



DIPARTIMENTO DI SCIENZE AGRARIE ALIMENTARI E AMBIENTALI

CORSO DI LAUREA IN: SCIENZE E TECNOLOGIE ALIMENTARI

COATING EDIBILI: APPLICAZIONE A
DIFFERENTI MATRICI ALIMENTARI

EDIBLE COATING: APPLICATION IN DIFFERENT
FOOD MATRICES

TIPO TESI: (compilativa)

Studente:

Matteo Battagli

Relatore:

DOTT.SSA ROBERTA FOLIGNI

Correlatore:

DOTT.SSA CINZIA MANNOZZI

ANNO ACCADEMICO 2019-2020

Alla mia famiglia...

SOMMARIO

ELENCO DELLE FIGURE	4
ACRONIMI E ABBREVIAZIONI	5
INTRODUZIONE E SCOPO DELLA TESI	6
CAPITOLO 1: BIOPOLIMERI.....	7
1.1: generalità	
1.2: classificazione	
1.2.1: polisaccaridi	
1.2.2: proteine	
1.2.3: lipidi	
CAPITOLO 2 METODI DI PRODUZIONE DEI BIOPOLIMERI COMMESTIBILI:	13
GENERALITÀ	
2.1 trattamento ad umido	
2.1.1 Tape casting	
2.1.2 Spraying	
2.1.3 Dipping	
2.2 trattamento a secco	
2.2.1 Termopressatura/termformatura	
2.2.2 Estrusione	
CAPITOLO 3 PROPRIETÀ DEI BIOPOLIMERI:	21
GENERALITÀ	
3.1 permeabilità al vapore acqueo	
3.2 resistenza meccanica	
3.3 integrazione	
CAPITOLO 4: UTILIZZO DEI BIOPOLIMERI:.....	26

- 4.1 generalità
- 4.1.1 settore alimentare

CONCLUSIONI.....	32
BIBLIOGRAFIA	33

ELENCO DELLE FIGURE

- Figura 1- quadro generale dei polimeri
- Figura 2- classificazione biopolimeri commestibili
- Figura 3- classificazione e struttura dei polimeri commestibili
- Figura 4- rivestimenti e film commestibili
- Figura 5- metodi di produzione dei biopolimeri commestibili
- Figura 6- effetti dei biopolimeri commestibili su alcuni alimenti
- Figura 7- metodi di produzione dei film commestibili
- Figura 8- WVP di biopolimeri selezionati e film plastici
- Figura 9- proprietà meccaniche di biopolimeri selezionati e film plastici
- Figura 10- principali test per valutare le proprietà dei film commestibili
- Figura 11- principali settori in cui sono utilizzati i polimeri commestibili
- Figura 12- uso di pellicole e rivestimenti antimicrobici in vari alimenti

ACRONIMI E ABBREVIAZIONI

SIGLA 1- BIO-BASED

SIGLA 2-OE

SIGLA 3-EFC

SIGLA 4-PLA

SIGLA 5-PHA

SIGLA 6-WVP

SIGLA 7-PET

SIGLA 8-LPDE

INTRODUZIONE E SCOPO DELLA TESI

L'attenzione che ogni giorno poniamo a determinati aspetti relativi alla nostra salute, ci ha portato a sviluppare nuove metodologie per implementare il campo della sicurezza, innovazione e consumo alimentare. Un ramo che rientra nel concetto sopra riportato è quello del confezionamento e imballaggio degli alimenti, che al giorno d'oggi ricopre un ruolo molto importante in alcuni ambiti del settore alimentare e che deve e dovrà, un domani, essere trattato sempre con più cautela e nel rispetto della tutela e della salute dei consumatori e dell'ambiente. Questa tesi ha lo scopo di informare il lettore sulle nuove frontiere del confezionamento alimentare con delle implementazioni riguardanti alcuni aspetti chiave delle nuove tecnologie utilizzate dove ci soffermeremo in maniera più articolata. Il discorso seguirà un filo logico che partirà dall'analisi dei biopolimeri, le varie tipologie, i metodi di produzione, le loro proprietà, passando per alcune normative fondamentali. Verranno toccati temi come sostenibilità e innovazione, che sono la base per una corretta visione di ciò che dovrebbe essere il concetto dell'enorme strumento preso come principale argomento di discussione. Analiticamente cercheremo di capire come l'utilizzo di questi nuovi materiali può garantire dei vantaggi e come quest'ultimi vengono misurati. Funzionalmente questo documento vuole informare il lettore sull'argomento per una serie di motivi, quali: essere a conoscenza di alcuni dei processi alla base di un ramo importante della filiera agroalimentare, sviluppare un pensiero critico riguardanti le nuove frontiere da poter analizzare e performare in questo campo.

Il packaging è, al giorno d'oggi uno strumento importante e deve essere trattato come tale. Dobbiamo incentivare un suo corretto utilizzo in un'ottica ecosostenibile per salvaguardare le nostre risorse. In questa tesi di laurea verranno analizzati degli aspetti racchiusi in questo grande settore ma non dobbiamo dimenticarci che la consapevolezza dell'effettivo problema ambientale è la base per poter e dover fare meglio.

Capitolo 1

BIOPOLIMERI:

1.1: generalità

Analizzando la situazione a livello globale, uno degli aspetti maggiormente incidenti nella nostra società, al giorno d'oggi, è rappresentato dalla problematica legata all'ambiente. Viviamo in un mondo dove, senza rendercene conto, le nostre abitudini penalizzano da ormai troppo tempo la nostra "casa". Uno dei tanti aspetti che vanno ad alimentare questo enorme problema è l'utilizzo delle materie plastiche in quantità eccessive e il loro scorretto smaltimento.). Ormai da svariati anni ci troviamo ad analizzare e combattere la tendenza all'utilizzo di questi materiali per lo più con limitazioni a livello normativo senza però renderci conto che la miglior soluzione potrebbe essere la loro sostituzione (parziale o totale). Ecco perché, recentemente, una conoscenza più approfondita su alcuni ambiti scientifici, ha portato allo sviluppo di nuove tecniche che hanno la finalità di ridurre l'impatto ambientale dell'utilizzo della plastica convenzionale. Le materie plastiche sono, al giorno d'oggi, utilizzate in moltissimi settori industriali quali edile, farmaceutico, cosmetico, tessile e soprattutto alimentare. La produzione mondiale di plastica è in continuo aumento, ma nonostante questo, l'utilizzo di tecnologie innovative sta acquisendo, lentamente, un peso notevole all'interno della società. Ormai il tema della sostenibilità è affrontato in maniera attiva da moltissime realtà. Una delle possibili soluzioni ecosostenibili che potrebbe contrastare il problema dell'impatto ambientale legato ai materiali plastici è l'utilizzo dei biopolimeri. Il termine, esplica nel solo nome ciò che caratterizza questi materiali e li differenzia dalle plastiche convenzionali. La peculiarità di questi nuovi composti risiede nel fatto che le materie prime con cui, attraverso processi di lavorazione, si creano i polimeri, sono di origine animale e vegetale e non derivano dal petrolio. Questa loro caratteristica li differenzia in maniera molto marcata, perché il solo fatto di partire da risorse diverse dai combustibili fossili già rispecchia il concetto di ecosostenibilità. Una precisazione molto importante a riguardo va fatta però. Non sempre il composto derivante da risorse rinnovabili è biodegradabile e non sempre il composto biodegradabile deriva da risorse rinnovabili.

Questo concetto, che a prima vista può sembrare confuso, spiega invece come l'utilizzo di fonti di origine animale o vegetale per la creazione di polimeri bio-based non debba andare a sminuire l'importanza del processo di lavorazione (che verrà trattato inseguito) poiché risulta parte integrante del processo di produzione legato ad un'ottica ecosostenibile. Questi composti rappresentano, ad oggi, una delle tante, nuove idee per cercare di ridurre l'impatto ambientale che il nostro stile di vita causa, e sono e saranno proposti ed approfonditi negli anni a venire. (fig-1)

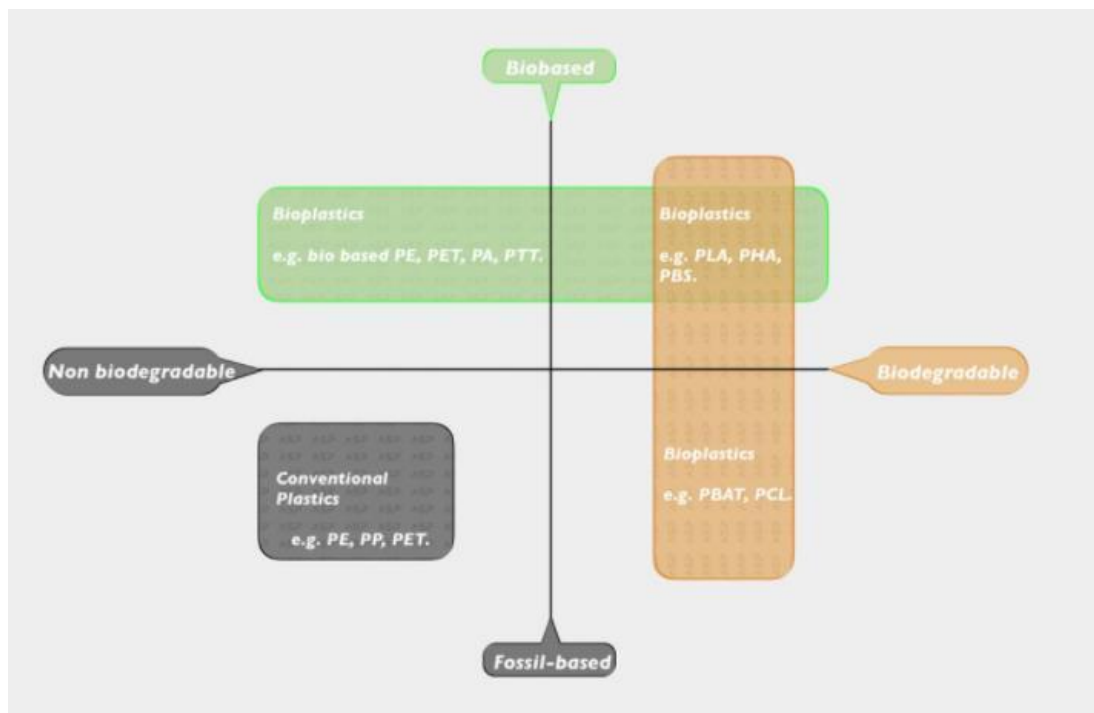


Figura 1-quadro generale dei polimeri
(Ali & Ahmed, 2018b)

