# CHIMICA & ISA 2010



Daniela Longano, Nicoletta Ditaranto, Nicola Cioffi, Luigia Sabbatini, Luisa Torsi Dipartimento di Chimica Università di Bari "A. Moro" longano@chimica.uniba.it

# NANOMATERIALI PER IL FOOD PACKAGING

È stata realizzata una nuova tipologia di nanomateriale da utilizzare per applicazioni nel settore del food packaging. Tale film composito, costituito da nanoparticelle di rame disperse in acido polilattico, combina la capacità antimicrobica delle CuNPs con la biodegradabilità della matrice polimerica utilizzata.

el settore del food packaging risulta importante lo sviluppo di tecnologie innovative per l'ideazione di imballaggi attivi e "intelligenti" (*smart packaging*) che siano in grado di preservare l'alimento da contaminazioni esterne, ritardandone il deterioramento ed estendendone la *shelf life*. L'utilizzo di agenti antimicrobici inglobati direttamente negli imballaggi alimentari rappresenta una possibile soluzione per la riduzione della contaminazione e della proliferazione da parte di microorganismi indesiderati [1].

Alla luce delle considerazioni appena effettuate, questo studio mira allo sviluppo e alla caratterizzazione di materiali nanostrutturati a base di rame. Si sono impiegate nanoparticelle di rame (CuNPs) sintetizzate elettrochimicamente con la tecnica dell'anodo sacrificale [2] e caratterizzate da una struttura di tipo *core-shell*, in cui un nucleo (*core*) metallico è circondato da un guscio (*shell*) di stabilizzante organico, come ad esempio un sale di ammonio quaternario. Le CuNPs sono in grado di esercitare un rilascio controllato di ioni metallici bioattivi e, di conseguenza, di inibire lo sviluppo di microrganismi indesiderati. La bioattività delle CuNPs già dimostrata in precedenti lavori [3, 4] - è stata sfruttata in questo studio per conferire nuove proprietà a film compositi rame-polimero, in cui la matrice polimerica disperdente è a base di acido polilattico (PLA). Il materiale composito risultante assume carattere bi-funzionale, risultando al tempo stesso antimicrobico e biodegradabile. I materiali CuNPs-PLA sono stati caratterizzati mediante spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) per studiarne la composizione elementare e la speciazione chimica di superficie. Il rilascio di ioni rameici in soluzione acquosa è stato studiato mediante spettroscopia di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica (ETAAS).

### Preparazione dei nanomateriali

Le CuNPs vengono sintetizzate mediante una procedura elettrochimica, nota come elettrolisi con anodo sacrificale, condotta in una cella convenzionale a tre elettrodi, utilizzando come anodo sacrificale un elettrodo composto dello stesso metallo di cui si vuole sintetizzare il colloide. Tale processo di sintesi permette la produzione di CuNPs caratterizzate da un'alta stabilità morfologica in cui un metallo "bulk" è trasformato nei corrispondenti "cluster" nanometrici. Durante il processo, infatti, si assiste alla dissoluzione anodica con rilascio di ioni metallici che, per effetto del campo elettrico, migrano verso la superficie catodica dove si riducono ad atomi metallici. Condizione necessaria affinché l'elettrolisi non porti alla metallizzazione del catodo è la presenza in soluzione di un ambiente micellare che svolga un ruolo stabilizzante sui cluster elettroprodotti. Tale azione viene svolta da un tensioattivo cationico, solitamente un sale di ammonio quaternario che, attratto elettrostaticamente nel doppio strato della regione catodica, si adsorbe sulla superficie dei nuclei metallici in fase di crescita permettendone lo sviluppo solo in direzioni che rispettino l'organizzazio-



#### Energia di legame (eV)

Fig. 1 - Variazione della regione C1s ad alta risoluzione del composito CuNPs-TDoAC-PLA al variare del carico di NPs

