



دانشگاه آزاد

پردیس بین‌المللی ارس

گروه مهندسی علوم و صنایع غذایی

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد رشته مهندسی علوم و صنایع غذایی گرایش تکنولوژی مواد غذایی

عنوان:

تهیه و بررسی ویژگی بیونانو کامپوزیت های بر پایه نشاسته - اکسیدروی و نشاسته - زئولیت

استادان راهنما:

دکتر معصومه خاتمیان

دکتر بابک قنبرزاده

استاد مشاور:

دکتر جلال دهقان نیا

پژوهشگر:

## غلامرضا کاظمی اسلامیان

تقدیم بہ

انسان ہای فداکاری کہ محط محط زندگی شان بہ فکر سلامت و آئندہ فرزندانشان ہستند و دعای خیرشان سرچشمہ تمام موفقیت ہایم است

## پدر و مادر خودم و ہمسرم

بر دستان پر مہرشان بوسہ می زنم و امیدوارم سایہ وجودشان پابندہ باشد

تقدیم بہ تندیس ایثار و فداکاری، کسی کہ ہمیشہ در کنارم بودہ مایہ دلگرمی و آرامش روح و روان من بودہ است

## ہمسرم مہربان و فداکارم

از خدای خواہم در دنیا و آخرت ہمیشہ در کنار یکدیگر باشیم

تقدیم بہ شیرینی و امید زندگی ام

## فرزندم محمد ایلیا

تقدیم بہ

## خواهر و برادرم

که وجودشان مایه دلگرمی من بوده است

تقدیر و شکر

﴿ نبرده نخب کنج میسر نی شود مژد آن گرفت جان برادر که کار کرد ﴾

نام خداوند بخشنده و مهربان، خالق جهان و سکنش بایش، پروردگاری که کنجینه علم را با سختی توأم ساخت تا بچویندگان آن را با خود آشناند. حمد و سپاس خدای بزرگ را که هر چه بودم و هستم و خواهم بود از لطف اوست. شکر و سپاس از آن اوست که قدم به قدم مراد میسر زندگی بدایت کرده و لطف بی دریغش بهواره شائل عالم بوده است. ای قادر متعال تو را شکر می گویم که فرصتی عطا فرمودی تا مرحله ای دیگر را با موفقیت به پایان برسانم.

در اینجا دارد از استادان را به نام جناب آقای دکتر بیک قبرزاده کسی که صمیمانه و صادقانه مراد طی این مسیر بهر ایم کرد و سرکار خانم دکتر خاتمان که مثل یک خواهر دلسوز با تمام توان مرایاری نمود. بی شک انجام این پروژه جز با راهنمایی ها و حمایت های این دو استاد فرزانه امکان پذیر نبود. دستشان را می بوسم و برای همیشه مدیون و سپاسگزارشان خواهم بود. از دوست و استاد ارجمند جناب آقای دکتر دهقان نیا که بارها بهمانی های به موقع انجام این پایان نامه را تسهیل نمودند شکر و قدردانی می نمایم. از مقام محترم مدیریت گروه مهندسی صنایع غذایی جناب آقای دکتر پیغمبر دوست و سایر اساتید بزرگوار به خاطر بکارگیری و راهنمایی ایشان سپاسگزار می کنم. از جناب آقای دکتر انتظامی - پدر پللی مرایران - که انحاء داورای این پایان نامه را به عطا کردند و از حضور عالمانه و با اخلاق ایشان بهره مند شدم بی نهایت شکر می کنم. همچنین از زحمات سایر اساتید و دوستان گرامی از جمله جناب آقای دکتر عباسی مقام محترم ریاست گروه مهندسی پلی مردانگاه صنعتی همدان خاطر قبول زحمت انجام آزمون های مکانیکی و DSC، بخش آزمون های SEM و دانشگاه تربیت مدرس تهران، دانشکده فیزیک دانشگاه تبریز برای انجام آزمون های XRD و جناب آقای مهندس شیخ بیگورن آزمونگاه یونیکولتوری دانشگاه صنعتی همدان، جناب آقای مهندس الماسی و سرکار خانم مهندس پزشکی کمال شکر را دارم. از عمومی بسیار نازنینم آقای پروفور اسلامیان که در زندگی و در

عرضه علم و دانش الگوی من بود قدر دانی می کنم. مراتب سپاس و قدر دانی خودم را از سایر دوستانی که در اینجا نامی از آنها برده نشد، ابراز می دارم و از خداوند منان برای تمامی این عزیزان توفیق روز افزون مسئلت دارم.