1.3: classificazione

Concettualmente questi nuovi materiali (biopolimeri) possono essere utilizzati ovunque vengono utilizzate le plastiche convenzionali, ma è ovvio che praticamente non è così. La versatilità di questi composti li rende utilizzabili in moltissimi settori (capitolo 4). Questa tesi tratta principalmente il loro utilizzo in ambito alimentare ed è per questo che tratteremo i biopolimeri commestibili/edibili. I biopolimeri commestibili sono classificati in polisaccaridici, proteici e lipidici (Ali & Ahmed, 2018b):

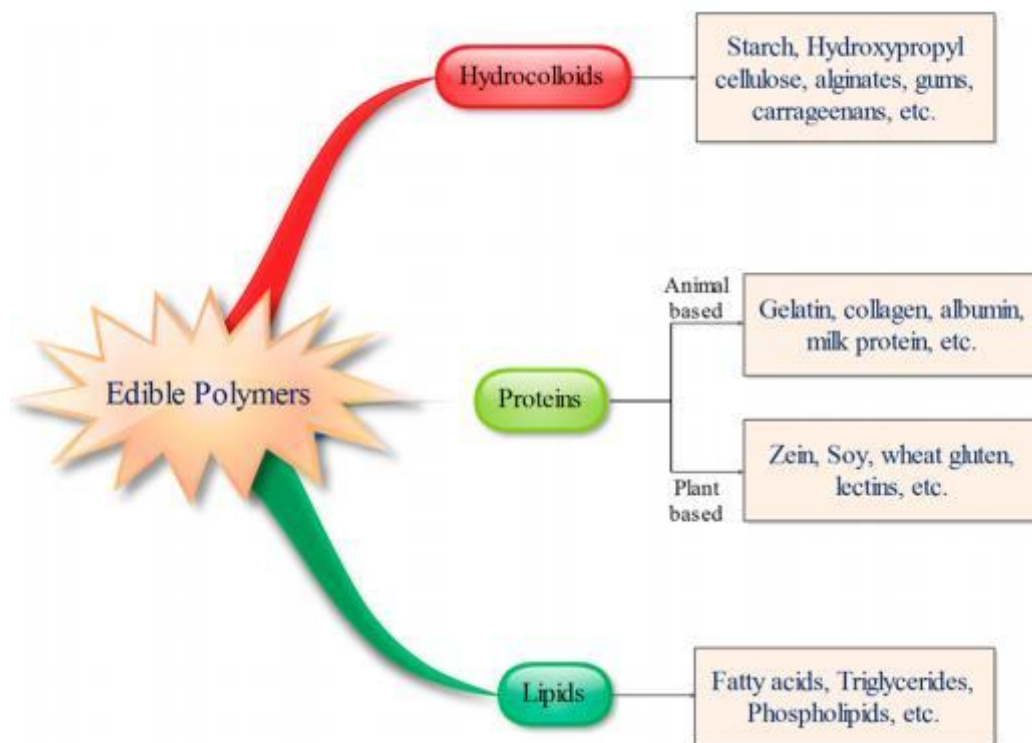


Figura 2- classificazione biopolimeri commestibili

[\(Ali & Ahmed, 2018a\)](#)

1.3.1. polisaccaridi

I polisaccaridi sono una classe di composti chimici organici appartenenti alla classe più ampia dei glucidi. Sono composti da due o più monosaccaridi legati da legami glicosidici tramite reazioni di condensazione ([Ali & Ahmed, 2018a](#)). Le loro proprietà fisiche dipendono principalmente dal tipo di monosaccaridi e da come essi si legano. Sono composti molto utilizzati per la produzione di rivestimenti commestibili perché sono noti per la loro versatilità e biodegradabilità. Inoltre industrialmente possono svolgere diverse altre funzioni come: stabilizzanti, addensanti, gelificanti e agenti incapsulanti e inibitori della cristallizzazione. I polisaccaridi più comuni in questo settore sono l'amido, gli alginati, le carragenine, la pectina, la gomma xantana, derivati della cellulosa e albumina. Alcune di queste sostanze, per esempio l'amido, possiedono alcune caratteristiche fisiche simili alla plastica come la capacità di essere insapore, inodore, biologicamente assorbibile, non tossico, semipermeabile al carbonio diossido, incolore e resistente all'ossigeno ([Ali & Ahmed, 2018a](#)).

1.3.2. proteine

La seconda tipologia di composti utilizzati per la produzione di biopolimeri commestibili sono le proteine, ovvero delle macromolecole costituite da unità funzionali che prendono il nome di amminoacidi legati fra loro da legami peptidici. Una importante distinzione è quella fra proteine fibrose e globulari, infatti le fibrose servono come elementi costitutivi dei tessuti animali e sono principalmente insolubili in acqua, mentre le globulari sono solubili in acqua, soluzione acida / basica e hanno varie funzionalità nel corpo. (Ali e Ahmed, 2018a, 2018b). Anche nelle proteine così come nei polisaccaridi la struttura influenza le proprietà e di conseguenza le funzionalità della molecola stessa. Hanno attività ottica (a causa della asimmetria e chiralità degli amminoacidi), capacità di formazione di schiuma, di stabilizzazione e di formazione a seconda del pH e degli ioni. Per quanto riguarda le proprietà chimiche di le proteine includono l'idrolisi mediante acido ed enzima, denaturazione mediante calore, agitazione del solvente e possibile funzionalizzazione tramite catena laterale gruppi funzionali (M. Kouhi, et al. 2020). Le proteine più utilizzate per la formazione dei rivestimenti commestibili sono collagene, gelatina, proteine derivanti dalla soia, zeina, glutine di frumento, proteine del siero del latte, albumine ecc.

1.3.3. lipidi

Come ultima fonte principale per la produzione di questi tipi di rivestimenti troviamo i lipidi. Queste strutture rappresentano un ampio gruppo di molecole organiche presenti in natura e sono costituite da catene di idrocarburi. Risultano incolori, inodore, insolubili in acqua e solubili in solventi organici, con scarsa capacità di condurre elettricità e calore. A causa della loro idrofobicità e della loro natura non polare, possono bloccare la penetrazione dell'umidità (acqua) se applicati come film o materiali di rivestimento su sostanze alimentari (Pèrez-Gago & Rhim, 2014) e questa risulta una delle loro caratteristiche principali e dipende dalla sua polarità che è determinata dalla distribuzione di gruppi chimici, lunghezze delle catene alifatiche e presenza/ grado di insaturazione. A causa della loro debole capacità di formare film, sono usati in combinazione con polisaccaridi e proteine, per produrre composti con migliori proprietà protettive verso l'umidità.

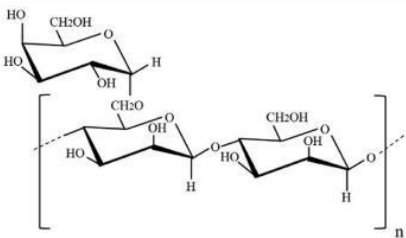
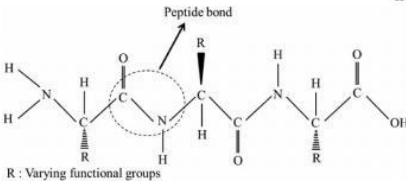
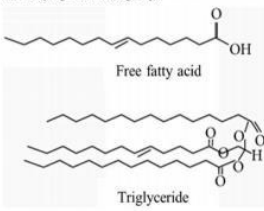
Edible polymers	Few Examples	Common structure
Polysaccharides	starch: $(C_6H_{10}O_5)_n$ pectin: $(C_6H_{10}O_7)_n$ agar: $(C_{12}H_{22}O_{11})_n$ alginate: $(C_{12}H_{20}O_{12}P_2)_n$ cellulose derivatives: $(C_6H_{10}O_5)_n$ carrageenan: $(C_{24}H_{36}O_{25}S_{2-2})_n$ chitosan: $(C_6H_{11}NO_4)_n$ xanthan gum: $(C_{35}H_{49}O_{29})_n$ guar gum: $(C_{10}H_{14}N_5Na_2O_{12}P_3)_n$ gum arabic: $(C_{15}H_{20}NNaO_4)_n$ pullulan: $(C_6H_{10}O_5)_n$, etc	
Proteins	Animal based: gelatin, collagen, albumin, milk protein (casein and whey protein), etc. Plant based: zein, wheat gluten, soy, peanut, pea, nut proteins, etc.	 <p>Peptide bond</p> <p>R : Varying functional groups</p>
Lipids	waxes (beeswax, candelilla, carnauba waxes), phospholipids, fatty acids, triglycerides, glycolipids, etc	 <p>Free fatty acid</p> <p>Triglyceride</p>

Figura 3- classificazione e struttura dei polimeri commestibili

(M. Kouhi, et al 2020)

Capitolo 2

METODI DI PRODUZIONE DEI BIOPOLIMERI COMMESTIBILI:

2 Generalità sui metodi di produzione dei biopolimeri commestibili

L'utilizzo dei biopolimeri commestibili, riguarda vari settori e questo comporta una serie di conseguenze. La diversificazione (per quanto possano questi settori essere collegati) degli ambiti in cui è compreso il loro utilizzo porta a diversi parametri di classificazione, produzione, commercializzazione e gestione di quest'ultimi. Una distinzione molto importante da analizzare è quella riguardante i metodi di produzione e vengono classificati in base ad una serie di fattori basati sulle proprietà del polimero utilizzato e sulle modalità di utilizzo (a loro volta basate sul prodotto stesso). Una prima distinzione viene fatta fra pellicole e rivestimenti commestibili.