Tab. 1 - Composizione ato Errori espressi come devia	mica di superficie zione standard su	del composito Cul n=3 replicati	NPs-TDoAC-PLA.		
	%Cu	%C	%O	%Cl	%N
CuNPs-TDoAC-PLA 0,5%	0,2±0,1	86,8±2,6	10,7±3,0	1,1±0,1	1,2±0,4
CuNPs-TDoAC-PLA 1%	0,3±0,1	92,3±1,3	4,2±1,4	1,7±0,1	1,5±0,2
CuNPs-TDoAC-PLA 2%	0,4±0,1	94,9±0,3	1,5±0,2	1,7±0,1	1,5±0,1
CuNPs-TDoAC-PLA 5%	1,1±0,4	93,7±1,5	2,0±1,1	1,7±0,1	1,5±0,1

ne pseudo-micellare ed impedendone sia l'adesione al catodo che l'aggregazione, determinando un controllo di tipo morfologico e chimico delle nanoparticelle. Al momento si stanno utilizzando due differenti sali di ammonio: tetraottilammonio cloruro (TOAC) e tetradodecilammonio cloruro (TDoAC), in questo studio sono riportati in dettaglio i risultati relativi a nanomateriali stabilizzati dal secondo tensioattivo.

I film compositi sono stati realizzati utilizzando CuNPs opportunamente disperse in acido polilattico per ottenere diverse percentuali in peso di metallo nella matrice polimerica (0,5%, 1%, 2%, 5%). Tutte le dispersioni ottenute sono state depositate per *spin coating*, utilizzando uno *spin-coater* Chemat Technology KW-4 su vetrini da microscopio di area 25x37,5 mm<sup>2</sup> consentendo di realizzare film dello spessore di circa 500 nm.

#### Caratterizzazione spettroscopica dei nanomateriali

Si sono realizzati materiali compositi a base di acido polilattico e nanostrutture di rame stabilizzate dai due tensioattivi TOAC e TDoAC, indicati nel seguito con le sigle CuNPs-TOAC-PLA e CuNPs-TDoAC-PLA. I materiali sono stati caratterizzati da un punto di vista chimico-analitico utilizzando diverse tecniche spettroscopiche.

In particolare, per poter studiare la composizione elementare della superficie e la relativa speciazione chimica, si è impiegata la spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS, *X-ray Photoelectron Spectroscopy*).

Le analisi di tutti i campioni sono state eseguite usando uno spettrometro Theta Probe VG Scientific dotato di una sorgente *microspot* monocromatizzata AIK $\alpha$ (*spot*=400 µm). Tutti gli spettri sono stati registrati in modalità *constant analyzer energy* (CAE), con energia di passo (E<sub>0</sub>) di 150 eV per il *wide scan* e di 100 eV per le regioni ad alta risoluzione (C1s, O1s, N1s, Cu2p e Cl2p).

## CHIMICA & ISA 2010



Data la natura isolante dei campioni, essi sono stati analizzati con l'ausilio di un cannone elettronico di compensazione operante con un flusso di elettroni a bassa energia (-1 eV). Ad ogni regione ad alta risoluzione si è applicata una sottrazione del *background* utilizzando il polinomio di *Shirley*, e il caricamento è stato corretto fissando la posizione del picco ascrivibile alla componente alifatica della regione spettrale C1s (BE= 284,8 eV).

In Tab. 1 sono riportati i valori delle analisi elementari dei nanomateriali CuNPs-TDoAC-PLA. I risultati ottenuti sono in linea con la composizione chimica delle NPs e della matrice polimerica. In tutti i campioni si nota la presenza di carbonio e ossigeno, derivanti dalla presenza della matrice polimerica di PLA. Si nota, inoltre, la comparsa dei segnali di Cu, N, Cl, derivanti dalla presenza delle NPs; se si considera solo la percentuale di rame, non risulta immediata la correlazione tra quantità di rame riscontrata in superficie e quantità inglobata nel bulk del polimero. Per contro, all'aumentare del carico di NPs inglobate, si riscontra una netta diminuzione dell'ossigeno, elemento target del polimero, ed un apprezzabile aumento del carbonio. La modulazione della concentrazione di superficie del rame risulta poco evidente a causa di probabili fenomeni di segregazione superficiale del tensioattivo stabilizzante, che nel caso del TDoAC risultano ancora più evidenti rispetto al TOAC. Tale fenomeno è particolarmente evidente se si osservano gli spettri ad alta risoluzione relativi alle regioni C1s dei compositi CuNPs-TDoAC-PLA a vari carichi di rame nel polimero (Fig. 1). Nei due compositi aventi un carico di NPs pari a 0,5% e a 1% (espresso in termini