غلامرضا کاظمی اسلامیان

۲۱ تیر ماه ۱۳۹۱

نام: غلامرضا

نام خانوادگی: کاظمی اسلامیان

عنوان پایان نامه: تهیه و بررسی ویژگی های بیونانوکامپوزیت برپایه نشاسته نانواکسیدروی و نشاسته ژئولیت
استاد راهنما: ۱- دکتر بابک قنبرزاده ۲- دکتر معصومه خاتمیان استاد مشاور: دکتر جلال دهقان نیا
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد رشته تحصیلی: علوم و صنایع غذایی گرایش: تکنولوژی مواد غذایی دانشگاه: تبریز دانشکده: کشاورزی تاریخ فارغ التحصیلی: ۱۳۹۱/۴/۲۱ تعداد صفحات: ۱۰۲
کلید واژه ها: نشاسته گندم، نانواکسیدروی، ژئولیت ناترولیت، بیونانوکامپوزیت، خواص فیزیکی
چکیده: آلودگی به وسیله پلاستیک های سنتزی، بخش عمده ای از آلودگی محیط زیست در کشورهای صنعتی و همچنین در کشورهای رو به رشد مانند ایران را تشکیل می دهد. در طی سال های اخیر نگرانی از آلودگی های محیط زیست توسط پلی مرهای سنتزی با منشاء نفتی که به آلودگی سفید مشهور شده است، پژوهشگران را به تحقیق بر روی امکان استفاده از جایگزین های مناسب زیست تخریب پذیر، واداشته است. بیوپلی مرهای زیست تخریب پذیر که از منابع قابل تجدید کشاورزی حاصل می شوند گزینه ای مناسب برای این امر به شمار می روند. نشاسته پس از سلولز، فراوانترین و در عین حال در دسترس ترین ماده بوده و به علت داشتن ماهیت پلی مری، قابلیت فیلم سازی خوبی دارد. تخریب کامل بیوپلی مری مثل نشاسته ۴۰ روز طول می کشد این درحالی است که حداقل ۲۰۰ سال طول می کشد تا پلی مر سنتزی با منشاء نفتی مثل پلی اتیلن در محیط طبیعی تجزیه گردد. نشاسته به دلیل دارا بودن برخی معایب نمی تواند به تنهایی فیلم مطلوبی تولید کند. خاصیت آبدوستی شدید نشاسته و نفوذپذیری بالا برای رطوبت و همچنین خواص مکانیکی ضعیف آن در مقایسه با پلی مرهای سنتزی، مهمترین معایب فیلم نشاسته می باشند که باعث محدود شدن استفاده از این بیوپلی مر در مواد بسته بندی می شود. راهکارهای مختلفی برای غلبه بر این محدودیت ها تا کنون پیشنهاد شده است. یکی از این روش ها، اصلاح شیمیایی پلی مر نشاسته است. با ایجاد اتصالات عرضی می توان فیلمی با مقاومت مکانیکی بالاتر و حساسیت کمتر نسبت به رطوبت تولید کرد. یک روش دیگر برای بهبود خواص فیلم نشاسته، اختلاط آن با مواد دیگر که اصطلاحاً پرکننده نامیده می شوند، است. یکی از مهمترین پیشرفت ها در این زمینه ورود فناوری نانو در این عرصه است. تولید نانوکامپوزیت های پلی مر - نانورس و نانواکسیدروی یکی از جدیدترین پیشرفت ها در تکنولوژی پلی مر به حساب می آید. افزودن مقادیر کمی نانو اکسید روی می تواند مقاومت مکانیکی بیوپلی مرها را افزایش دهد. در این پژوهش همچنین، برای اولین بار به منظور بهبود خواص فیلم های

نشاسته ای از زئولیت ناترولیت استفاده شده است. در مرحله اول تاثیر نانو اکسید روی بر روی خواص فیلم بیوکامپوزیت نشاسته نرم شده با گلیسرول مورد مطالعه قرار گرفت. بررسی ها نشان داد که با افزایش نانو اکسید روی به نشاسته نرم شده با گلیسرول، میزان حلالیت، میزان جذب رطوبت و نفوذ پذیری نسبت به بخار آب کاهش یافت و مقاومت مکانیکی فیلم ها نیز افزایش یافت. براساس نتایج، از لحاظ خواص نفوذ پذیری نسبت به بخار آب، حلالیت، جذب رطوبت و خواص حرارتی غلظت ۲ درصد و از نظر خواص مکانیکی غلظت ۵٪، در صد، بهترین غلظت nanoZnO تشخیص داده شد. در مرحله دوم تاثیر زئولیت ناترولیت بر روی خواص فیلم بیوکامپوزیت نشاسته نرم شده با گلیسرول مورد مطالعه قرار گرفت. بررسی ها نشان داد که به طور کلی با افزایش ناترولیت به نشاسته نرم شده با گلیسرول، میزان حلالیت، میزان جذب رطوبت و نفوذ پذیری نسبت به بخار آب کاهش یافت و مقاومت مکانیکی فیلم ها نیز افزایش یافت. طبق بررسی های بعمل آمده، در مورد جذب رطوبت، نفوذ پذیری نسبت به رطوبت و خواص مکانیکی غلظت ۱٪ و در مورد حلالیت و افزایش دمای ذوب و انتقال شیشه ای، غلظت ۵٪ مناسب ترین غلظت ناترولیت تشخیص داده شد.