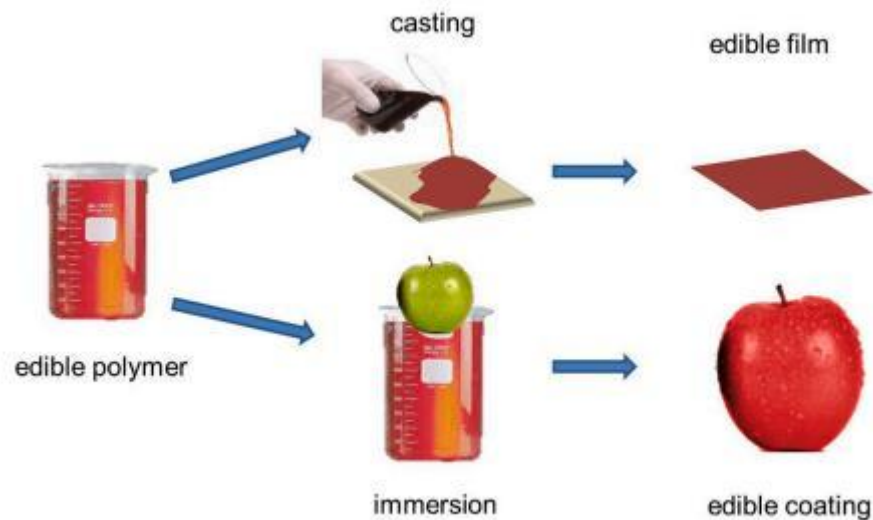


Figura 4- rivestimenti e film commestibili

(M. Kouhi, et al. 2020)

I polimeri commestibili possono essere prodotti con metodi umidi o asciutti. Nella lavorazione a umido, sia i film che i rivestimenti possono essere ottenuti per evaporazione del solvente. La differenza principale è il fatto che i film sono prodotti con un metodo di colata in cui la soluzione filmogena viene essiccata su una superficie solida. Questo metodo rappresenta la

tecnica più diffusa in laboratorio, sebbene ne esistano anche alcune applicazioni su scala industriale. L'essiccazione può essere effettuata mediante conduzione o convezione e riscaldamento a infrarossi. I rivestimenti commestibili invece, vengono creati essiccando la soluzione filmogena sui prodotti alimentari. Il metodo di rivestimento può comportare immersione, spruzzatura, spalmatura o spazzolatura. Tuttavia, la lavorazione a secco come la termopressatura / termoformatura o l'estrusione viene utilizzata solo nella produzione di film, soprattutto per applicarli come confezioni commestibili (Sabina Galus et al. 2020). Nella fig-7 sono elencati i vari metodi di produzione dei materiali commestibili

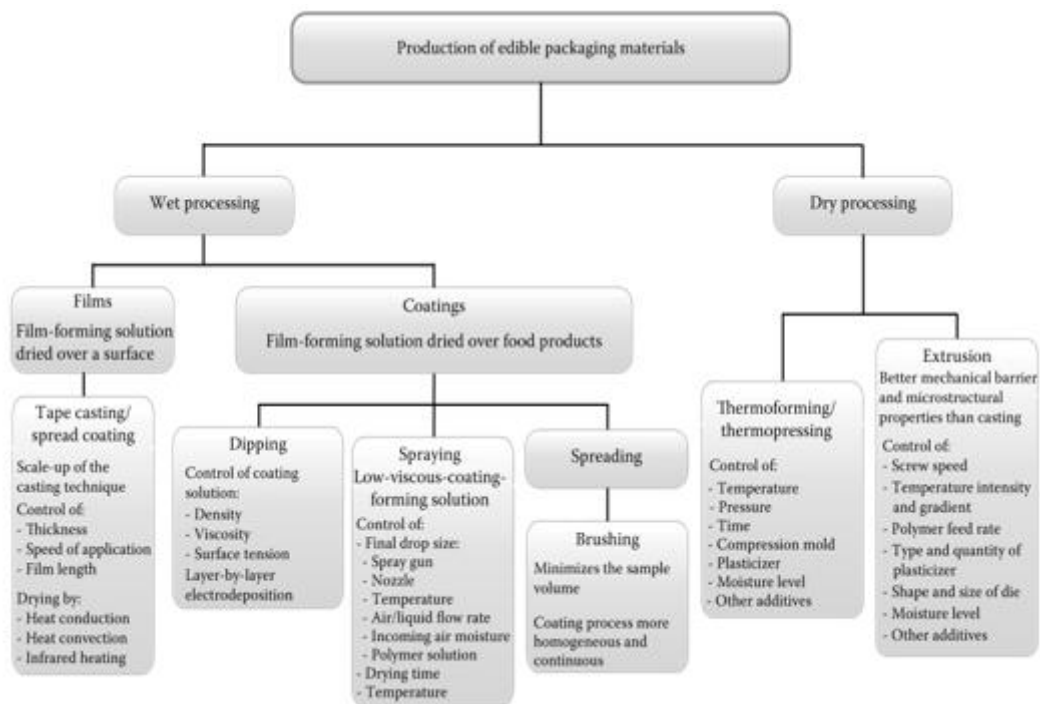


Figura 5- metodi di produzione dei biopolimeri commestibili (edible food packaging, Miguel Ângelo et al 2016)

2.1: trattamento ad umido

Uno dei metodi di produzione dei biopolimeri commestibili (come rappresentato nella fig-7) è il trattamento ad umido che utilizza il metodo della diffusione e dell'evaporazione del solvente o "casting". Esso consiste nel dissolvere i biopolimeri in opportuni solventi in modo da formare una soluzione in cui gli additivi, o i composti sono aggiunti al prodotto finale (es. plastificanti, lipidi, antimicrobici, nanoparticelle). Successivamente alla loro incorporazione nel solvente, avviene la spalmatura su una superficie (es. alimento) e la conseguente evaporazione del solvente. Questa tecnica è stata utilizzata su molti prodotti così da creare una vasta gamma di biopolimeri utilizzabili che tuttavia presentano degli inconvenienti che

rendono impraticabile il loro utilizzo su scala industriale. Risulta infatti complesso aumentare la produzione di film fino a dimensioni maggiori di 25-30 cm e inoltre il procedimento di produzione richiede delle lunghe tempistiche di asciugatura (10-24 h) ([Miguel Ângelo et al 2016.](#)).

2.1.1 Tape casting

Questa tecnica è comunemente utilizzata nella produzione carta, plastica, ceramica e vernici ed è impiegata con successo nella produzione dei biopolimeri commestibili. In questo processo la soluzione composta da biopolimeri viene collocata in un serbatoio con una lama, la cui altezza può essere regolata con l'utilizzo di viti micrometriche. Successivamente un sottile strato del composto viene disposto e fuso sul nastro a causa del continuo movimento del nastro di supporto, o del movimento della lama. In questo processo lo spessore, velocità d'applicazione e lunghezza della pellicola possono essere controllati e scelti in base al tipo di utilizzo finale. Il biofilm poi viene essiccato mediante conduzione termica, convezione termica o riscaldamento ad infrarossi. Il metodo di fusione può essere utilizzato non solo per produrre film commestibili autonomi ma anche per produrre materiali da imballaggio convenzionali rivestiti da un biopolimero. Questo, consente di avere dei materiali le cui caratteristiche, tipo la loro capacità di barriera all'ossigeno e ai raggi UV, sono molto migliorate. Un esempio pratico dell'utilizzo di questa tecnica è la formulazione di sospensioni filmogene con la variazione delle concentrazioni di amido, glicerolo e fibre di cellulosa ([De Moraes et al. 2013](#)). Questo studio ha evidenziato come l'utilizzo dell'amido nella produzione di film commestibili, limitato dalla sua idrofilia e dalla poca resistenza meccanica, possa essere bilanciato dall'aggiunta di glicerolo come plastificante. Il glicerolo però, essendo igroscopico aumenta l'idrofilia del film stesso, che sarà più predisposto ad assorbire l'umidità atmosferica che quindi viene bilanciata dall'aggiunta di fibre. Si è notato che la cellulosa è un composto ideale per contrastare questo problema, in più possono ottimizzare caratteristiche come maneggevolezza, resistenza alla trazione e modulo di Young ([De Moraes et al. 2013](#)).