di percentuali in peso) lo spettro del carbonio presenta quattro componenti, attese sulla base della composizione chimica del tensioattivo stabilizzante le NPs e del polimero PLA. Esse sono centrate a 284,8±0,1 eV, 286,0±0,2 eV, 287,1±0,2 eV e 289,1±0,2 eV. Le prime due sono attribuite rispettivamente a carbonio alchilico (-C-C-) e a carbonio ammonico (-C-N+) derivanti dal tensioattivo. La componente alchilica tiene ovviamente conto anche del carbonio alifatico del polimero. Le rimanenti due componenti sono interpretabili come carbonio in posizione  $\alpha$  rispetto a gruppi carbossilici (-C-COOH) ed a carbonio carbossilico (-COOH), entrambe esclusivamente derivanti dal contributo del PLA.

Invece, nei due compositi aventi un carico di NPs in peso sul polimero pari al 2% e al 5% lo spettro del carbonio presenta soltanto le due componenti centrate a 284,8±0,1 eV, 286,0±0,2 eV, attribuite rispettivamente a carbonio alchilico (-C-C-) e a carbonio ammonico (-C-N+) derivanti dal TDoAC. In Tab. 2 sono riportate le abbondanze relative e le energie di legame (Binding Energy, BE) delle componenti suddette al variare del carico di rame. Aumentando il carico di NPs, e quindi anche di tensioattivo, la superficie risulta dominata dai segnali di quest'ultimo, avvalorando l'ipotesi della segregazione superficiale del TDoAC; tale fenomeno si ripercuote sulla apparente indipendenza della percentuale di rame in superficie al variare del carico delle NPs nel *bulk* dei compositi.

In Fig. 2 è rappresentata la tipica regione  $Cu2p_{3/2}$  ad alta risoluzione relativa ai nanocompositi realizzati. Il *"curve fitting"* della regione  $Cu2p_{3/2}$  dei nanocompositi evidenzia la presenza di tre componenti, due delle quali cadono nella regione fra 940 e 944 eV e corrispondono a segnali di shake up tipicamente associati alla presenza di rame(II). La terza, centrata a 933,9±0,2 eV, è attribuita al segnale fotoelettronico del rame (II) [5-7]. Quindi, nei compositi il rame è presente solo allo stato di ossidazione (II), nella forma di CuO e/o sue forme idrate. È importante notare come questa completa ossidazione dei core metallici nell'imballaggio non costituisca un problema in quanto è noto che l'azione inibitoria nei confronti di microorganismi patogeni si esplica previa ossidazione e successiva dissoluzione delle CuNPs, tramite rilascio di ioni bioattivi nelle soluzioni o nei liquidi posti a contatto con l'imballaggio [3, 4].

Inoltre, la spettroscopia di assorbimento atomico è stata sistematicamente impiegata allo scopo di studiare il rilascio di rame in soluzioni acquose da parte dei film compositi CuNPs-TOAC-PLA e CuNPs-TDoAC-PLA. Una soluzione è stata posta a contatto con la superficie dei film compositi. È stata osservata la cinetica di rilascio campionando e analizzando aliquote della soluzione, prelevate a intervalli di tempo prestabiliti prestabiliti (10', 30', 1 h, 2 h, 4 h). I campioni di soluzione sono stati analizzati mediante misure di assorbimento atomico con uno spettrofotometro a doppio raggio Perkin-

Tab. 2 - Energie di legame e abbondanze relative degli intorni chimici del carbonio per il CuNPs-TDoAC-PLA al variare del carico di NPs. L'errore sulla posizione di picco è compreso tra 0,1 e 0,2 eV, quello sulle abbondanze relative è sempre <5%

Telative e semple 2070								
	CH₃		C-N⁺		СООН		СООН	
	B.E.	%C	B.E.	%C	B.E.	%C	B.E.	%C
CuNPs-TDoAC-PLA 0,5%	284,8	80	286,0	10	287,2	5	289,2	5
CuNPs-TDoAC-PLA 1%	284,8	85	286,0	11	287,2	2	289,1	5
CuNPs-TDoAC-PLA 2%	284,8	84	286,0	16	-	-	-	-
CuNPs-TDoAC-PLA 5%	284,8	89	286,1	11	-	-	-	-



Elmer 460 con atomizzazione elettrotermica in fornetto di grafite. La quantificazione è stata effettuata mediante curva di calibrazione, dopo aver constatato che la soluzione di contatto usata non introduce apprezzabili effetti matrice.