بررسی ساختار فیلم ها با استفاده از آزمون SEM، XRD انجام گرفت؛ ضمن اثبات حضور نانو ذرات اکسید روی، نحوه پخش شدن نانو اکسید روی و ناترولیت در ماتریکس بیوپلی مر، مورد مطالعه قرار گرفت. فیلم های بیونانو کامپوزیت حاصل، بهبود قابل توجهی در ویژگی های بازدارندگی، خواص مکانیکی و خواص حرارتی نشان دادند.

## فهرست مطالب

صفحه

عنوان

۲

فصل اول: مقدمه و بررسی منابع

۲

۱: بسته بندی های زیست تخریب پذیر

۲	۱-۱: مقدمه
۳	۲-۱: پلی مرهای زیست تخریب پذیر
۳	۱-۲-۱: طبقه بندی بیوپلی مرهای مورد استفاده در تولید بسته بندی های زیستی
۴	۲-۲-۱: روش های استفاده از بیوپلی مرها در بسته بندی
۵	۳-۲-۱: روش های تولید بسته بندی های زیستی
۶	۴-۲-۱: پوشش ها، فیلم ها و ورقه های زیست تخریب پذیر
۷	۳-۱: خواص کاربردی فیلم های خوراکی
۷	۱-۳-۱: ویژگی های مکانیکی
۹	۱-۳-۱-۱: ویژگی های بازدارندگی در برابر گازها و بخارها
۱۰	۳-۳-۱: ویژگی های حرارتی
۱۱	۴-۳-۱: خواص ارگانولپتیکی (حسی)
۱۲	۴-۱: کاربرد فیلم ها و پوشش های بیوپلی مری
۱۳	۵-۱: مواد بسته بندی بر پایه نشاسته
۱۳	۱-۵-۱: مقدمه
۱۴	۲-۵-۱: ترکیب و ساختار نشاسته
۱۷	۳-۵-۱: کاربرد نشاسته در تولید زیست پلاستیک ها
۱۹	۴-۵-۱: تولید فیلم نشاسته
۲۲	۵-۵-۱: معایب و محدودیت های نشاسته در تولید مواد بسته بندی

۲۳	۱-۵-۶: روش‌های بهبود خواص فیلم‌های نشاسته‌ای
۲۳	۱-۶-۵-۱: اصلاح نشاسته
۲۴	۱-۶-۵-۲: اختلاط نشاسته با پلیمرهای سنتزی
۲۴	۱-۶-۵-۳: اختلاط نشاسته با سایر بیوپلی‌مرها (تولید فیلم بیوکامپوزیت)
۲۸	۱-۶-۵-۴: استفاده از نانومواد (تولید فیلم نانوکامپوزیت)
۲۹	۱-۶-۵-۴-۱: استفاده از سیلیکات‌های لایه‌ای (نانورس)
۳۴	۱-۶-۵-۴-۲: استفاده از نانو اکسید روی (nanoZnO)
۳۶	۱-۶-۵-۴-۳: استفاده از زئولیت (زئولیت ناترولیت)
۳۸	۱-۶: اهمیت و هدف از پژوهش
۴۰	فصل دوم: مواد و روش‌ها
۴۰	۱-۲: مواد مورد استفاده
۴۰	۱-۲-۱: نشاسته گندم
۴۰	۱-۲-۲: نانو اکسید روی (ZnO)
۴۱	۱-۲-۳: زئولیت ناترولیت
۴۱	۱-۲-۴: سایر ترکیبات
۴۲	۲-۲: روش تهیه فیلم
۴۲	۱-۲-۲: روش تهیه فیلم خالص نشاسته با (نرم‌کننده) گلیسرول