2.1.2. spraying

Questo metodo è utilizzato nell'applicazione dei polimeri commestibili nei prodotti alimentari e si concretizza con la spruzzatura di questi composti sulla superficie dell'alimento e la formazione una membrana semipermeabile che presenta una serie di caratteristiche specifiche legate al tipo di polimero utilizzato (densità, viscosità, tensione superficiale). Nel loro utilizzo bisogna tener conto anche di altre variabili, come le condizioni in cui vengono usati (portata e pressione) e le condizioni del sistema (design dell'ugello, angolo di spruzzo). I vantaggi di

questa tecnica sono la possibilità di applicare multistrati sulla superficie, evitare la contaminazione da parte del rivestimento, controllo della temperatura e capacità di lavorare grandi superfici ([Marisa Ribeiro et al 2020.](#)).

2.1.3: dipping

Questo metodo consiste nell'immersione dell'oggetto nella soluzione contenente i biopolimeri e si articola in 4 fasi che includono 2 cicli di immersione: nella prima fase il campione viene immerso nella soluzione (biopolimeri) e questo processo viene ripetuto per tre volte, poi una volta arrivati alla quarta ed ultima fase, avviene un bagno di reticolazione ovvero un'ultima immersione in una soluzione contenente l'eccesso di soluzioni drenato dalle fasi precedenti. Nonostante la breve durata, questo processo consente un rivestimento completo della matrice alimentare ed è utilizzato per alimenti con superfici complesse e ruvide ([Marisa Ribeiro et al. 2020.](#)). Un esempio è rappresentato da alcuni brevetti che si basano sulla formulazione di un rivestimento a base di alginato, commercialmente noti come Flavor-tex®. I prodotti a base di carne, pesce e pollame sono stati immersi in una soluzione acquosa di alginato e carboidrati idrosolubili comprendenti mono e disaccaridi, successivamente gelatinizzati con una soluzione di CaCl₂-CMC la cui aggiunta al bagno di reticolazione ha ridotto il tempo di gelificazione e la concentrazione richiesta di CaCl₂ ([Parreidt et al. 2018](#)). Questa tecnologia ha contribuito a mantenere il colore della carne e le sue caratteristiche organolettiche a differenza dei campioni di carne non rivestiti. Un'altra tipologia di alimenti che vengono trattati con questa metodologia, in particolare con l'alginato, sono la frutta e la verdura, le cui proprietà vengono mantenute e migliorate allungando la loro shelf life. Nella tabella x abbiamo alcuni esempi di miglioramenti apportati dall'utilizzo di questa tecnica, che risulta una delle più diffuse nel settore dei biopolimeri commestibili.

2.2: trattamento a secco

Le metodologie a secco, sono utilizzate per la produzione di diversi tipi di imballaggi alimentari. Le proprietà termoplastiche di molti biopolimeri permettono il loro adattamento al materiale su cui vanno applicati, infatti in presenza di plastificanti, il loro comportamento viscoelastico, gli consente di essere sagomati per poter poi essere utilizzati in vari settori. Questa loro capacità di adattamento può dipendere e variare in base ad alcuni fattori come livello di umidità, temperatura, pressione o applicazione di una forza di taglio. I biopolimeri più utilizzati in scala industriale sono: l'acido polilattico (PLA), idrossipropil cellulosa, poliidrossialcanoati (PHA), e derivati dell'amido altamente modificati. I metodi principali,

attraverso i quali avviene la formazione dei biopolimeri commestibili a secco, sono due (termopressatura/termoformatura ed estrusione) e saranno trattati nei prossimi due sotto capitoli. È possibile ottenere molti dei prodotti finali attraverso l'utilizzo distinto dei due processi (si può scegliere indistintamente uno dei due) e nonostante questo capita spesso che le due metodologie vengano usate in combinazione tra loro ([Ângelo et al 2016](#)). I materiali più indicati per la formazione dei biofilm commestibili, sono le proteine, perché una volta riscaldate ad alte temperature vengono denaturate e così facendo alcuni gruppi funzionali vengono esposti, mettendosi nelle condizioni di creare nuove interazioni che possono migliorare alcune proprietà del prodotto finale.

2.2.1 termopressatura/termoformatura

Questa tecnica è molto utilizzata nella formazione di film o contenitori tipo tazze, pentole, vassoi e coperchi e consiste nella cessione di calore, ad un determinato composto, dando ad esso una forma in uno stampo per creare il prodotto finale. La termopressatura è una particolare tecnica nella quale vengono applicate altre pressioni e temperature ad una resina polimerica plastificata che una volta raffreddata acquisisce delle nuove proprietà viscoelastiche ([Ângelo et al. 2016](#)). È importante sottolineare che questi film vengono stabilizzati da interazioni idrofobiche e ioniche, legami idrogeno e/o covalenti e che le loro proprietà possono cambiare con l'eventuale aggiunta di additivi (es plastificanti, addensanti ecc..). Come già sottolineato, questa tecnica è tendenzialmente più utilizzata per la formazione di imballaggi ed un suo esempio è l'utilizzo del glutine di frumento. La quantità di glutine di frumento supera gli attuali mercati di consumo alimentare ed è per questo che può essere utilizzato attraverso metodi alternativi (termoformatura) per formare fogli flessibili e traslucidi ([Pallos et al. 2006](#)). Un'analisi svolta da Ferenc M. Pallos et al. Evidenzia come una grande varietà di condizioni tipo temperatura, agenti riducenti, aggiunta di eventuali additivi, possano modificare le proprietà elastiche di un oggetto (in questo caso lastre termoformate). In questa analisi sono state confrontate le caratteristiche del prodotto derivante dal glutine di frumento con quelle del polipropilene. Le conclusioni riportano come le lastre formate dal glutine di frumento presentano un'elasticità paragonabile a quella dei prodotti polimerici commerciali, ma il modulo di Young (parametro analizzato nel prossimo capitolo) di questi prodotti di riduce dopo ripetute sollecitazioni (es estensione) ([Pallos et al. 2006](#)).

2.2.2. estrusione

L'estrusione è una delle metodologie più utilizzate per la formazione dei biopolimeri. Lo strumento che permette la lavorazione, viene detto estrusore e consiste in una vite senza fine contenuta in un cilindro con un doppio involucro che permette il controllo della temperatura. Il movimento della vite spinge il polimero verso uno stampo e in tutta la durata del processo il polimero è sottoposto a forze di taglio, compressione ed alte temperature, e tutto ciò permette la formazione di un film viscoelastico che può essere modellato in uno stampo in base all'oggetto finale desiderato. Ci sono alcuni parametri che vanno tenuti sotto controllo come per esempio la velocità della vite, la temperatura, la velocità di alimentazione, l'eventuale aggiunta di plastificanti, la presenza di altri additivi, il livello di umidità e la forma o dimensione degli stampi (Miguel Ângelo et al. 2016). Questi parametri sopra riportati sono importanti perché vanno a determinare come i vari componenti del biopolimero si legano, infatti vanno ad intaccare conformazione, aggregazione e reticolazione del polimero stesso. Un esempio pratico dell'utilizzo di questa tecnica è legato al suo utilizzo per lo sviluppo e la fabbricazione di packaging attivo e biodegradabile a base di chitosano (Wang et al. 2018).

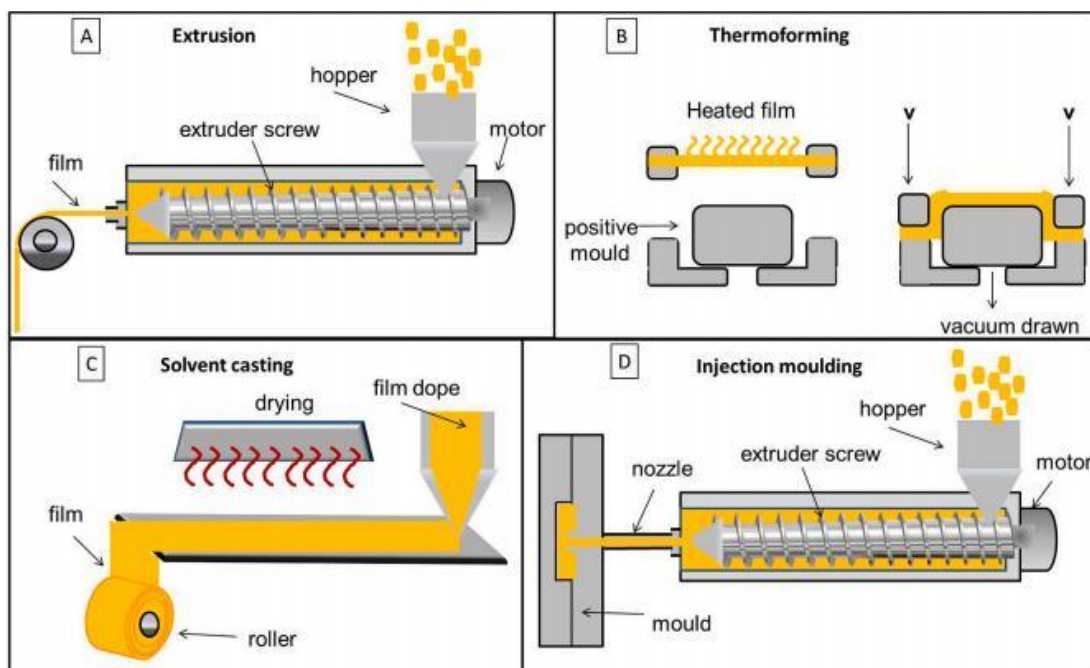


Figura 7- metodi di produzione dei film commestibili
(Kouhi, et al. 2020)