Le curve di rilascio relative ai materiali compositi realizzati a vari carichi di rame (0,5%, 1%, 2%, 5%), possono essere tutte interpolate secondo un modello cinetico di pseudo-primo ordine.

In Fig. 3 si mostra un tipico grafico di rilascio ottenuto per tipici film compositi CuNPs-TDoAC-PLA aventi un carico di NPs in peso pari a 0,5%. Nella Tab. 3 sono riassunti i valori numerici dei *plateau* di rilascio e delle costanti cinetiche per i compositi CuNPs-TDoAC-PLA. Si noti come la concentrazione di metallo in soluzione (espressa in parti per miliardo, ppb) cresca in funzione del tempo di contatto fra

#### **Bibliografia**

- [1] A.L. Brody et al., J.F.S., 2008, 73, 107.
- [2] M.T. Reetz, W. Helbig, J. Am. Chem. Soc., 1994, 116, 1401.
- [3] N. Cioffi et al., Chem. Mat., 2005, 1, 5255.
- [4] N. Cioffi et al., Appl. Phys. Lett., 2004, **85**, 2417.
- [5] N. Cioffi N. et al., J. Electroanal. Chem., 2000, 488, 42.

Iab. 3 - Concentrazioni di rilascio a piateau e valori delle costanti cinetiche relativi ai compositi CuNPs-TDoAC- PLA. Risultati riportati in termini di valori medi calcolati su tre replicati per ciascun <i>loading</i> di CuNPs					
%[Cu]	K/[h-1]	Plateau/[ppb]			
0,5%	7±3	45±2			
1%	6±2	127±15			
2%	3±1	200±70			
5%	4±2	235±10			

materiale e soluzione ed anche in funzione della percentuale in peso di nanoparticelle aggiunte alla formulazione del rivestimento. In

altri studi [8] si è già dimostrato per materiali analoghi che questo processo di rilascio è influenzato dalla struttura e composizione chimica scelta per le nanoparticelle. È interessante notare come sia estremamente facile modulare l'entità del rilascio, dato che questo risulta proporzionale al carico di Me-NPs disperse nel rivestimento.

#### Conclusioni

I vantaggi dei nanomateriali descritti in questo studio sono molteplici e derivano dalla combinazione delle CuNPs con il PLA. Infatti le NPs possono essere preparate attraverso procedure elettrochimiche semplici e di basso costo che non producono sottoprodotti da smaltire; i nanorivestimenti sono potenzialmente biodegradabili, pur essendo stabili per mesi nei confronti dello stoccaggio, senza mostrare apprezzabile riduzione della bioattività. Essi, se esposti a soluzioni acquose, rilasciano ioni metallici in maniera modulabile e controllata in modo da realizzare una concentrazione di specie metalliche che risulti tossica per gli organismi bersaglio, senza essere dannosa per gli esseri umani.

**Ringraziamenti:** Si ringrazia il Ministero dell'Università e della Ricerca per il sostegno economico per il progetto Agrobiopack DM 29040 e, per la collaborazione scientifica, i partner del progetto stesso: la Cartonpack Srl, il Centro Interdipartimentale BIOAGROMED dell'Università di Foggia, il CNR-IMIP - Istituto di Metodologie Inorganiche e dei Plasmi e il CNR-ISPA - Istituto di Scienze delle Produzioni Alimentari.

- [6] N. Cioffi et al., Electrochimica Acta, 2001, 46, 4205.
- [7] Handbook of X-Ray photoelectron spectroscopy Perkin Elmer corporation.
- [8] N. Cioffi *et al.*, Nanomaterials for metal controlled release and process for their production, European Patent Application number: EP 2123797A1, Date of publication: 25.11.2009.

#### Nanomaterials for Food Packaging

A new type of nanomaterial has been developed for food packaging applications. This composite film is supposed to act as active packaging that can preserve the food, without affecting its chemical quality and with negligible environmental impact, thus playing a dynamic role in food preservation. The nanocomposite, composed of copper nanoparticles embedded in polylactic acid, combines the antimicrobial properties of Cu/NPs with the biodegradability of the polymer matrix.