- ۴۲ ۲-۲-۲ روش تهیه فیلم نانو بیوکامپوزیت نشاسته / نانوآکسید روی
- ۴۴ ۳-۲-۲ روش تهیه فیلم بیوکامپوزیت نشاسته / ژئولیت ناترولیت
- ۴۶ ۴-۲-۲ روش های اندازه گیری خواص فیلم ها
- ۴۶ ۱-۴-۲-۲ اندازه گیری میزان جذب رطوبت
- ۴۷ ۲-۴-۲-۲ اندازه گیری میزان حلالیت در آب
- ۴۷ ۳-۴-۲-۲ اندازه گیری نفوذپذیری بسبت به بخار آب (WVP)
- ۴۹ ۴-۴-۲-۲ اندازه گیری زاویه تماس
- ۵۰ ۵-۴-۲-۲ اندازه گیری خواص مکانیکی
- ۵۱ ۶-۴-۲-۲ اندازه گیری خواص حرارتی
- ۵۲ ۷-۴-۲-۲ آزمون پراش اشعه X (XRD)
- ۵۴ ۸-۴-۲-۲ اندازه گیری رطوبت فیلم ها
- ۵۴ ۹-۴-۲-۲ اندازه گیری ضخامت فیلم ها
- ۵۴ ۱۰-۴-۲-۲ آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
- ۵۸ ۱۱-۴-۲-۲ تحلیل آماری

۶۰	فصل سوم: نتایج و بحث
	۳-۱- بررسی تاثیر نانو اکسید روی بر ویژگی های بیوفیلم نشاسته (با تهیه بیونانو کامپوزیت
۶۰	نشاسته/گلیسرول/نانو اکسید روی)
۶۰	۳-۱-۱ میزان جذب رطوبت
۶۱	۳-۱-۲ نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP)
۶۳	۳-۱-۳ حلالیت در آب
۶۴	۳-۱-۴ آزمون زاویه تماس
۶۵	۳-۱-۵ خواص حرارتی
۶۹	۳-۱-۶ ویژگی های مکانیکی
۷۳	۳-۱-۷ آزمون پراش اشعه X (XRD)
۷۵	۳-۱-۸ میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
	۳-۲- بررسی تاثیر ژئولیت (ناترولیت) بر ویژگی های بیوفیلم نشاسته (با تهیه بیونانو کامپوزیت
۷۷	نشاسته/گلیسرول/ناترولیت)
۷۷	۳-۲-۱ میزان جذب رطوبت

۷۹	۲-۲-۳ نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP)
۸۰	۳-۲-۳ حلالیت در آب
۸۱	۴-۲-۳ آزمون زاویه تماس
۸۲	۵-۲-۳ خواص حرارتی
۸۴	۶-۲-۳ ویژگی های مکانیکی
۸۸	۷-۲-۳ آزمون پراش اشعه X (XRD)
۸۹	۸-۲-۳ میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

## فهرست شکل ها

شماره و عنوان شکل	صفحه
شکل ۱-۱: طبقه بندی بیوپلیمرها بر اساس منشأ	۴
شکل ۲-۱: نمایش فرایندهای خشک و مرطوب برای تولید انواع زیست بسته بندی ها از بیوپلیمرها	۵
شکل ۳-۱: روابط بین حالت های شیشه ای، لاستیکی، کریستالی و ذوب شده یک پلیمر	۱۱
شکل ۴-۱: چرخه تولید مواد بسته بندی از پلی ساکاریدها و برگشت آنها به طبیعت	۱۳

- شکل ۱-۵: ساختار شیمیایی و نوع پیوندها در مولکول آمیلوز و آمیلوپکتین ۱۴
- شکل ۱-۶: ساختمان ماکرومولکول های آمیلوز و آمیلوپکتین ۱۵
- شکل ۱-۷: طرح شماتیک ساختار گرانول نشاسته، نمایش قسمت های آمورف و نیمه کریستالی در گرانول (الف)، ساختار داخلی قسمت نیمه کریستالی (ب) و تطابق آن با قسمت های خطی و انشعابی آمیلوپکتین (ج) ۱۶
- شکل ۱-۸: فرایند ژلاتینه شدن نشاسته: (۱) گرانول طبیعی نشاسته متشکل از آمیلوز (خطی) و آمیلوپکتین (انشعابی)، (۲) کاهش حالت کریستالی، گسستن هلیکس ها و تورم برگشت پذیر گرانول ها در اثر افزودن آب، (۳) تورم برگشت ناپذیر و خروج آمیلوز از گرانول ها در اثر افزایش میزان آب و حرارت دادن، (۴) تخریب کامل گرانول ها و محصور شدن رشته های آمیلوپکتین در بین زنجیرهای آمیلوز در اثر افزایش بیشتر دما ۲۱
- شکل ۱-۹: ساختار شیمیایی کربوکسی متیل سلولز ۲۷
- شکل ۱-۱۰: طرح شماتیک تأثیر سیلیکات های لایه ای بر روی خواص بازدارندگی پلیمرها ۲۹
- شکل ۱-۱۱: انواع حالت های اختلاط پلیمر و نانورس در تولید نانوکامپوزیت ها ۳۱
- شکل ۱-۱۲: ساختار ژئولیت طبیعی (ناترولیت) ۳۸
- شکل ۲-۱: پودر نانو اکسید روی ۴۰
- شکل ۲-۲: ژئولیت ناترولیت بدست آمده از معدن ۴۱
- شکل ۲-۳: دستگاه اولتراسوند مورد استفاده برای تیمار نانو اکسید روی و ژئولیت ۴۳
- شکل ۲-۴: فیلم پیوسته و شفاف نانوبیوکامپوزیت نشاسته - اکسید روی ۴۳
- شکل ۲-۵: فیلم پیوسته و شفاف بیوکامپوزیت نشاسته - ژئولیت ناترولیت ۴۶
- شکل ۲-۶: ویال ها و دسیکاتور مورد استفاده برای اندازه گیری نفوذپذیری فیلم ها نسبت به بخار آب ۴۹
- شکل ۲-۷: نمودار شمایی رگرسیون خطی افزایش جرم نسبت به زمان و محاسبه شیب برای اندازه گیری WVP ۴۹