Capitolo 3

PROPRIETÀ:

3.1 Generalità sulle proprietà dei polimeri commestibili

Nel capitolo precedente sono stati trattati i metodi di produzione attraverso i quali vengono prodotti i polimeri commestibili. Queste metodologie sono quelle che delineano i dettagli da seguire per comporre il materiale stesso e corrispondono alle modalità in cui vengono espresse le proprietà di questi composti. Alcune di queste proprietà sono già state citate, è bene però conoscerle in maniera un po' più approfondita, così da poter implementare le conoscenze relative ad un loro possibile miglioramento. Le varie caratteristiche di questi materiali dipendono da fattori come fonte del biopolimero, organizzazione strutturale della catena polimerica, tecnologia di lavorazione, grado di reticolazione o cristallinità (Galus et al. 2020). Un'altra osservazione molto importante riguarda la composizione del film/rivestimento, infatti alcune proprietà sono influenzate dagli ingredienti presenti e da come si legano fra loro. Le proprietà fisiche più misurate sono la permeabilità al vapore acqueo e la resistenza meccanica.

3.1.1 permeabilità al vapore acqueo

Questa è una delle proprietà fondamentali degli imballaggi alimentari in generale, e di conseguenza fa parte delle caratteristiche che vanno analizzate, quando si parla di funzionalità di film/rivestimento commestibile. La permeabilità d'acqua è definita come:

(δ_p) "il comportamento di un materiale al passaggio dell'umidità, cioè la quantità di vapore d'acqua che attraversa, per unità di tempo, un'unità di superficie del prodotto, per un campione di spessore unitario, quando c'è una differenza di pressione di vapore unitaria".

Le differenti unità di misura in tutto il mondo hanno portato all'utilizzo di un fattore adimensionale (cioè senza unità) che viene detto:

-Fattore di resistenza al vapore acqueo = μ

$$\mu = \frac{\delta \text{ aria (permeabilità al vapore di acqua dell'aria)}}{\delta \text{ prodotto (permeabilità al vapore di acqua del prodotto)}}$$

Due parametri sono molto importanti e rappresentativi nella valutazione di questa proprietà:

- 1- umidità relativa (%)
- 2- temperatura (C°)

Nella fig-10 sono riportati dei dati che attraverso i parametri sopra elencati riescono a quantificare la permeabilità al vapore acqueo (WVP).

Polimero	T (°C)	ΔRH (%)	WVP (10 · u g · m · 1 · Pa · 1 · s · 1)
Polietilene a bassa densità	38	0-90	0,09
Farina di Bocaiuva (Acromonia aculeata)	25	0-75	0.17-0.20
Pompelino Albedo	25	0-84	2.52
Amido e farina di Pinhão (Araucaria angustifolia)	25	0-100	1.14-2.80
Farina di chia	25	0-75	1.58-3.90
Amido di Ulluco	25	75-100	4.14-4.84
Celophane	25	22-84	5.60
Metilcellulosa	25	0-52	8.7-14.0
Isolato di proteine del siero di latte	25	0-100	17.3
Farina di amido di lenticchia	25	0-70	16.1-18.7
Miscela di farina di residui di frutta e verdura	25	0-100	16.5-20.0
Farina di banana	25	0-100	21.0
Concentrato di proteine di fagioli da sette fagioli messicani: alubia, per de mayo, garbancillo, peruano, pinto, mantequilla e negro	-	33-100	20.6-26.8
Chitosano	25	30-100	34.5
Farina di lenticchie	25	0-50	24.5-35.2
Farina di Achira	25	0-100	53.0
Amido di grano	25	58-100	130
Amido di quinoa	25	0-100	450
Farina di ceci	20	0-100	3480-8870

Abbreviazioni: T - temperatura; ARH: differenziali di umidità relativa.

Figura 8- WVP di biopolimeri selezionati e film plastici

(Galus et al. 2020)

Valori di permeabilità d'acqua elevati, per gli alimenti freschi come frutta, verdura e carne che potrebbero subire delle modificazioni indesiderate proprio a causa della presenza di acqua nel substrato alimentare, non sono un buon segno. Per questo motivo, nei rivestimenti/film commestibili, molto spesso avviene l'aggiunta di sostanze che tendono a migliorare questa loro peculiarità. Queste sostanze sono, nella maggior parte dei casi, sono lipidi perché a causa della loro idrofobicità e della loro natura non polare, riescono a bloccare la penetrazione dell'umidità. Un esempio di questo loro utilizzo può essere legato all' utilizzo di acetilato, monogliceridi, fosfolipidi, cera naturale, olio minerale, olio vegetale, gommalacca, terpeni, paraffina e tensioattivi (Ali & Ahmed, 2018b). I dati riportati nella fig-10 indicano come il

polietilene abbia un bassissimo tasso di permeabilità, e questo dato, non discostandosi troppo dai valori della farina di bocaiuva esprime come il come anch'essa risulti poco permeabile al vapore acqueo. Mentre i valori di tutti gli altri composti si differenziano molto più marcatamente dal PET, infatti prodotti come farina di achira, di lenticchie e di ceci o amido di grano e chinoa evidenziano come, tendenzialmente, i biopolimeri siano più permeabili rispetto alle plastiche convenzionali.

3.1.2. resistenza meccanica

La resistenza meccanica è una delle proprietà fondamentali attraverso cui si misurano le prestazioni dei film/rivestimenti commestibili. Si compone di una serie di parametri che nel loro complesso riescono a valutare una serie di caratteristiche, che a loro volta descrivono il comportamento del materiale una volta sottoposto ad eventuali sollecitazioni (interne o esterne). Questi parametri sono:

1. resistenza alla trazione (Mpa)
2. modulo di Young (elasticità)(Mpa)
3. allungamento a rottura (%)

Nella figura 11 sono riportati alcuni valori che descrivono e mettono in relazione, sulla base dei parametri appena elencati, alcuni biopolimeri e film plastici.

Polimero	Resistenza alla trazione (MPa)	Modulo di Young (MPa)	Allungamento a rottura (%)
Gomma e proteine isolate del seme <i>Cajanus Cajan</i>	0,002–0,046	0,014–0,044	0,74–4,60
Farina di buccia di banana	0,14–0,70	3,0–33,1	9,84–19,6
Farina di cicerchie	0,70	26,2	32,2
Isolato di proteine di soia	1,93	1,19	3,95
Miscela di farina di residui di frutta e verdura	1,20–2,90	0,03–0,16	20–51
Farina di melanzane e amido di mais	2,36–4,29	42,7–65,5	19,7–37,3
Farina di melanzane	5,33	92,24	65,09
Isolato di proteine del siero di latte	5,34	-	10,08
Farina di chia	0,77–6,26	25,6–681,4	1,05–5,16
Farina di amido e lenticchie	2,10–6,30	0,86–4,8	42–149
Farina di Achira	7,00	231,7	14,6
Amido di quinoa	7,56	4,59	58,14
Farina di ceci	0,94–9,15	0,71–15,69	4,87–30,9
Farina di banana	9,20	583,4	24,2
Amido di castagne d'acqua	13,1	-	42,2
Amido di Ulluco	10,6–15,1	765,5–1155	4,44–4,95
Polietilene a bassa densità	9-17	-	500
Miscela di farina di residui di frutta e verdura	27–28	3,0	30,5–31,4
Amido e farina di Pinhão (<i>Araucaria angustifolia</i>)	1,60–46,5	19–2586	2,80–64,7
Metilcellulosa	69,0	-	10
Chitosano	74,0	2451	4,60

Figura 9- proprietà meccaniche di biopolimeri selezionati e film plastici
(Sabina Galus et al. 2020)

In generale, tenendo conto dei dati riportati in fig 11, è evidente che le proprietà dei biopolimeri, per quanto riguarda la resistenza alla trazione, sono simili al polietilene a bassa densità (LPDE). Invece per quanto riguarda l'allungamento a rottura, i valori sono molto più ridotti quando si parla di biopolimeri, rispetto ai composti plastici che, come evidenziato hanno un'alta resistenza alla rottura (Sabina Galus et al. 2020). Entrando nel particolare, composti come la farina di melanzane, proteine del latte, farina di achira e banana, amido di chinoa ed ulluco hanno il valore relativo alla resistenza alla trazione simile al PET. Paradossalmente esistono materiali che, sempre relativamente al parametro in questione (resistenza alla trazione) hanno caratteristiche anche migliori delle plastiche convenzionali, tipo le miscele di residui di frutta e verdura. L'altro lato della medaglia invece, cioè quello relativo alla percentuale di allungamento a rottura, classifica il polistirene a bassa densità in cima alla scala con un valore di 500 %, che risulta momentaneamente inarrivabile dai biopolimeri.

(Integrazione)

I valori riportati nelle fig-10,11 sono relativi ad una serie di test, i quali sono in grado di garantire un corretto studio complessivo di questi nuovi materiali utilizzabili. I principali test standard per valutare un film/rivestimento commestibile prova di permeabilità, prova meccanica e prova di puntura (Kouhi, et al. 2020).

