e per uno spessore di 25  $\mu\text{m}$ ) i valori di resistenza all'ossigeno, cioè il reciproco della permeabilità, e in ordinata quelli al vapor d'acqua per le più comuni materie plastiche. Come risulta evidente dal grafico, questi valori sono ben lontani da quelli caratteristici dei materiali ad alta barriera, che si troverebbero nella parte in alto a destra del grafico e quasi sempre distanti dalla bisettrice, dove si disporrebbero materiali con uguali proprietà di barriera all'ossigeno e al vapor d'acqua. Nel grafico in basso è mostrato l'effetto sulle poliolefine (PE, PP) della metallizzazione e della laccatura con vernici impermeabili e il conseguente spostamento verso la bisettrice e verso i valori di più alta barriera. Una situazione analoga si verificherebbe nel caso dell'accoppiato più classico e comune nelle applicazioni di food packaging, vale a dire la combinazione di una poliolefina con una poliammide. Le poliolefine sono buone barriere nei confronti del vapor d'acqua ma molto scarse nei confronti dell'ossigeno, mentre le poliammidi hanno proprietà opposte; la loro combinazione è la migliore dimostrazione dell'importanza delle tecniche di produzione di materiali compositi nel modulare la permeabilità degli aeriformi. Il reciproco della permeabilità, come già sottolineato, è definito opportunamente "resistenza" al passaggio degli aeriformi ed è sostanzialmente assimilabile al concetto di "barriera" a gas e vapori. L'espressione "materiale barriera" non è mai stata definita in modo univoco e universale, nonostante sia correntemente utilizzata dagli operatori del settore per indicare le proprietà protettive degli imballaggi. Una norma UNI (UNI 10534 12/94) ha tentato alcuni anni fa di attribuire valori precisi ai diversi gradi di "barriera". I valori attribuiti ai diversi gradi di "barriera" rappresentano, convenzionalmente, la permeabilità dei gas e la velocità di trasmissione del vapore d'acqua; sono cioè indipendenti dallo spessore e non si riferiscono a un polimero plastico ma a un materiale finito, con un determinato spessore e una definita struttura, che potrebbe derivare da una qualsiasi operazione di realizzazione di strutture composite. Paradossalmente, anche un imballaggio di polietilene a bassa densità (LDPE) può definirsi barriera all'ossigeno e uno di poliammide (PA) barriera al vapor d'acqua, se lo spessore è dell'ordine dei centimetri.

**Figura 18**

Valori di barriera secondo la norma UNI 10534

Analisi di permeabilità su campioni di materiale per imballaggi di succhi

Nell'ambito del progetto sono state richieste delle campionature da aziende leader nel settore degli imballaggi che potessero essere utilizzati per i prodotti ottenuti durante il progetto MEDFRUIT; I materiali analizzati sono dei multistrato polimerici.

#### **MISURE di Permeabilità Ossigeno e Vapor d'acqua di due campioni multistrato**

**OTR - Temperatura 23°C umidità relativa 50%**

**Campione 1**\_Rotocalco Mediterranea OTR = 7.28 cm<sup>3</sup>/(mq\*day)

**Campione 2** Triplex OTR = < 0,1 cm<sup>3</sup>/(mq\*day)

**WVTR - Temperatura 23°C umidità relativa 50%**

**Campione 1** WVTR 0,6815 g/(m<sup>2</sup> \* 24h),

**Campione 2** WVTR inferiore a 0,05 g/(m<sup>2</sup> \* 24h), limite sotto al quale lo strumento non riesce a mantenere stabile il segnale (limite di rilevabilità)

## **Campione 1**

WVTR 0,6815 g/(m<sup>2</sup> \* 24h),

## **Campione 2**

WVTR inferiore a  $0,05 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ , limite sotto al quale lo strumento non riesce a mantenere stabile il segnale (limite di rilevabilità)

Come si evince dai risultati il secondo campione ha un elevato effetto barriera e in seguito a questi risultati e da indicazioni delle aziende partner si sono trovati dei prodotti finiti di packaging di seguito riportati figura 19.