صفحه

شماره و عنوان شکل

- شکل ۲-۸: روش تعیین زاویه تماس با استفاده از روش قطره چسبیده ۵۰
- شکل ۲-۹: دستگاه Zwick/Roell مورد استفاده جهت اندازه گیری خواص مکانیکی ۵۱
- شکل ۲-۱۰: دستگاه DSC مورد استفاده جهت تعیین دمای انتقال شیشه ای و دمای ذوب ۵۲
- شکل ۲-۱۱: دستگاه پراش اشعه X مدل Bruker D8 Advance ۵۳

- شکل ۲-۱۲: تصویر میکروسکوپ الکترونی ۵۷
- شکل ۲-۱۳: تصویر دستگاه لایه نشانی طلا ۵۸
- شکل ۳-۱: تاثیر میزان نانو اکسیدروی بر روی میزان جذب رطوبت بیونانو کامپوزیت GPS/NanoZnO ۶۱
- شکل ۳-۲: تاثیر میزان نانو اکسیدروی بر نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP) بیونانو کامپوزیت ۶۲
- GPS/NanoZnO
- شکل ۳-۳: تاثیر میزان نانو اکسیدروی بر حلالیت در آب بیونانو کامپوزیت GPS/NanoZnO ۶۴
- شکل ۳-۴: ترموگرام های DSC فیلم خالص نشاسته (GPS)، فیلم نشاسته حاوی ۰/۵، ۱ و ۲ درصد ۶۷
- نانو اکسیدروی
- شکل ۳-۵: منحنی های تنش به کرنش فیلم های بیونانو کامپوزیت حاوی درصدهای مختلف نانو اکسید روی ۷۰
- شکل ۳-۶: تاثیر میزان نانو اکسیدروی در مقاومت به کشش نهائی (UTS) و کرنش تا نقطه شکست (STB) فیلم ۷۱
- نانو بیوکامپوزیت نشاسته / nanoZnO
- شکل ۳-۷: الگوهای XRD نانو بیوکامپوزیت حاوی ۰/۵، ۱ و ۲ درصد nanoZnO ۷۳
- شکل ۳-۸: الگوی XRD نانو اکسید روی ۷۳
- شکل ۳-۹: تصویر SEM از سطح فیلم بیونانو کامپوزیت GPS/nanoZnO با بزرگنمایی (a)  $10^3 \times 15$ ، ۷۶
- (b)  $10^3 \times 30$ ، (c)  $10^3 \times 60$  و (d) تصویر SEM از سطح نشاسته ۷۶
- شکل ۳-۱۰: تصویر TEM نانو ZnO ۷۶
- شکل ۳-۱۱: تاثیر میزان ژئولیت بر روی میزان جذب رطوبت بیونانو کامپوزیت GPS/Natrolite ۷۸
- شکل ۳-۱۲: تاثیر میزان ژئولیت (ناترولیت) بر نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP) بیونانو کامپوزیت ۷۹
- GPS/Natrolite
- شکل ۳-۱۳: تاثیر میزان نانو اکسیدروی بر حلالیت در آب بیونانو کامپوزیت GPS/Natrolite ۸۰
- شکل ۳-۱۴: منحنی های DSC فیلم های بیونانو کامپوزیت حاوی ناترولیت ۸۲
- شکل ۳-۱۵: منحنی های تنش به کرنش فیلم های بیوکامپوزیت حاوی درصدهای مختلف ژئولیت (ناترولیت) ۸۵
- شکل ۳-۱۶: تاثیر میزان ژئولیت (ناترولیت) در مقاومت به کشش نهائی (UTS) و کرنش تا نقطه شکست ۸۶
- (STB) فیلم بیوکامپوزیت نشاسته / ناترولیت
- شکل ۳-۱۷: الگوهای XRD نانو بیوکامپوزیت حاوی ۱، ۳ و ۵ درصد ناترولیت ۸۷