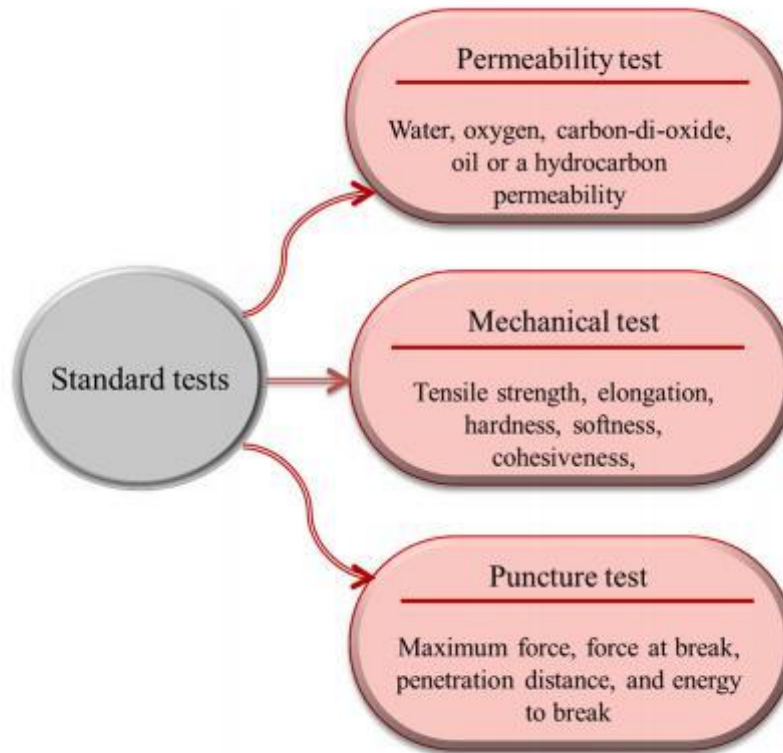


Figura 10- principali test per valutare le proprietà dei film commestibili
(Kouhi, et al. 2020).

Come evidenziato nella fig-12 i tests principali si dividono in 3 tipi e misurano, attraverso vari parametri, le caratteristiche principali, alcune delle quali sono state trattate con dati nel paragrafo precedente. Queste caratteristiche sono:

- 1- Test di permeabilità: acqua, ossigeno, diossido di carbonio ed olio.
- 2- Test meccanici: resistenza alla trazione, elongazione, durezza, morbidezza, coesione
- 3- Prove di puntura: energia di rottura, distanza di penetrazione,

Capitolo 4

L'UTILIZZO DEI BIOPOLIMERI:

4.1 Generalità

Questi nuovi materiali, hanno parzialmente rinnovato e innovato l'idea relativa ad una sostituzione della plastica usata fino ad oggi. È palese che tutto ciò è fatto per cercare di preservare le risorse ambientali di cui disponiamo (L'utilizzo dei composti bio-based è molto ampio e viene esplicito attraverso un ragionamento molto basico ma allo stesso tempo concettualmente sensato. Per capire dove questi biopolimeri possono essere usati, proviamo a pensare a quanta plastica viene utilizzata e dove. Ovviamente i settori sono svariati, però per motivi differenti il loro utilizzo è gradualmente in crescita in alcuni settori più che in altri e ne consegue che gli stessi biopolimeri vengono prodotti, studiati e trattati in relazione alla loro funzione. Questa tesi tratta in maniera particolare i polimeri commestibili ovvero, come già ampiamente trattato, dei rivestimenti applicati agli alimenti (e non solo) che cercano di imitare la principale funzione del packaging classico (protezione, conservazione, trasporto, pubblicità in alcuni casi). Negli ultimi anni hanno acquisito una crescente applicazione principalmente nelle industrie alimentari (imballaggi alimentari e nutrienti protezione) e biomedica (somministrazione di farmaci, ingegneria dei tessuti e medicazione) (Ali & Ahmed, 2018b). Essendo ancora in fase di costruzione come concetto, il loro studio e di conseguenza il loro utilizzo non è paragonabile a quello delle plastiche convenzionali, però è sempre più viva l'idea di rendere attiva questa loro immissione nella società di oggi. Questo tipo di composti sono molto utilizzati perché possono essere consumati da umani, animali e microrganismi senza alcun effetto nocivo per la salute (Kouhi et al, 2020). Il loro utilizzo nel settore alimentare è molto sviluppato, infatti abbiamo vari esempi di come i film commestibili possano contribuire alla sostituzione dei materiali plastici:

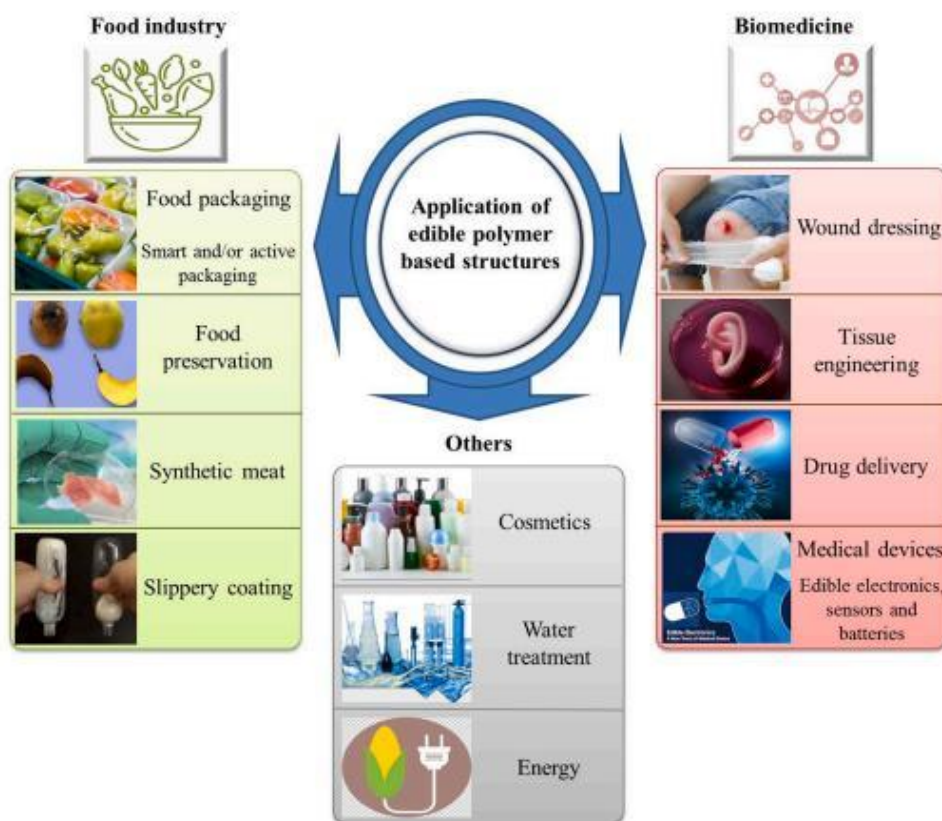


Figura 11 - principali settori in cui sono utilizzati i polimeri commestibili
(Kouhi et al, 2020)

4.1.1 settore alimentare

Le pellicole o i rivestimenti commestibili sono utilizzati come metodo alternativo di conservazione, grazie alla loro capacità di ridurre la respirazione e la velocità di traspirazione, mantenere la compattezza e in generale ritardare la senescenza dei frutti (Mannozi et al. 2017). La frutta fresca, ad esempio, si deteriora molto rapidamente a causa della perdita di acqua (prodotto da lesioni superficiali), muffe e/o putrefazione (Yang et al., 2014). I mirtilli sono sempre più apprezzati per la loro ricca composizione in flavonoidi, acidi fenolici, tannini ed antociani che gli danno un alto valore nutritivo (Mannozi et al. 2018). Nonostante questo, nel loro periodo post raccolta, possono andare incontro a degradazione (decadimento microbiologico e perdita di compattezza). Una possibile soluzione a questo problema è l'utilizzo dell'alginato di sodio che, grazie alle sue proprietà fisiche e biologiche come ritenzione di umidità, capacità di gelificazione, buona biocompatibilità, prezzo basso ed alta disponibilità, risulta essere un composto adatto per il prolungamento della shelf life (Mannozi