### **Figura 19**

Questi prodotti sono del tipo multistrato per riempimento a caldo (successivo a processo di pastorizzazione) metallizzato e presentano un elevato effetto barriera e quindi una garanzia sui prodotti a base di succhi di frutta. Oltre a questi imballaggi sono in consegna anche altri tipi di campionature tra cui sono di sicuro interesse un modello di pouch trasparente, dove l'effetto barriera è dato da uno strato di poliammide intermedia (la trasparenza potrebbe far vedere il materiale in esso contenuto) e un modello di pouch immesso recentemente sul mercato e che rappresenta il primo modello di pouch interamente costituito da polipropilene (ma comunque con un elevato effetto barriera e di conseguenza con un elevato grado di riciclabilità).

### **Attività progettuali in itinere**

Per quanto riguarda i succhi di frutta a base di arancia rossa, melograno e ficodindia le attività in itinere sono:

- Prove di Concentrazioni di succhi a base di arancia rossa, melograno e ficodindia
- Individuazione dei migliori packaging di tipo alimentare da testare

- Analisi delle caratteristiche chimico/fisiche dei diversi materiali
- Utilizzo di indicatori tempo temperatura
- Recupero di succhi di frutta di diversa origine per prove preliminari sulla shelflife
- Studio di formulazione per eventuali miscele di succhi
- Riempimento e formazione di campioni “prototipi” per test preliminari
  - Caratterizzazione del “prototipo” (pH, ac.ascorbico, antocianine totali etc.)
- Individuazione delle analisi da svolgere per lo studio della shelf life nel tempo sui prototipi
  - Determinazione del contenuto di acido ascorbico
  - Determinazione delle antocianine totali
  - Determinazione dell’attività antiossidante
- Messa a punto di piano sperimentale su prototipi (tempi/temperature)
- Rispondenza shelf life attesa
  - Eventuale aggiunta di additivi o modifica della formulazione iniziale
  - Valutazione di additivi conservanti alternativi
- Elaborazione dei risultati e trasferimento ai materiali oggetto di studio
- Prova di shelf life ed analisi sensoriale
  - Prove reologiche
  - Analisi del colore

#### Per quanto riguarda i dessert al cucchiaino (confetture/gelatine)

Verrà realizzato un incontro per definire il prodotto desiderato dalle Aziende. Il brand d’interesse riguarda nuovi prodotti in gel o confetture o catalogabili come “dolci al cucchiaino”.

In seguito alla definizione, tale prodotto sarà realizzato con la consulenza ed il supporto del CNR e di Unict. Quindi la ricerca verterà su:

- individuazione la soluzione di packaging ottimale, tenendo in considerazione le diverse caratteristiche, tra cui: consumatore target, modalità d’uso, riciclabilità o riutilizzo del vuoto, etc.
- Studio della formulazione: verranno valutate le possibili tecniche di produzione e conservazione più adeguate e da applicare nelle Aziende interessate. Sarà valutata l’eventuale aggiunta di additivi o conservanti alternativi e conseguenti modifiche della formulazione iniziale.

Una volta prodotto, le Aziende interessate ne conferiranno una quota ai soggetti di ricerca (CNR, UNICT) per confermare e validare la formulazione; per confermare che il prodotto in oggetto sia innovativo e dall’alto valore antiossidante perché ottenuto nel rispetto delle caratteristiche nutrizionali dei succhi di arancia rossa, melograno e ficodindia.

Verranno valutati i processi di produzione: pastorizzazione o altro trattamento; rispondenza di conformità dei materiali adoperati (temperature e tempi di processo).

Verrà studiata la shelf life del prodotto finito e la sua valutazione nutrizionale. Verranno eseguite le analisi chimiche standard:

- pH, ac.ascorbico, antocianine totali, attività antiossidante, etc.

Verrà valutata la corrispondenza fra la shelf life attesa e quella effettiva e verrà effettuata l'analisi sensoriale. Verranno eseguite ulteriori analisi tra cui:

- Prove reologiche
- Analisi del colore

Verrà infine fornita una produzione di campionature semi industriali nella forma e nell'imballo definitivi.