شکل ۳-۱۸: الگوی XRD زئولیت ناترولیت

۸۸

شکل ۳-۱۹: تصویر SEM از سطح فیلم بیونانو کامپوزیت GPS/Natrolite با بزرگنمایی (a)  $30 \times 10^3$ ، (b)  $60 \times 10^3$

۸۹

# فصل اول

## مقدمه و بررسی منابع

## ۱-۱ بسته بندی های زیست تخریب پذیر

(انواع، روش های تولید و ویژگی ها)

## ۱-۱-۱ مقدمه

آلودگی به وسیله پلاستیک های سنتزی، بخش عمده ای از آلودگی محیط زیست در کشورهای صنعتی و همچنین در کشورهای رو به رشد مانند ایران را تشکیل می دهد. نگرانی از آلودگی های محیط زیست توسط پلیمرهای سنتزی با منشا نفتی، که به آلودگی سفید<sup>۱</sup> مشهور شده است، پژوهشگران را به تحقیق بر روی امکان استفاده از پلیمرهای طبیعی زیست تخریب پذیر در تولید مواد بسته بندی واداشته است. تخریب کامل بیوپلی مری مثل نشاسته ۴۰ روز طول می کشد و تخریب کامل فیلم ترکیبی حداقل به دو تا سه سال زمان نیاز دارد و این در حالی است که حداقل ۲۰۰ سال طول می کشد که پلی مر سنتزی با منشا نفتی مثل پلی اتیلن در محیط طبیعی تجزیه گردد. بدین علت استفاده از بیوپلیمرهای زیست تخریب پذیر<sup>۲</sup> (زیست فروپاشنده) برای بسته بندی یا پوشش دادن مواد غذایی، سالیان طولانی است که مورد توجه محققین بوده است.

تولید و کاربرد بیوپلیمرها در صنایع بسته بندی می تواند مزایای زیر را داشته باشد [۱،۲]:

- چون بخش عمده ای از این بیوپلیمرها منشأ کشاورزی داشته و معمولاً از محصولات گیاهی و حیوانی به دست می آیند، می توان با تولید و استخراج آنها، ارزش افزوده محصولات کشاورزی را بالا برد.
- این بیوپلیمرها از منابع تجدیدپذیر<sup>۳</sup> به دست می آیند (برخلاف پلی مرهای سنتزی که بیشتر منشأ نفتی دارند) بنابراین تولید آنها می تواند موجب حفظ منابع تجدیدناپذیر برای نسل های آینده گردد.
- بیوپلیمرهای حاصل از فرآورده های کشاورزی قابلیت برگشت به طبیعت را دارند و توسط میکروارگانیسم ها در طی فرایند کمپوست<sup>۴</sup> به محصولات طبیعی مانند دی اکسید کربن، آب، متان و توده زیستی (بیومس)<sup>۵</sup> تبدیل می شوند. بنابراین این بیوپلیمرها زیست فروپاشنده بوده و موجب آلودگی محیط زیست نمی گردند.

<sup>۱</sup>- White pollution

<sup>۲</sup>. Biodegradable biopolymer

<sup>۳</sup>. Renewable source

<sup>۴</sup>. Compost



### ۲-۱-۱ پلی مرهای زیست تخریب پذیر

اغلب پلیمرهای سنتزی با منشا نفتی مانند پلی الفین‌ها، پلی وینیل‌ها، نایلون‌ها، پلی استایرن‌ها و غیره به تخریب بیولوژیکی مقاوم می‌باشند و ترکیبات کربنی آنها توسط آنزیم‌های میکروارگانیسم‌ها شکسته نمی‌شوند. آنگریز بودن و سطح کم پلیمرها در مقایسه با وزن مولکولی بالای آنها، موجب مقاومت پلیمرهای سنتزی به حمله توسط آنزیم‌های میکروارگانیسم‌ها می‌گردد. پلیمرهای زیست تخریب‌پذیر، برخلاف دیگر پلیمرها تجزیه پذیر در محیط هستند. به طور کلی پلی مرهایی که پس از فرایند تجزیه توسط میکروارگانیسم‌ها کاملاً به محصولات طبیعی مانند آب، دی اکسید کربن و توده زیستی (باکتری‌ها یا قارچ‌ها) و یا آنزیم‌ها تبدیل می‌شوند زیست تخریب‌پذیر نامیده می‌شوند. زیست تخریب پذیری پلی مرها در طی دو مرحله رخ می‌دهد:

- دپلی مریزه شدن که در آن زنجیرهای بلند توسط هیدرولیز و یا اکسیداسیون شکسته شده و الیگومر بدست می‌آید.

- معدنی شدن که در داخل سلول اتفاق می‌افتد و الیگومرها تبدیل به توده زیستی، مواد معدنی، نمک‌ها، آب و گازهایی مثل دی اکسید کربن و متان می‌شوند [۳].