et al.2017). In particolare, nello studio svolto di Mannozi (2017) (articolo sopracitato) sono stati applicati diversi tipi di rivestimenti (alginato di sodio, pectina e alginato di sodio più pectina) a dei campioni di mirtilli. Si è notato come i campioni a cui è stato applicato il rivestimento commestibile non abbiano mostrato differenze significative in termini di perdita di peso, pH, contenuto di sostanza solida e secca. Un'altra osservazione molto importante relativa all'utilizzo dell'alginato di sodio è che quest'ultimo ha impattato positivamente sulla compattezza e sulla fermezza, che è stata mantenuta fino a 10 giorni di conservazione. Inoltre c'è stata una riduzione della cinetica di crescita dei lieviti e dei batteri aerobi mesofili (come riportato in fig 12) (Mannozi et al. 2017). I rivestimenti commestibili sono utilizzati non solo per la conservazione dei mirtilli ma anche per altri prodotti, come per esempio le mele Fuji dove il rivestimento commestibile è composto sempre da alginato ma con l'aggiunta di gellano. Si è visto come la concentrazione di O₂ e CO₂ abbia mostrato differenze significative tra mele rivestite e non. Nelle mele non rivestite, già dai primi giorni di conservazione si notava la formazione di etilene, ovvero un prodotto (gas) dato dal processo di fermentazione, la cui concentrazione sembra ritardare nelle mele rivestite. L'applicazione del rivestimento commestibile ha prolungato la durata del tempo di conservazione delle mele di circa due settimane (Rojas et al. 2008). Un'altra conferma applicativa del buon funzionamento dei rivestimenti commestibili sulla frutta riguarda l'utilizzo di un bio-film sulle fragole. La pellicola applicata contiene *Cryptococcus Laurentii* (10⁹ cfu mL⁻¹) in combinazione con alginato (2%, p/v), glicerolo (2%, p/v), acido palmitico (0,5%, p/v), glicerolo monostearato (0,5%, p/v) e -ciclodestrina (0,5%, p/v). Questi biofilm commestibili a base di alginato non hanno indotto effetti significativi sui parametri come colore esterno e contenuto di antociani delle fragole, ma hanno notevolmente ridotto l'incidenza di decadimento microbiologico, diminuito la perdita di peso, mantenuto la compattezza delle fragole e migliorato la qualità e le proprietà di conservazione del frutto durante la conservazione (Fan et al. 2009). Un'altro esempio potrebbe essere la conservazione del formaggio magro. Questo tipo di alimento avendo una durata di conservazione limitata a causa dello sviluppo di funghi e batteri viene trattato con antimicrobici naturali, a causa del rifiuto da parte del consumatore degli additivi sintetici come acido benzoico e solfiti. Attraverso l'utilizzo di oli essenziali (OE), in particolare l'olio essenziale all'origano, con funzione antimicrobica e successiva incorporazione di questi ultimi in nanoemulsioni si riesce a migliorare la stabilità microbica ed aumentare il valore nutritivo dell'imballo (Artiga- Artigas et al. 2017). Si è visto come la combinazione di fibra di mandarino con proprietà prebiotiche, e alginato di sodio consentono la formazione di nanoemulsioni in grado di agire come rivestimento commestibile, diventando

un'alternativa interessante per aumentarne il valore nutritivo. Inoltre, una percentuale minima del 2,0% di OEO porta ad un miglioramento della stabilità microbica ed a una decontaminazione da agenti patogeni dell'imballo ([Artiga- Artigas et al. 2017](#)). Attraverso l'uso di queste tecnologie si può conservare anche la carne, infatti le pellicole e i rivestimenti commestibili (EFC), sempre con l'aggiunta di antimicrobici sono una promettente tecnologia di conservazione per le carni crude e lavorate. L'utilizzo di questi materiali permette di evitare che i prodotti subiscano un deterioramento chimico, fisico e biologici ([Irais Sanchez-Ortega et al. 2014](#)). Tendenzialmente i prodotti a base di carne vanno incontro a degradazione microbica e sono soggette alla presenza di patogeni, inoltre bisogna tener conto di varie problematiche come perdita di umidità, gocciolamento di succo, ossidazione della mioglobina (carni rosse). Per questi motivi possiamo sfruttare la presenza di antimicrobici o/e di composti antiossidanti incorporati nella matrice polimerica al fine di o impedire la crescita di microrganismi patogeni e di deterioramento, ritardo della rancidità del grasso di carne, prevenzione dello scolorimento e persino miglioramento della qualità nutrizionale degli alimenti rivestiti ([Gennadios, 1997](#)). È evidente che, essendo polimeri naturali, quindi derivanti da fonti di origine animale o vegetale, ci sarà una vasta gamma di biofilm con funzioni e caratteristiche diverse.

PRODOTTO	MATERIALE DI RVESTIMENTO	COMPOSTO ANTIMICROBICO	MICROORGANISMO BERSAGLIO	RISULTATI	FONTE
BOLOGNA AFFETTATA E SALSICCIA ESTIVA	PELLICOLE ISOLATE DI PROTEINE DEL SIERO DEL LATTE	DA 0,5 A 1% ACIDO <i>P</i> -AMMINOBENZOICO E/O ACIDO SORBICO	L. MONOCYTOGENES, E. COLI O157:H7 E S. ENTERICA TYPHIMURIUM	LE PELLICOLE HANNO RIDOTTO LE POPOLAZIONI DI L. MONOCYTOGENES, E. COLI E S. TYPHIMURIUM RISPETTIVAMENTE DI 3,4-4,1, 3,1-3,6 E 3,1-4,1 Log CFU/g SU ENTRAMBI I PRODOTTI	Irais Sanchez-Ortega et al. 2014
HOT DOG (60% MANZO, 40% MAIALE)	PELLICOLE ISOLATE DI PROTEINE DEL SIERO DEL LATTE	<i>P</i> -AMMINOBENZOICO (PABA) 1%	L. MONOCYTOGENES	INIBIZIONE DELLA CRESCITA PER 42 D IN REFRIGERAZIONE, MA NESSUNA RIDUZIONE DELLA POPOLAZIONE. CONTROLLI AUMENTATI DI CIRCA 2,5 CFU/g	Irais Sanchez-Ortega et al. 2014
FETTINE DI MANZO (MUSCOLO)	PELLICOLE PROTEICHE DEL LATTE	OLIO ESSENZIALE DI ORIGANO 1% E PIMENTO 1%	E. COLI O157:H7 E PSEUDOMONAS	FILM CON OR è STATO IL PIU' EFFICACE CONTRO ENTRAMBI I BATTERI. RIDUZIONE DI 0,95 Log DI PSEUDOMONAS SPP. E RIDUZIONE DI E. COLI O157:H7	Irais Sanchez-Ortega et al. 2014
MIRTILLI	RIVESTIMENTI A BASE DI ALGINATO DI SODIO	ALGINATO	LIEVITI E BATTERI AEROBI MESOFILI	L'USO DEL RIVESTIMENTO HA MOSTRATO UN EFFETTO POSITIVO PRINCIPALMENTE SULLA COMPATTEZZA E CRESCITA MICROBICA.	Mannozi et al. 2017
FORMAGGIO MAGRO	RIVESTIMENTO A BASE DI NANOEMULSIONE (ALGINATO DI SODIO 0,5%, FIBRA DI MANDARINO 2,5%, TWEEN 80 1,5-2-2,5%, OEO	OLIO ESSENZIALE DI ORIGANO	STAPHYLOCOCCUS AUREUS	PROLUNGAMENTO DEL TEMPO DI CONSERVAZIONE DEL PRODOTTO	Artiga-Artigas et al. 2017

MELE FUJI	RIVESTIMENTO DI ALGINATO E GELLANO	ALGINATO	M.O. FERMENTATIVI	PROLUNGAMENTO DELLA SHELF LIFE DI CIRCA 2 SETTIMANE	Rojas et al. 2008
FRAGOLE	BIOFILM DI <i>Cryptococcus Laurentii</i> COMBINATO CON ALGINATO, GLICEROLO, ACIDO PALMITICO, GLICEROLO MONOSTEARATO, CICLODESTRINA	<i>Cryptococcus Laurentii</i> COMBINATO CON ALGINATO.	MUFFE	RIDUZIONE DECADIMENTO MICROBIOLOGICO, DIMINUIZIONE PERDITA DI PESO, MANTENIMENTO COMPATTEZZA DELLE FRAGOLE E DELLE PROPRIETA' DEL FRUTTO DURANTE LA CONSERVAZIONE.	Fan et al. 2009

Figura 12 - uso di pellicole e rivestimenti antimicrobici

CONCLUSIONI

Il problema dell'impatto ambientale è uno dei principali motivi per cui vengono fatti studi di questo tipo ed il fatto di amplificare le conoscenze inerenti a questo settore risulta fondamentale non solo in ottica ecosostenibile, ma anche in ambito economico e sociale. Il motivo risiede nel fatto che ciò fatto finora ha apportato e sta apportando, seppur lentamente dei miglioramenti tangibili, in vari ambiti. Grazie agli autori citati in bibliografia ed ai loro studi, sono state evidenziate le differenze relative alla fonte da cui partire per la produzione di plastiche e le loro applicazioni e i vari processi di produzione, come si differenziano tra loro e come questi vanno ad influire sul prodotto finale. Sono stati evidenziati molti casi in cui i biopolimeri commestibili utilizzati sugli alimenti possono tranquillamente sostituire il packaging convenzionale. I principali effetti sono descritti nell'ultimo capitolo dove sono presenti degli esempi nei quali in alimenti come carne, frutta e formaggio, una volta applicati i biopolimeri, aumentano positivamente i valori relativi ad alcune loro caratteristiche. Nella figura 12 sono elencati alcuni dei composti antimicrobici applicati e il loro effetto sulla shelf-life degli alimenti presi in esame. Sempre dalla figura 12 possiamo notare quanto sia comune l'utilizzo di alginato relativamente all'utilizzo di rivestimenti commestibili, infatti quest'ultimo viene utilizzato nella conservazione di fragole, mele, mirtilli e formaggio. Bisogna partire da queste informazioni per ampliare le conoscenze relative all'utilizzo di questi materiali, che ancora sono in fase di studio, ma che stanno trovando gradualmente molto spazio nella conservazione dei prodotti alimentari. Tutto questo deve servirci per approcciare questa tematica in un'ottica diversa da quella ormai consolidata, nella quale i materiali convenzionali utilizzati nei vari ambiti, possono e devono essere migliorati o addirittura sostituiti.

BIBLIOGRAFIA

Ali, A., Ahmed, S. (2018). Recent Advances in Edible Polymer Based Hydrogels as a Sustainable Alternative to Conventional Polymers. In *Journal of Agricultural and Food Chemistry* (Vol. 66, pp. 6940–6967). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.8b01052>

Ali, A., Ahmed, S. (2018). Development of hydrogels from edible polymers. In *Polymers for Food Applications*. (pp. 551-589) https://doi.org/10.1007/978-3-319-94625-2_21

Artiga-Artigas, M., Acevedo-Fani, A., Martín-Belloso, O. (2017). Improving the shelf life of low-fat cut cheese using nanoemulsion-based edible coatings containing oregano essential oil and mandarin fiber. In *Food Control*, (Vol 76, pp. 1–12). <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2017.01.001>

Bouyer, E., Mekhloufi, G., Rosilio, V., Grossiord, J. L., Agnely, F. (2012). Proteins, polysaccharides, and their complexes used as stabilizers for emulsions: Alternatives to synthetic surfactants in the pharmaceutical field. In *International Journal of Pharmaceutics* (Vol. 436, pp. 359–378). <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2012.06.052>

Cagri, A., Ustunol, Z., Osburn, W., Ryser, E. T. (2003). Inhibition of *Listeria monocytogenes* on Hot Dogs Using Antimicrobial Whey Protein-based Edible Casings. In *Journal of Food Science* (Vol. 68, pp. 290-299).

Cagri, A., Ustunol, Z., Ryser, E. T. (2002). Inhibition of Three Pathogens on Bologna and Summer Sausage Using Antimicrobial Edible Films. In *Nr* (Vol. 67, pp. 2317-2324).

Cai, J., Xiao, J., Chen, X., Liu, H. (2020). Essential oil loaded edible films prepared by continuous casting method: Effects of casting cycle and loading position on the release properties. *Food Packaging and Shelf Life*, 26. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2020.100555>

Cai, L., Shi, H., Cao, A., Jia, J. (2019). Characterization of gelatin/chitosan polymer films integrated with docosahexaenoic acids fabricated by different methods. *Scientific Reports*, (Vol 9, pp.1). <https://doi.org/10.1038/s41598-019-44807-x>

Castro-Rosas, J., Ferreira-Grosso, C. R., Gómez-Aldapa, C. A., Rangel-Vargas, E., Rodríguez-Marín, M. L., Guzmán-Ortiz, F. A., Falfan-Cortes, R. N. (2017). Recent advances in microencapsulation of natural sources of antimicrobial compounds used in food - A review. In *Food Research International* (Vol. 102, pp. 575–587). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2017.09.054>

De Moraes, J. O., Scheibe, A. S., Sereno, A., & Laurindo, J. B. (2013). Scale-up of the production of cassava starch based films using tape-casting. *Journal of Food Engineering*, (Vol 119(4), pp. 800–808.) <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.07.009>

Dhumal, C. V., Sarkar, P. (2018). Composite edible films and coatings from food-grade biopolymers. In *Journal of Food Science and Technology* (Vol. 55, pp. 4369–4383). Springer. <https://doi.org/10.1007/s13197-018-3402-9>

Dickinson, E. (2016). Exploring the frontiers of colloidal behaviour where polymers and particles meet. In *Food Hydrocolloids* (Vol. 52, pp. 497–509). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.07.029>

Falguera, V., Quintero, J. P., Jiménez, A., Muñoz, J. A., Ibarz, A. (2011). Edible films and coatings: Structures, active functions and trends in their use. In *Trends in Food Science and Technology* (Vol. 22, pp. 292–303). <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2011.02.004>

Fan, Y., Xu, Y., Wang, D., Zhang, L., Sun, J., Sun, L., Zhang, B. (2009). Effect of alginate coating combined with yeast antagonist on strawberry (*Fragaria × ananassa*) preservation quality. *Postharvest Biology and Technology*, (Vol 53(1–2), pp. 84–90.) <https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2009.03.002>

Farris, S., Introzzi, L., Piergiovanni, L. (2009). Evaluation of a bio-coating as a solution to improve barrier, friction and optical properties of plastic films. *Packaging Technology and Science*, (Vol 22(2), pp. 69–83.) <https://doi.org/10.1002/pts.826>

Galus, S., Kibar, E. A. A., Gniewosz, M., Kraśniewska, K. (2020). Novel materials in the preparation of edible films and coatings-A review. In *Coatings* (Vol. 10, pp. 674). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/coatings10070674>

Gennadios, A., Hanna, M. A., Kurth, L. B. (1997). Application of Edible Coatings on Meats, Poultry and Seafoods: A Review. (Vol 30, pp. 4)

Hong, N. P., Chen, X. G., Li, Y., & Hui, Y. Z. (2008). Characterization and ornidazole release in vitro of a novel composite film prepared with

chitosan/poly(vinyl alcohol)/alginate. In *Journal of Biomedical Materials Research - Part A*, (Vol 85(2), pp. 566–572.)
<https://doi.org/10.1002/jbm.a.31223>

Mannozi, C., Cecchini, J. P., Tylewicz, U., Siroli, L., Patrignani, F., Lanciotti, R., Rocculi, P., Dalla Rosa, M., Romani, S. (2017). Study on the efficacy of edible coatings on quality of blueberry fruits during shelf-life. *LWT - Food Science and Technology*, (Vol 85, pp. 440–444.)
<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2016.12.056>

Mannozi, C., Tylewicz, U., Chinnici, F., Siroli, L., Rocculi, P., Dalla Rosa, M., Romani, S. (2018). Effects of chitosan based coatings enriched with procyanidin by-product on quality of fresh blueberries during storage. *Food Chemistry*, (Vol 251, pp. 18–24.)
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.01.015>

Nunes, E. M., Silva, A. I., Vieira, C. B., Souza Filho, M. de S. M., Silva, E. M., Souza, B. W. (2017). Edible coatings and films for meat, poultry, and fish. In *Edible Food Packaging: Materials and Processing Technologies*. <https://doi.org/10.1201/b19468>

Miguel Ângelo Parente Ribeiro Cerqueira, Ricardo Nuno Correia Pereira, Óscar Leandro da Silva Ramos, José António Couto Teixeira, António Augusto Vicente- edible food packaging. Ed by CRC press

Oussalah, M., Caillet, S., Salmiéri, S., Saucier, L., Lacroix, M. (2004). Antimicrobial and antioxidant effects of milk protein-based film containing essential oils for the preservation of whole beef muscle. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, (Vol 52(18), pp. 5598–5605.)
<https://doi.org/10.1021/jf049389q>

Pallos, F. M., Robertson, G. H., Pavlath, A. E., Orts, W. J. (2006). Thermoformed wheat gluten biopolymers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, (Vol 54(2), pp. 349–352.)
<https://doi.org/10.1021/jf051035r>

Parreidt, T. S., Müller, K., Schmid, M. (2018). Alginate-based edible films and coatings for food packaging applications. In *Foods* (Vol. 7, pp. 170). MDPI Multidisciplinary Digital Publishing Institute.
<https://doi.org/10.3390/foods7100170>

Pop, O. L., Pop, C. R., Dufrechou, M., Vodnar, D. C., Socaci, S. A., Dulf, F. V., Minervini, F., Suharoschi, R. (2020). Edible films and coatings functionalization by probiotic incorporation: A review. In *Polymers* (Vol. 12, pp. 12). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/polym12010012>

Ribeiro, A. M., Estevinho, B. N., Rocha, F. (2020). Preparation and Incorporation of Functional Ingredients in Edible Films and Coatings. In Food and Bioprocess Technology. Springer. <https://doi.org/10.1007/s11947-020-02528-4>

Rojas-Graü, M. A., Tapia, M. S., Martín-Belloso, O. (2008). Using polysaccharide-based edible coatings to maintain quality of fresh-cut Fuji apples. LWT - Food Science and Technology, (Vol 41, pp. 139–147.)<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2007.01.009>

Sánchez-Ortega, I., García-Almendárez, B. E., Santos-López, E. M., Amaro-Reyes, A., Barboza-Corona, J. E., Regalado, C. (2014). Antimicrobial edible films and coatings for meat and meat products preservation. In Scientific World Journal (Vol. 2014, pp. 18). Hindawi Publishing Corporation. <https://doi.org/10.1155/2014/248935>

Suhag, R., Kumar, N., Petkoska, A. T., Upadhyay, A. (2020). Film formation and deposition methods of edible coating on food products: A review. In Food Research International (Vol. 136, pp. 109582). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109582>

Wang, H., Qian, J., & Ding, F. (2018). Emerging Chitosan-Based Films for Food Packaging Applications. In Journal of Agricultural and Food Chemistry (Vol. 66, pp. 395–413). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b04528>

Yang, G., Yue, J., Gong, X., Qian, B., Wang, H., Deng, Y., Zhao, Y. (2014). Blueberry leaf extracts incorporated chitosan coatings for preserving postharvest quality of fresh blueberries. Postharvest Biology and Technology, (Vol 92, pp. 46–53.) <https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2014.01.018>

Kouhi, M., Prabhakaran, M. P., Ramakrishna, S. (2020). Edible polymers: An insight into its application in food, biomedicine and cosmetics. In Trends in Food Science and Technology (Vol. 103, pp. 248–263). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.05.025>