پلی مرهای زیست تخریب پذیر را می‌توان به دو دسته سنتزی و طبیعی تقسیم بندی کرد. انواع سنتزی که از مشتقات نفتی تولید می‌شوند بیشتر شامل پلی استرها مانند پلی هیدروکسی بوتیرات و پلی کاپرولاکتون‌ها هستند. انواع طبیعی یا بیوپلی مرها که منشا زیستی دارند.

### ۱-۲-۱-۱ طبقه‌بندی بیوپلی مرهای مورد استفاده در تولید بسته‌بندی‌های زیستی

بیوپلی مرهای مورد استفاده در بسته‌بندی را می‌توان بر اساس ساختار شیمیایی به چهار دسته پروتئین‌ها، پلی ساکاریدها، لیپیدها و پلی استرها تقسیم کرد [۱، ۲]:

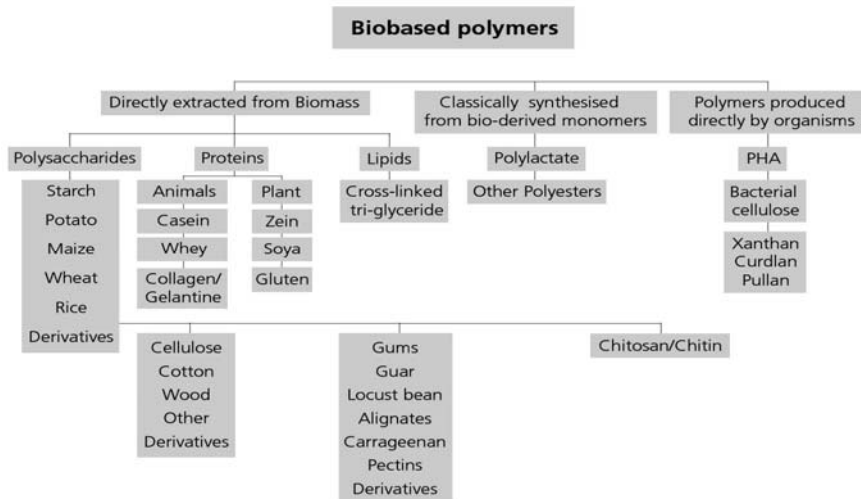
تنوع دو دسته پروتئینی و کربوهیدراتی بیشتر از لیپیدها و پلی استرهاست. بر اساس منشاء و روش تولید، می توان بیوپلی مرها را به سه دسته زیر تقسیم کرد [۴]:

۱. آنهایی که مستقیماً از بیومس استخراج و یا جدا می شوند مانند نشاسته و سلولز و پروتئین های کازئین و گلو تن.

۲. بیوپلی مرهایی که توسط روش های شیمیایی از مونومرهای زیستی سنتز می شوند. بهترین مثال برای این دسته، پلی لاکتیک اسید می باشد که از پلی مریزاسیون مونومر اسید لاکتیک به دست می آید.

۳. بیوپلی مرهایی که توسط میکروارگانیسم های طبیعی یا اصلاح ژنتیکی شده به وجود می آیند. تا به امروز مهمترین بیوپلی مرهای مربوط به این دسته، پلی هیدروکسی آلکونوات ها هستند.

در شکل ۱-۱ به صورت شماتیک انواع بیوپلی مرهای قرار گرفته در سه دسته فوق نمایش داده شده اند.



شکل ۱-۱: طبقه بندی بیوپلی مرها بر اساس منشأ [۴]

### ۱-۲-۲-۱ روش های استفاده از بیوپلی مرها در بسته بندی

بیوپلی مرها به دو صورت زیر در تولید بسته بندی های زیستی<sup>۷</sup> بکار می روند [۱]:

۱- ترکیب بیوپلی مر با پلی مر سنتزی

<sup>۱</sup>. Polyhydroxy alkonoates

<sup>۲</sup>. Biopackaging

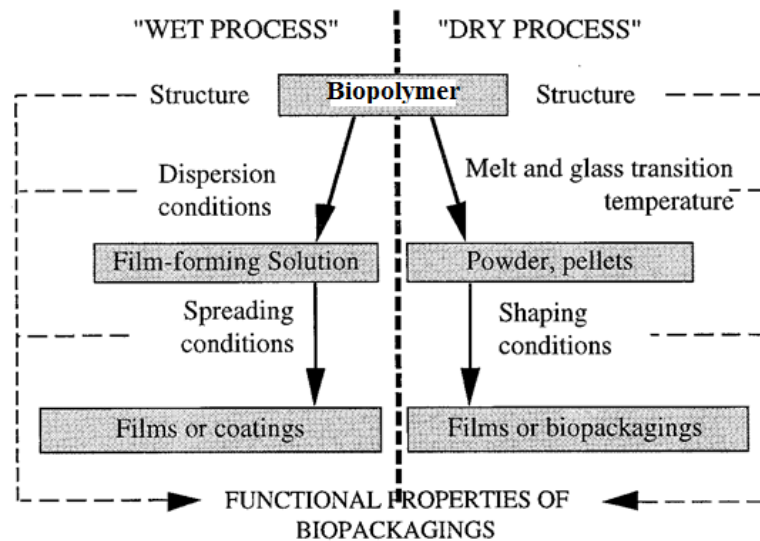
## ۲- استفاده مستقیم از بیوپلی مرها برای تولید بسته‌بندی‌های زیستی

بسته‌بندی‌های زیستی حاصل از بیوپلی مرهای خالص دارای زیست تخریب پذیری بالاتری نسبت به فیلم‌های ترکیبی می‌باشند. ولی کیفیت مکانیکی و نفوذپذیری آنها پایین تر است [۱، ۴].

اگر خواص بیوپلی مرها با آن چیزی که مورد نیاز است مطابقت نداشته باشد یا اگر بیوپلی مرها، ماهیت ترموپلاستیک نداشته باشند باید اصلاحات معینی روی آنها صورت گیرد. معمولاً یک بیوپلی مر بعد از اصلاح نیز نمی‌تواند به تنهایی خواص بسیار ویژه مورد نیاز، مانند نفوذپذیری بسیار پایین نسبت به گازها و مقاومت بالا نسبت به آب را برآورده کند. بنابراین برای تولید مواد بسته‌بندی مناسب، مجبور به استفاده از چندین نوع پلی مر در ترکیب، لامینه کردن با لایه‌های مختلف و اکستروود کردن مواد مختلف می‌باشیم.

### ۱-۲-۳ روش‌های تولید بسته‌بندی‌های زیستی

برای تولید بسته‌بندی‌های زیستی معمولاً از دو روش کلی خشک و مرطوب استفاده می‌شود [۱] (شکل ۱-۲). روش خشک بیشتر برای تولید بسته‌بندی‌های نیمه سخت مانند سینی‌ها، فنجان‌ها و غیره استفاده می‌شود. ولی گاهی برای تولید برخی از انواع فیلم‌ها مانند فیلم‌های زئینی و نشاسته‌ای نیز بکار می‌رود. روش خشک به روش ترموپلاستیک مشهور است و در آن از حرارت دهی و قالب گیری و یا اکستروژن برای تولید مواد بسته‌بندی استفاده می‌شود. روش مرطوب (یا روش حلال) بیشتر برای تولید پوشش‌ها، فیلم‌ها و ورقه‌ها که می‌توانند خوراکی باشند مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این روش بیوپلیمر را در حلال مناسبی پخش و محلول می‌کنند سپس حلال را از آن جدا می‌کنند. جداسازی حلال توسط روش‌هایی مانند تبخیر حلال، رسوب دادن فاز جامد توسط تغییر pH، تغییر قطبیت حلال یا افزودن الکترولیت‌ها صورت می‌گیرد.



شکل ۱-۲: نمایش فرایندهای خشک و مرطوب برای تولید انواع زیست بسته‌بندی‌ها از بیوپلیمرها [۱].

#### ۱-۱-۲-۴ پوشش‌ها، فیلم‌ها<sup>۱</sup> و ورقه‌های خوراکی<sup>۲</sup>

سالیان طولانی است که پوشش‌های خوراکی برای نگهداری بهتر محصولات غذایی و افزایش جذابیت ظاهری آنها استفاده می‌شوند. استفاده از فیلم‌های خوراکی در بسته‌بندی مواد غذایی اولین بار در سال ۱۸۹۵ توسط Maris و Parker انجام گرفت. آنها از فیلم‌های ژلاتینی برای نگهداری گوشت استفاده کردند. از سال ۱۹۳۰ استفاده از موم‌های پارافینه مذاب برای پوشش دادن مرکبات تجاری شد [۵]. در اواخر دهه ۱۹۵۰ امولسیون‌های روغن در آب موم کارنوبا جهت پوشش دادن میوه‌ها و سبزی‌ها بکار رفت. در حال حاضر تحقیقات گسترده‌ای برای استفاده از فیلم‌ها و پوشش‌های خوراکی در صنایع غذایی و دارویی در حال انجام است که موجب بهبود کیفیت و افزایش کاربردهای آنها می‌شود. فیلم‌ها می‌توانند به شکل لفاف، کپسول، پاچ و کیسه تولید شوند که این محصولات با ضخامت زیاد قالب‌گیری می‌شوند.

<sup>1</sup>. Edible coating

<sup>2</sup>. Edible film

<sup>3</sup>. Edible Sheet